



**FARKLI YÖNTEMLERLE KAPLANMIŞ
SÜPERHİDROFOBİK VE SÜPEROLEOFOBİK
CP-Ti MALZEMENİN ELEKTROKİMYASAL,
OPTİK, *IN VITRO* VE *IN VIVO*
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Mevra ASLAN

Doktora Tezi

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

2017

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

FARKLI YÖNTEMLERLE KAPLANMIŞ SÜPERHİDROFOBİK VE
SÜPEROLEOFOBİK CP-Ti MALZEMENİN
ELEKTROKİMYASAL, OPTİK, *IN VITRO* VE *IN VIVO*
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Mevra ASLAN

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

ERZURUM
2017

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**FARKLI YÖNTEMLERLE KAPLANMIŞ SÜPERHİDROFOBİK VE
SÜPEROLEOFOBİK CP-Tİ MALZEMENİN ELEKTROKİMYASAL, OPTİK,
IN VITRO VE IN VIVO ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Prof. Dr. Ayhan ÇELİK danışmanlığında, Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM ortak danışmanlığında, Mevra ASLAN tarafından hazırlanan bu çalışma 25/05/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Makine Mühendisliği Anabilim Dalı - Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ayhan ÇELİK

Üye : Prof. Dr. Bünyamin AKSAKAL

Üye : Prof. Dr. İrfan KAYMAZ

Üye : Prof. Dr. Mehmet KARAKAN

Üye : Doç. Dr. Ali Fatih YETİM

Üye : Yrd. Doç. Dr. Zafer EKİNCİ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM

İmza :

İmza :

İmza :

İmza :

İmza :

İmza :

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 22.06.2017 tarih ve 25/57 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP, projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: FEN-A-090614-0085

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan alıntılar, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

FARKLI YÖNTEMLERLE KAPLANMIŞ SÜPERHİDROFOBİK VE SÜPEROLEOFOBİK CP-Ti MALZEMENİN ELEKTROKİMYASAL, OPTİK, *IN VITRO* VE *IN VIVO* ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Mevra ASLAN

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Konstrüksiyon ve İmalat Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
Ortak Danışman: Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM

Günlük hayatta birçok alanda önemli rol oynayan ıslanabilirlik, implant malzemesinin biyoyumluluğu konusunda şart olan önemli kriterler arasındadır. Bu amaçla biyomalzeme olarak kullanılan CP-Ti ve borosilikat cam numune üzerine süperhidrofobik ve süperoleofobik kaplamalar UV ışınları yardımıyla sertleştirme ve sol-jel yöntemleri kullanılarak üretilmiştir. Yüzeyde elde edilen filmlerin yapısal analizleri, SEM görüntülerinin incelenmesi, EDS analizi ve XRD analizi ile yapılmıştır. Kaplamaların mekanik özellikleri mikro sertlik cihazıyla, yüzey pürüzlülüğü ise 3D profilometre ile karakterize edilmiştir. Kaplama işleminden sonra elektrokimyasal özelliklerin belirlenmesi için açık devre potansiyeli (OCP), potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deneyleri yapılmıştır. İşlemsiz ve kaplanmış numunelerin *in vitro* sitotoksitesite testi olarak MTT ve LDH salınımı testleri yapıp, biyoyumluluk özellikleri değerlendirilmiştir. Ayrıca, işlemsiz ve süperhidrofobik numunelerin *in vivo* ortamda implant-doku etkisini incelemek için Sprague-Dawley ratlarda musculus biceps femoris kasına implantasyon işlemi gerçekleştirilip, numuneler çıkarıldıktan sonra implanta temas eden dokularda nötrofil lökosit, fibroblast varlığı ve fibröz kapsül oluşumu ile ilgili istatistiksel analiz, histopatolojik incelemeler ve immunohistokimyasal incelemeler gerçekleştirilmiştir. Kaplama sonrası elde edilen süperhidrofobik ve süperoleofobik özellikteki filmlerin kendi kendini temizleme özelliğine, anti-bakteriyel ve anti-korozyon özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Elde edilen yüzeylerin *in vitro* sitotoksitesite testi sonucunda, 24 saat sonra en iyi biyoyumluluğa sahip malzemenin TiO₂ kaplı metal numune olduğu belirlenmiştir. *In vivo* özellikleri belirlemek amacıyla yapılan patolojik incelemeler sonucunda, işlemsiz cam grubunda şiddetli bir şekilde nötrofil lökosit infiltrasyonu görülürken diğer gruplarda orta düzeyde, TiO₂-kaplı Ti grubunda ise en hafif düzeyde olduğu tespit edilmiştir. İmmunohistokimyasal incelemeler sonucunda ise, kollajen tip I ve kollajen tip III'ün varlığı en fazla TiO₂-kaplı Ti grubunda olduğu belirlenmiştir.

2017, 185 sayfa

Anahtar kelimeler: Süperhidrofobik Kaplama, Sol-jel Tekniği, UV Işınlarıyla Sertleştirme, Biyoyumluluk

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATION OF THE ELECTROCHEMICAL, OPTICAL, *IN VITRO* AND *IN VIVO* PROPERTIES OF SUPERHYDROPHOBIC AND SUPEROLEOPHOBIC CP-Ti MATERIAL COATED WITH DIFFERENT METHODS

Mevra ASLAN

Atatürk University
Institute of Science and Technology
Department of Mechanical Engineering
Department of Construction and Manufacturing

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ÇELİK
Co-Supervisor: Asistant Prof. Dr. Tuba YETİM

Wettability, plays an important role in many areas of daily life. It is an important property for the biocompatibility of implant materials. For this purpose, superhydrophobic and superoleophobic coatings on CP-Ti and borosilicate glass samples used as biomaterials were produced using UV curing and sol-gel methods. Structural analysis of the obtained films on the surface were determined by SEM images, EDS analysis and XRD analysis. The mechanical properties of the coatings were characterized by a micro hardness device and the surface roughness was characterized by a 3D profilometer. After the coating, open circuit potential (OCP), potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) experiments were performed to determine the electrochemical properties. The biocompatibility properties were evaluated by *in vitro* cytotoxicity tests with MTT and LDH releasing tests. Furthermore, the effect of the implant-tissue on the *in vivo* environment of untreated and superhydrophobic samples were investigated. For this purpose, implantation process was performed to musculus biceps femoris at Sprague-Dawley rats. After removal of the specimens the statistical analysis, histopathological examinations and immunohistochemical examinations related to the formation of neutrophil leukocyte, fibroblast present and fibrous capsule formation in implanted contact tissues were performed. The self-cleaning properties, anti-bacterial and anti-corrosion properties were obtained from the superhydrophobic and superoleophobic coated films. After 24 hours of the *in vitro* cytotoxicity test, it was determined that the TiO₂-coated metal sample had the best biocompatibility property. As a result of pathological examinations for *in vivo* characteristics, neutrophil leukocyte infiltration is severe in the untreated glass samples, it was found to be moderate in the other samples and the lowest in the TiO₂-coated Ti samples. Immunohistochemical studies showed that, collagen type I and collagen type III are most present in the TiO₂-coated Ti samples.

2017, 185 pages

Keywords: Superhydrophobic Coating, Sol-Gel Technique, UV Light Curable, Biocompatibility

TEŞEKKÜR

Bu tezin her aşamasında değerli vakitlerini, tecrübelerini, bilgi ve birikimlerini hiçbir zaman benden esirgemeyen değerli tez danışmanım ve hocam Sayın Prof. Dr. Ayhan ÇELİK'e sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Akademik kariyerime yön vererek bu tezin oluşmasını sağlayan, bana her konuda yol gösteren, hoşgörüsünü ve anlayışını hiçbir zaman eksiltmeyen değerli ortak tez danışmanım ve ablam Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba YETİM'e ve değerli hocam ve ağabeyim Sayın Doç. Dr. A. Fatih YETİM başta olmak üzere, oluşturdukları bilimsel çalışma ortamı ve bana vermiş oldukları destekler dolayısı ile; bu tezin önemli kısımlarından birini oluşturan cerrahi deneyler ve patolojik incelemelerde sabırla yardımcı olan ve kıymetli vakitlerini esirgemeyen Atatürk Üniversitesi Veteriner Fakültesinden değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ÖZKARACA'ya ve değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Elif Doğan'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yardımlarından ve desteğinden dolayı değerli hocam Sayın Doç. Dr. Fatih YILDIZ'a, Sayın Prof. Dr. Hasan TÜRKEZ'e, Sayın Yrd. Doç. Dr. Özgü BAYRAK'a, değerli arkadaşım Sayın Yrd. Doç. Dr. Halim KOVACI'ya, Sayın Yrd. Doç. Dr. Hojjat GHAHRAMANZADEH ASL'ye, Sayın Yrd. Doç. Dr. Özlem BARAN'a, her an yardımına koşan değerli arkadaşım ve kardeşim Sayın Arş. Gör. Onur ÇOMAKLI'ya, Sayın Arş. Gör. Burak BOZKURT'a, Sayın Arş. Gör. Burak HÜLAGÜ'ye, canım kardeşim Sayın Arş. Gör. Alperen BULUT'a, Sayın Arş. Gör. Okan KATİPOĞLU'na, Arş. Gör. Selim ÇOMAKLI'ya, XRD ve SEM analizlerinde bana her zaman yardımcı olan değerli arkadaşım Sayın Uzman Mustafa YAZICI'ya, Sayın Arş. Gör. Taha ACAR'a, Sayın Arş. Gör. Uğur ERSÖZ'e, Sayın Arş. Gör. Sıtkıcan OKUR'a, Sayın Arş. Gör. Filiz KARABUDAK'a, Sayın Öğr. Gör. Çiğdem ALBAYRAK'a, Sayın Arş. Gör. İlyas HACISALİHOĞLU'na, Sayın Arş. Gör. Fatih ŞANSVEREN'e, Sayın Özlem ÖZDEMİR'e, Sayın Dr. Filiz KARABUDAK'a, Sayın Öğr. Gör. Yakup UZUN'a ve ismini sayamadığım bütün hocalarım ve arkadaşlarıma içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca beni her zaman destekleyen, zor anlarımda yanımda olan ve her zaman yardımına koşan, bu günlere gelmemi sağlayan canım annem Figen ASLAN'a ve canım babam Bünyamin ASLAN'a, sevgili kardeşlerim Kübra Nur ASLAN'a ve Z. Sude ASLAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Mevra ASLAN

Mayıs, 2017



İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	17
2.1. Hidrofobik, Oleofobik, Süperhidrofobik ve Süperoleofobik yüzeyler.....	17
2.1.1. Temas açısı	18
2.1.2. Yüzey enerjisi.....	20
2.1.3. Yüzey pürüzlülüğü	22
2.1.4. Temas açısı karmaşası (histerisiz).....	23
2.1.5. Temas açısı ölçüm yöntemleri.....	24
2.1.5.a. Sessile drop (durağan damla) yontemi	25
2.1.6. Damla şekli analizi (Drop shape analysis)	27
2.1.6.a. Damla şekli ve hacmi için denklemler:	28
2.1.7. Süperhidrofobik yüzeylerde ıslatma teorileri	30
2.1.7.a. Wenzel teorisi	30
2.1.7.b. Cassie-Baxter teorisi.....	31
2.1.8. Doğal süperhidrofobik yüzeyler	33
2.1.9. Süperhidrofobik ve Süperoleofobik yüzey ve kaplamaların uygulama alanları.....	42
2.2. UV Işınları Yardımıyla Sertleştirilerek Kaplama Yöntemi.....	45
2.2.1. UV ışınları	45
2.2.2. UV-Işınlarıyla Sertleştirilerek Hazırlanan Sistemlerin Bileşenleri	46
2.2.2.a. Prepolimer veya oligomer	47
2.2.2.b. Reaktif seyrelticiler	49
2.2.2.c. Fotobaşlatıcı.....	50

2.2.2.d. Katkılar	50
2.2.3. UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamalar	50
2.2.4. UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamaların kullanım alanları	51
2.2.4.a. Fonksiyonel ve dekoratif UV kaplamalar.....	53
2.2.4.b. Cilalar, vernikler ve boyaların UV ışınlarıyla sertleştirilmesi.....	53
2.2.4.c. Düz ve sert yüzeylerde kaplama	53
2.2.4.d. Yapıştırıcılar	54
2.2.4.e. Mürekkepler.....	54
2.2.4.f. Dental ve medikal uygulamalar	54
2.2.5. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Koruyucu Kaplamaların Avantaj ve Dezavantajları	55
2.3. Sol-Jel Yöntemi.....	55
2.3.1. Sol-Jel yönteminde kullanılan bileşenler	61
2.3.1.a. Metal alkoksitler	61
2.3.1.b. Alkoller.....	63
2.3.1.c. Katalizörler	63
2.3.2. Sol-Jel oluşum mekanizması	64
2.3.2.a. Hidroliz.....	66
2.3.2.b. Yoğunlaşma.....	67
2.3.2.c. Yaşlanma	72
2.3.2.d. Kurutma.....	73
2.3.2.e. Sinterleme	73
2.3.3. Sol jel kaplama prosesi.....	74
2.3.3.a. Daldırarak kaplama tekniği	74
2.3.4. Sol-Jel yönteminin avantaj ve dezavantajları	79
2.3.5. Sol-Jel Yönteminin kullanım alanları.....	80
2.4. Hidrofobik yüzeylerin biyomedikal alanındaki önemi.....	80
2.5. <i>In-vitro</i> Testler.....	82
2.5.1. Biyouyumluluk ve sitotoksikite testleri	82
2.5.2. Sitotoksikite testleri	84
2.5.2.a. MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) testi	85

2.5.2.b. LDH (Laktat Dehidrogenaz) testi.....	86
2.6. <i>In-vivo</i> Testler.....	88
2.6.1. Hayvan deneyleri.....	88
2.6.2. Hayvan deneyleri ve implantasyon	89
2.7. Akut İnflamasyon (Yangı).....	92
2.7.1. Erken inflamasyon.....	93
2.7.2. Geç başlangıçlı akut inflamasyon.....	95
2.8. Biyomalzelerde Meydana Gelen Yangısal Tepkiler	97
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	100
3.1. Materyal.....	100
3.2. UV Işınlari Yardımıyla Sertleştirilerek Kaplama Yöntemi.....	101
3.3. Sol Jel Kaplama Yöntemi.....	105
3.4. Karakterizasyon.....	106
3.5. Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Ölçümleri	107
3.6. Korozyon Testleri.....	108
3.7. <i>In-vitro</i> testler	110
3.8. <i>In-vivo</i> testler	112
3.8.1. Gereç ve yöntem.....	112
3.8.2. Cerrahi prosedür	113
3.8.3. Patolojik araştırmalar	115
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	118
4.1. İç Yapı ve Yüzey Analizleri.....	118
4.1.1. XRD analizleri.....	118
4.1.2. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopik analizi (FTIR)	119
4.1.3. Temas açısı ve yüzey enerjisi ölçümleri.....	120
4.1.4. Yüzey pürüzlülük analizi.....	127
4.1.5. SEM ve EDS analizi.....	128
4.1.6. Mikrosertlik analizleri	134
4.1.7. Optik analizleri	134
4.2. Elektrokimyasal Analizler.....	138
4.2.1. Açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri	138
4.2.2. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri	140

4.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri	145
4.3. <i>In-vitro</i> Testler.....	152
4.3.1. Biyouyumluluk ve Sitotoksosite test sonuçları	152
4.4. <i>In-vivo</i> Testler.....	155
4.4.1. Makroskopik bulgu.....	155
4.4.2. Histopatolojik İncelemeler	155
4.4.3. İmmunohistokimyasal incelemeler.....	158
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	161
5.1. Yapısal Analiz Sonuçları.....	161
5.2. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları.....	162
5.3. <i>In-vitro</i> Test Sonuçları.....	163
5.4. <i>In-vivo</i> Test Sonuçları	163
KAYNAKLAR	165
EK 1.....	183
EK 2.....	185
ÖZGEÇMİŞ	186

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%	Yüzde
γ_{KH}	Katı-hava arayüzey gerilimi
γ_{KS}	Katı-sıvı arayüzey gerilimi
γ_{SH}	Sıvı-hava arayüzey gerilimi
$\emptyset$	Temas açısı
$\emptyset_s$	Sıvı temas açısı
$\emptyset_o$	Yağın temas açısı
$\emptyset_{so}$	Su içinde yağın temas açısı
Δp	Basınç farkı
c	Işık hızı
c_1	Orantılılık sabiti
g	Yer çekimi ivmesi
h	Genişlik (Yüzey pürüzlülüğü parametresi)
h	Kaplanmış film kalınlığı
m	Damla kütlesi
R	Radikal
R_1	Arayüzey eğrilik yarıçapı 1
R_2	Arayüzey eğrilik yarıçapı 2
R_{Lo}	Pürüzlü profilin boyca uzama miktarı
R_{mr}	Ölçülen pürüzlülük profilinin göreceli malzeme oranı
U	Taban hızı
V_{cr}	Damla çember hacmi
V_h	Damla hacmi
α	Işığın dalga boyu
γ	Serbest yüzey enerjisi
γ^{AB}	Baz etkileşimli yüzey gerilimi
γ^{LW}	Lifshitz–Van der Waals etkileşimli yüzey gerilimi
γ_{LV}	Sol-jel işleminde sıvı-buhar yüzey gerilimi
η	Sıvı viskozitesi

θ_A	Görünür temas açısı
Θ_w	Wenzel temas açısı
ρ	Yoğunluk
φ	z eksenini ile yüzey normali arasındaki açı
φ_1	Yüzey alan kesri
φ_{SK}	Sıvı-katı hava arayüzey kesri
A	Pürüzlülük genliği (Yüzey pürüzlülüğü parametresi)
E	Molar uyarma enerjisi
N	Avagadro sayısı
θ_a	İlerleyen temas açısı
θ_r	Gerileyen temas açısı
p	İstatistik biliminde anlamlılık seviyesi

Kısaltmalar

UV	Ultraviyole
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Difraktometresi
EDS	Enerji ayırmalı spektrometre
2D	İki Boyutlu
mm	Milimetre
HV	Vickers Sertlik Birimi
μm	Mikronmetre
nm	Nanometre
μl	Mikrolitre
ml	Mililitre
CP	Ticari saflıkta
SBF	Yapay vücut sıvısı
LDH	Laktat dehidrogenaz
MTT	Mitokondrial dehidrogenaz
TTIP	Titanium tetra-isopropoksit
TEOS	Tetraetoksisilan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Nilüfer çiçeği (lotus) yaprağının görüntüleri	1
Şekil 2.1. İdeal homojen katı yüzey üzerinde sessile (durağan) sıvı damlalarının oluşturduğu temas açılarının görüntüsü	18
Şekil 2.2. İdeal katı yüzey üzerinde duran bir sıvı damlası. Sistemin minimum Gibbs enerjisine karşılık gelmektedir	19
Şekil 2.3. Rijit bir yüzey üzerinde bir damlacığın çok ölçekli görünüşüdür	23
Şekil 2.4. Temas açısı histerisi.....	24
Şekil 2.5. Optik temas açısı ölçüm sistemi	26
Şekil 2.6. Durağan damla için koordinatlar ve geometrisi.....	29
Şekil 2.7. a) Düz yüzeydeki sıvı damlası (Young modeli) b) Pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası (Wenzel modeli)	31
Şekil 2.8. a) Sıvı ve pürüzlü yüzey arasında ıslanmayan temas görüntüsü (Cassie modeli) b) Wenzel ve Cassie modelleri arasındaki aracı durum.....	33
Şekil 2.9. a) Statik temas açısı 150° 'den daha büyük olan lotus yaprağı üzerindeki su damlası b) Lotus etkisinin şematik görüntüsü	34
Şekil 2.10. Islanabilirlik özelliklerini kullanarak doğadan antifouling (çürüme önleyici) örnekler	35
Şekil 2.11. Süperoleofobik salyangoz kabuğu ve SEM görüntüsü.....	37
Şekil 2.12. Süperhidrofobik gül yaprağı ve SEM görüntüsü	38
Şekil 2.13. Süperhidrofobik karnabahar yaprağı ve SEM görüntüsü	39
Şekil 2.14. Süperhidrofobik güvercin tüyü ve SEM görüntüsü	40
Şekil 2.15. Süperoleofobik istiridye kabuğu ve SEM görüntüsü.....	41
Şekil 2.16. Süperhidrofobik okaliptüs yaprağı ve SEM görüntüsü	42
Şekil 2.17. UV ve görünür bölge ışık spektrumu	45
Şekil 2.18. UV-sertleştirme teknolojisinde kaplamanın temel prensibi	47
Şekil 2.19. UV ışınlarıyla kaplama yönteminin kullanıldığı bazı alanlara ait resimler.....	52
Şekil 2.20. Sol-jel sentezinde kullanılan jellerin 5 farklı türde sınıflandırılması	58

Şekil 2.21. Sol-jel teknolojileri ve ürünleri.....	61
Şekil 2.22. Metal katyonların suda çözünmesi	66
Şekil 2.23. Hidroliz denklemi	67
Şekil 2.24. Ligand türleri	67
Şekil 2.25. Nükleofilik yer değişimi (S_N) ile yoğunlaşma.....	67
Şekil 2.26. Nükleofilik yer değişimi (A_N) ile yoğunlaşma	68
Şekil 2.27. H_2O_2 köprü ligantlar içeren reaksiyonlar ile olasyon oluşumu	69
Şekil 2.28. Nükleofilik ek A_N ile oksolasyon oluşumu.....	69
Şekil 2.29. M – O – M bağ yapısı için su eliminasyonu (1. ve 2. aşama)	70
Şekil 2.30. Daha güçlü nükleofil oluşturarak proton kopartılması sonucu su eliminasyonunun katalizi.....	70
Şekil 2.31. Olasyonda 2. aşamanın asitlerle katalize edilmesi	70
Şekil 2.32. (A) Daldırılmalı kaplama işleminin adımları: (a-e) Kesikli yöntem; (f) Kesintisiz yöntem. (B) Kesintisiz işlemin 3 bölgesinde sıvı akış modelinin detayı U geri çekilme hızı S durgunluk noktası, δ sınır tabaka, h akışkan filmin kalınlığı	76
Şekil 2.33. (A) MTT'nin kimyasal yapısı ve redüklenmiş formazan ürünü, (B) saf su içinde MTT absorpsiyon spektrumları ve her ikisinde aynı konsantrasyonda (0.016 mg/ml) olan ayçiçeği yağı içinde MTT formazan.....	86
Şekil 2.34. LDH testi prensibi şematik gösterimi	87
Şekil 3.1. UV ışınlarıyla kaplama yöntemi şematik resmi	102
Şekil 3.2. Üretilen kaplama için sentez yöntemi.....	103
Şekil 3.3. Atmosfere açık kalsinasyon fırını	105
Şekil 3.4. Daldırma kaplama cihazı (Dip coater).....	106
Şekil 3.5. Temas açısı ölçüm cihazı.....	108
Şekil 3.6. Korozyon test cihazı	109
Şekil 3.7. a) Deneklerin anestezi edilmesi b)Uygulama yapılacak bölgenin tıraş edilmesi.....	114
Şekil 3.8. Uygulama yapılacak bölgede cilt-cilt altı dokuların geçilerek musculus biceps femoris kasına ulaşılması	114
Şekil 3.9. Kas dokusuna malzemelerin implantasyonu	114

Şekil 3.10. Uygulama bölgelerindeki dokuların cerrahi dikişlerle kapatılması.....	115
Şekil 3.11. Deneklerin anesteziden sorunsuz çıkarılmaları	115
Şekil 4.1. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine hazırlanmış 450°C’de ısıtılma işlemi görmüş TiO ₂ ince filmlerin XRD grafiği	119
Şekil 4.2. UV ile sertleştirme yönteminde kullanılan kaplama çözeltisinin FTIR spektrumu.....	120
Şekil 4.3. (a,b,c) İşlemsiz cam numunelerin (d,e,f) Kaplanmış cam numunelerin (g,h,i) İşlemsiz CP-Ti numunelerin (j,k,l) Kaplanmış CP-Ti numunelerin sırasıyla su, etilen glikol ve hekzan ile temas açısı görüntüleri	123
Şekil 4.4. (a,b,c) İşlemsiz CP-Ti (d,e,f) TiO ₂ kaplı CP-Ti numunelerin sırasıyla su, etilen glikol ve hekzan ile temas açısı görüntüleri.....	124
Şekil 4.5. 3D yüzey profilleri.....	128
Şekil 4.6. Süperamfifobik polimerik yapının yüzey morfolojisi	129
Şekil 4.7. UV kaplama sonrası süperamfifobik polimerik filmin kesit resmi	130
Şekil 4.8. İşlemsiz CP-Ti’un ve süperamfifobik TiO ₂ filmin yüzey morfolojisi.....	131
Şekil 4.9. Sol jel kaplama sonrası süperamfifobik TiO ₂ filmin kesit resmi.....	131
Şekil 4.10. Polimerik kaplı CP-Ti örneğinin EDS analiz sonuç grafiği	132
Şekil 4.11. Sol jel ile kaplı TiO ₂ filminin EDS analiz sonuç grafiği.....	133
Şekil 4.12. İşlemsiz ve süperhidrofobik polimerik kaplı cam malzemesinin optik ışık geçirgenliği	135
Şekil 4.13. UV kaplı süperhidrofobik cam yüzeyinde su damlacıkları	136
Şekil 4.14. Süperhidrofobik titanyumdioksit kaplı titanyum numunesinin optik ışık geçirgenliği	137
Şekil 4.15. Süperhidrofobik titanyumdioksit kaplı titanyum yüzeyinde su damlacıkları	137
Şekil 4.16. İşlemsiz ve polimerik CP-Ti malzemesinin OCP eğrisi	139
Şekil 4.17. İşlemsiz ve TiO ₂ kaplı CP-Ti malzemesinin OCP eğrisi	140
Şekil 4.18. İşlemsiz ve süperamfifobik polimerik kaplı CP-Ti malzemesinin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi	141
Şekil 4.19. Korozyon sonrası SEM görüntüleri	142

Şekil 4.20. İşlemsiz ve TiO ₂ kaplı CP-Ti malzemesinin Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi.....	143
Şekil 4.21. Korozyon sonrası SEM görüntüleri	144
Şekil 4.22. İşlemsiz numuneye ait Randle devresi	145
Şekil 4.23. Süperamfifobik polimerik kaplı numuneye ait devre	146
Şekil 4.24. Nyquist eğrileri (İşlemsiz ve polimerik kaplama)	147
Şekil 4.25. Bode eğrileri (İşlemsiz ve polimerik kaplama)	148
Şekil 4.26. SBF çözeltisinde süperamfifobik TiO ₂ kaplı CP-Ti malzemesine ait EIS analizlerinde kullanılan devre	149
Şekil 4.27. Nyquist eğrileri (İşlemsiz ve TiO ₂ kaplı CP-Ti).....	150
Şekil 4.28. Bode eğrileri (İşlemsiz ve TiO ₂ kaplı CP-Ti).....	151
Şekil 4.29. 24 saat inkübasyon sonunda 3T3 fibroblast hücrelerinde gözlenen % canlılık düzeyleri.....	153
Şekil 4.30. 48 saat inkübasyon sonunda 3T3 fibroblast hücrelerinin % canlılık düzeyleri	154
Şekil 4.31. A-İşlemsiz Cam grubu. Şiddetli nötrofil lökosit infiltrasyonu B-İşlemsiz Ti grubu. Şiddetli fibroblast varlığı (ok başı). C- Polimerik kaplı Ti grubu. Orta düzeyde fibroblast varlığı (ok başı). D-Polimerik kaplı cam grubu. Orta düzeyde fibroblast varlığı (ok başı). E- TiO ₂ - kaplı Ti grubu. Fibröz kapsül (F) ve hafif düzeyde fibroblast varlığı (ok başı). H-E.....	157
Şekil 4.32. Kollagen tip I varlığı (*). A-İşlemsiz Cam grubu. B-İşlemsiz Ti grubu. Hafif düzeyde. C- Polimerik kaplı Ti grubu. Hafif düzeyde. D-UV cam grubu. Hafif düzeyde. E- TiO ₂ - kaplı Ti grubu. Orta düzeyde . -IHC	159
Şekil 4.33. Kollagen tip III varlığı (*). A-İşlemsiz Cam grubu. . Hafif düzeyde. B-İşlemsiz Ti grubu. Orta düzeyde. C- Polimerik kaplı Ti grubu. Orta düzeyde. D-UV cam grubu. Orta düzeyde. E- TiO ₂ - kaplı Ti grubu. Şiddetli düzeyde. -IHC.....	160

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Süperhidrofobik malzemelerden elde edilen ürünler.....	42
Çizelge 2.2. Foto ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon ile sertleşen kaplamaların temel bileşenleri	46
Çizelge 2.3. Alkoksitlerin İsimlendirilmesi	62
Çizelge 2.4. Biyouyumluluk test Matrisi (ISO 2009) (X = ISO 10993-1 standardında belirtilen testler)	83
Çizelge 2.5. Sitotoksisite değerlendirmesinde kullanılan bazı boyalar ve kriterler.....	84
Çizelge 2.6. Erken enfeksiyon başlangıç tarihi.....	94
Çizelge 2.7. Erken enfeksiyon bakteriyolojisi	94
Çizelge 2.8. Geç akut enfeksiyon bakteriyolojisi	96
Çizelge 2.9. Geç akut enfeksiyonlar: tedavi ve sonuçları	97
Çizelge 3.1. Ticari saf 2. kalite titanyumun kimyasal bileşimi (% ağırlık)	100
Çizelge 3.2. Cp-Titanyum malzemesinin mekanik özellikleri.....	100
Çizelge 3.3. Borosilikat cam malzemenin kimyasal bileşimi (% miktar).....	101
Çizelge 3.4. Borosilikat cam malzemenin mekanik özellikleri	101
Çizelge 3.5. SBF ile kan plazması karşılaştırmalı iyon değerleri	109
Çizelge 3.6. İmplantasyon öncesi ratların gruplara ayrılması.....	113
Çizelge 4.1. UV ile sertleştirilmiş numunelerin su, etilen glikol ve hekzan ile ölçülen temas açısı ve yüzey enerji değerleri	122
Çizelge 4.2. TiO ₂ kaplı CP-Ti numunelerin su, etilen glikol ve hekzan ile ölçülen temas açısı ve yüzey enerji değerleri	125
Çizelge 4.3. UV ile sertleştirilmiş numunelerin su, etilen glikol ve hekzan ile elde edilen adezyon işi.....	126
Çizelge 4.4. TiO ₂ kaplı CP-Ti numunelerin su, etilen glikol ve hekzan ile elde edilen adezyon işi.....	127
Çizelge 4.5. Kaplama sonrası süperhidrofobik ve süperoleofobik CP-Ti numunesinin elementel analizi.....	132
Çizelge 4.6. Kaplama sonrası süperhidrofobik ve süperoleofobik CP-Ti numunesinin elementel analizi.....	133

Çizelge 4.7. Uygulanan yüzey işlemleri sonrası elde edilen mikrosertlik değerleri.....	134
Çizelge 4.8. İşlemsiz ve UV ışını ile sertleştirilerek kaplanmış CP-Ti numunesinin korozyon test sonuçları	142
Çizelge 4.9. İşlemsiz ve süperamfifobik TiO ₂ kaplı CP-Ti numunesinin korozyon test sonuçları	144
Çizelge 4.10. SBF içerisinde işlemsiz ve polimerik kaplı CP-Ti'un EIS sonuçları	148
Çizelge 4.11. SBF içerisinde işlemsiz ve polimerik kaplı CP-Ti'un EIS sonuçları	151
Çizelge 4.12. Histopatolojik incelemeler sonucu oluşturulan sonuçlar	155
Çizelge 4.13. İmmunohistokimyasal analiz sonucu oluşturulan sonuçlar	158

1. GİRİŞ

Gelecek yüzyıl teknolojisinde önemli bir yere sahip olacağına kesin gözüyle bakılan ıslanmaz yüzeylerin günlük hayatta ve endüstride uygulama alanları gün geçtikçe artmaktadır (Wang *et al.* 2011). Günlük hayatta birçok alanda önemli rol oynayan ıslanabilirlik, katı özelliklerinin temel özelliklerinden biridir. Süperhidrofobik üzerine çoğu çalışma doğal modellerden esinlenmiş durumdadır (Liu *et al.* 2011). Dünya üzerine tüm bitki ve hayvanları içeren canlı organizmalar, binlerce yıldır doğal seçim ile evrimsel olarak optimize edilmiş fonksiyonel sistemlerdir. Bu sistemlerden en çok ilgi çeken özelliklerinden biri, kendi kendine temizleme özelliğidir. Bu özellik yüzeylerin atıkları uzaklaştırabilmesi esasına dayanır. Örnek olarak; su damlalarının yuvarlanarak kayma hareketi yaparak yüzeylerden katı partiküller, organik sıvılar ve biyolojik atıkları uzaklaştırması verilebilir. Bu tür kendi kendine temizleyen yüzeyler hem süperhidrofobik yeteneğe hem de kendi kendine temizleme özelliğine sahiptir (Zhang *et al.* 2016).



Şekil 1.1. Nilüfer çiçeği (lotus) yaprağının görüntüleri

Süperhidrofobik lotus yaprağı vaks kaplama ile birlikte çift ölçekli mikro/nanoyapıya sahiptir (Şekil 1.1). Katı malzemelerin ıslanmaz veya ıslanabilir özellikleri hem yüzey

pürüzlülüğü hem de kimyasal bileşimi tarafından tanımlandığı için, hidrofobisite büyük ölçüde artan yüzey pürüzlülüğü ve azalan yüzey serbest enerjisi yoluyla artırılabilir. Bu yüzden, genellikle süperhidrofobik yüzey üretimi için doğal bir hidrofobik yüzey üzerine pürüzlü bir yapı oluşturma stratejisi veya kimyasal olarak düşük serbest yüzey enerjili bileşikler ile pürüzlü bir yüzey modifikasyonu gereklidir (Liu *et al.* 2011).

Katı bir yüzeyin bir sıvı tarafından ıslanabilirliğini karakterize eden ana parametre temas açısıdır. Temas açısı 90° 'den daha az ise hidrofilik yüzey, 90° 'den daha büyük ise hidrofobik yüzeydir. İdeal, düz ve kimyasal olarak homojen bir yüzey için, sıvı damlasının denge temas açısı Young eşitliği ile verilir. Pürüzlü ve kimyasal olarak heterojen olan gerçek yüzeyler üzerinde, Wenzel ve Cassie-Baxter modelleri ile temas açısı tanımlanmıştır (Vanithakumari *et al.* 2014; Ting *et al.* 2014; Ramachandran 2016; Sharifi *et al.* 2016). Katı yüzeylerin, serbest yüzey enerjisi düştükçe hidrofobik ve oleofobik özellikler artış göstermektedir. Yüzey pürüzlülüğünün artması ise, hidrofobik karakterin artmasına sebebiyet vermektedir. Hidrofilik veya oleofilik yüzeylerde damla yüzeyde yayılma eğilimi göstermekte, hidrofobik veya oleofobik yüzeylerde ise damla yayılmak yerine küresel bir şekilde durma eğilimi göstermektedir (Açıkbaş 2007).

Hidrofobik ve oleofobik yüzeyler, alkil veya floroalkil grupların kaplama içerisindeki çeşitli molekül yapılarına bağlanmasıyla oluşmaktadır. Floroalkil içeren kaplamalar hem hidrofobik hem de oleofobik özellik taşırlar. Hidrofobik ve oleofobiklik, yüzeylerde pürüzlü mikro-nanoyapı ve düşük yüzey enerjisi ile ilişkilidir (Sharifi *et al.* 2012). Katılar için yüzey serbest enerjisini belirlemek için dört farklı metot mevcuttur. Bunlar; Kritik Yüzey Gerilim (Zisman), Geometrik Ortalama (Fowkes), Asit-Baz (Van Oss) ve Harmonik ortalama (Wu) metotlarıdır (Whyman and Bormashenko 2008). Fowkes Teorisi yaklaşımı (Denklem 1.1), özellikle yüzey enerjisini dispersive (γ^d) ve polar (γ^p) bileşenlere ayırır ve geometrik ortalama yaklaşımıyla bu bileşenlerden gelen katkıları birleştirerek sıvıların temas açısını da kullanarak (θ) serbest yüzey enerjisini hesaplamaktadır (Karde and Ghoroi 2014). Fowkes modeli Young–Dupree eşitliğinden

elde edilmiş, katı yüzeylerin serbest enerjilerinin hesaplamaları için kullanılır (Cerne *et al.* 2008).

$$\gamma_s (1 + \cos\theta) = 2 [(\gamma_s^p \gamma_k^p)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^d \gamma_k^d)^{\frac{1}{2}}] \quad (1.1)$$

Yapay hidrofobik ve süperhidrofobik yüzeyleri oluşturmada, doğal süperhidrofobik yüzeylerdeki örneklerinden (lotus bitkisi ve su yüzeyinde yürüyebilen böcekler vs.) yararlanılmıştır (Yolcu 2011) . Bu örneklerle bakılarak yapılan bir çalışmada, elektriksiz (elektrolize) galvanik kaplama yaklaşımı ile çelik yüzeylere süperhidrofobik kaplama üretimi geliştirilmiştir. Çelik numuneler CuSO_4 çözeltisine daldırarak bakır kaplı çelik yüzeyler elde edilmiş ve daldırma süresi arttıkça, yüzeydeki mikro kümeler lotus çiçeğinin yapısına benzer bir yapı oluşturmuştur. Bakır kaplanmış çelik yüzeylere florür takviyesi yapıldığında su temas açısı değerleri 166° 'e kadar çıkarak süperhidrofobikliği de artırmıştır. Florlu çiçek benzeri bakır yapı hem suya hem de asidik ve bazik koşullar altındaki aşındırıcı suya karşı süperhidrofobik özellik göstermektedir (Guo *et al.* 2012).

Hidrofobik yüzey üretiminin amaçlandığı bir çalışmada, üniform TiO_2 nanopartikül film, daldırma teknolojisi ve sol-jel tekniği kullanılarak 316L paslanmaz çeliğin yüzeyine kaplanmıştır. Kaplamada çatlak kusurlarını kaldırmak, kaplama özelliklerini geliştirmek için hidrotermal post işlem metodu geliştirilmiştir. Kendiliğinden toplanabilen fluoroalkilsilan nano- TiO_2 kaplamanın yüzey hidrofobik özelliğini geliştirmek için yapılmıştır (Shen *et al.* 2015). Ayrıca bir başka çalışmada, O_2 veya Ar plazma işlemleri ve hidrofobik solüsyon kaplama yöntemleri birleştirilerek mürekkep püskürtmeli baskılama yöntemi için PI (poliimid)'in yüzey ıslanabilirliğini araştırılmıştır. Kaplanmış yüzeylerin kimyasal ve fiziksel karakteristiklerinin değişimi statik temas açısı ölçümü, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi tarama yöntemleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Hidrofobik kaplama ve plazma işleminin bu kombinasyonu, yüksek kaliteli mürekkep püskürtmeli baskılı modeller için çok geniş bir yüzey ıslanabilirliği elde etmenin etkili bir yöntem olduğu görülmüştür (Park *et al.* 2013).

Anodizasyon yöntemi kullanılarak yüzeylerin ıslanabilirliği ve çam kozalağı gibi mikro yapılar, anodizasyon parametreleri (voltaj ve anodizasyon süresi) ile ayarlanarak yüzeylerde süperhidrofobik özellik elde edilen bir çalışmada ölçülen maksimum temas açısı $161.4^{\circ} \pm 1.5^{\circ}$ ve oldukça düşük 0° kayma açısı elde edilmiştir. Elde edilen süperhidrofobik yüzeyler, antikorozyona ve kendi kendini temizleyebilmeye, mekanik dirence, uzun süre stabiliteye sahip olduğu görülmüştür (Li *et al.* 2016). Yüzeyinde yüksek ve heterojen kimyasal aktiviteye sahip olan Mg alaşımındaki sorunları çözmek için uygun mikro/nano yapı ve azalan yüzey enerjisi çöktürme işlemi ile yapıp daha sonra numuneler elektrokimyasal çöktürme işlemiyle süperhidrofobik yüzeye kaplanmıştır. Kaplanan numunelerin korozyon testleri sonucunda ise, nemli havada işlemsiz Mg alaşımı aşırı derecede korozyona uğrarken, süperhidrofobik kaplı malzemeler 124 saat sonrasında nemden etkilenmeye başlamıştır (Wang *et al.* 2013).

Akaltun *et al.* (2016) çeşitli metaller üzerinde ıslanabilirliğin korozyona etkisini araştırdıkları çalışmada; bakır, magnezyum ve alüminyum taban malzemeleri üzerine sırasıyla CuO, MgO ve Al₂O₃ filmleri SILAR(Sıralı İyonik Tabaka Adsorpsiyonu ve Reaksiyonu) yöntemi kullanılarak, hidrofilik, hidrofobik ve süperhidrofobik özelliklerde elde etmişlerdir. Maksimum statik temas açısı 164° olan bakır oksit kaplı süperhidrofobik özellikteki filmin en iyi korozyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Süperhidrofobik özelliğin başka bir yöntemle üretilmesi amaçlanan bir çalışmada ise, hiyerarşik yapılu Cu/Ni çok tabakalı kaplama, basit iki aşamalı elektriksiz ve elektrokaplama yöntemleri ile hazırlanmıştır. Kaplama sonrası oluşan hiyerarşik yapının ilk tabakası mikro ölçekli Cu çıkıntı, ikinci tabakası ise nanoölçekli Ni çıkıntı görüntüleri sergilemiştir. Statik temas açıları kaplama sonrası numunelerin ıslanabilirliğini değerlendirmek için hesaplanmıştır. İlk tabakada (Cu konili yapı) suyun temas açısı 109° (hidrofobik) ve ikinci tabakada (Ni/Cu nanokonili yapı) suyun temas açısı 156° (süperhidrofobik) ölçülmüştür. Sonuç olarak, Ni nanokoni düzenli kaplama mikro-nano hiyerarşik yapının pürüzlülüğünü artırmış ve kaplama sonrası temas açıları da artmıştır (Zhang *et al.* 2011).

Yüzey pürüzlülüğü artışı süperhidrofobiklik için faydalıyken, bu artış saydamlık için genellikle zararlıdır, çünkü ışığın saçılması pürüzlü bir yüzey üzerinde daha ağırdır. Cam yüzeylerde şeffaf süperhidrofobik kaplamalar, spreyci kaplama metodu ve iç boşluklu silika nanopartiküllerin modifiye edilmesiyle oluşturulduğu çalışmada, ışık saçılmasını azaltmak ve iyi saydamlık elde etmek için, yüzey pürüzlülüğünü 100 nm'nin altında tutularak sistem kontrol edilmiştir. UV-VIS-NIR spektrometreyle yapılan optik karakterizasyon sonucu, kaplanmış cam yüzeyin ortalama geçirgenliği, işlemsiz cam yüzeyindeki değerle yaklaşık aynı değerde olup, 2472-2305 nm yakın kızıl ötesi aralığında ve %89'dur. Kaplı cam yüzeyin geçirgenliği, geçirgenlik deneyi süresi boyunca kademeli olarak azalmaktadır. Kaplı olan camların saydamlığı açıkça gözlenmiştir (Gao and He 2013).

Süperhidrofobik kaplamaların UV kararlılığı, özellikle UV ışığına maruz kalan dış yüzeylerde son derece önemlidir. Süperhidrofobik kaplamalarda UV direncinin araştırılmasında, farklı yüzey pürüzlülüğüyle mikro ve nano ölçekli ikili bir yapı içeren TiO_2 ve SiO_2 kaplı çelik yüzey, ısıtıl işlemin ardından sırayla değişen tabakaların biriktirilmesi işlemi vasıtasıyla elde edilmiştir. İki tip çelik yüzey güçlü UV ışığı altında test edilmiştir. Ekstra katmanlı SiO_2 nanopartiküllü süperhidrofobik çelik yüzeyler UV dirençli özelliği taşımaktadır ancak, saf P25 kaplı yüzey çok düşük UV-direnci sergiler. Elde edilen yüzeyler süperhidrofobik özelliğe sahip olmakla birlikte (TiO_2 'in üzerine SiO_2 kaplandıktan sonra) güçlü bir UV direnci ve %0.01 HCl (hidroklorik asit) çözeltisi içeren çeşitli çözücülerde güçlü kararlılık gösterir (İsmiçan *et al.* 2012).

Oleofobiklik terimi ise oldukça geniştir ve literatürde kesin bir tanımı bulunmamaktadır (Kiuru *et al.* 2004). Oleofobik/filik terimi yağ ve organik sıvılar ile ıslanabilirlik açısından kullanılmaktadır. Bir yüzey süperhidrofobik/süperoleofobik olarak kabul edilirse, yüzey temas açısı yaklaşık olarak 150° 'den büyük olmalıdır (Jung and Bhushan 2009). İletken polimer, metal oksit ve kolloidal kristal dahil birçok su altı süperoleofobik ara yüzey malzeme, kendi kendine temizleme, mikroakışkanlar ve yağ/su ayırma potansiyel uygulamaları için geliştirilmiştir. Uygulamada çok önemli olan kendi kendine temizleme özellikleri, sıkıcı manuel çabaların ortadan kaldırılması,

bakım maliyetinin azaltılması ve iş temizliğinde harcanan zaman gibi pek çok avantaj sunmaktadır. Su altı süperoleofobisitesini kullanan kendi kendini temizleyen malzemeler havada oleofilik bir özelliğe sahip olabilir ve kolayca yağla kirlenmiş olabilir, bu da kendi kendini temizleme yeteneğini kaybetmesine neden olur. Flor katkılı kalay oksit substrat üzerine hiyerarşik rutil TiO_2 çiçeksi yapılar içeren TiO_2 kaplamalar basit adımlı hidrotermal yöntemle üretildiği bir çalışmada, kaplama sonrası yüzeylerde oluşan 157° 'lik temas açısıyla, havada süperhidrofilisite ve su altında süperooleofobisite sergileyerek, her iki ortamda iyi yönde kendini temizleme performansı sunmuştur (Xue *et al.* 2011; Wang and Gua 2014). Süperhidrofobik ve oleofobik polidimetilsiloksan (PDMS)-silika nanokompozit çift katmanlı kaplama, son kat olarak düşük yüzey enerjili fluoroalkil silan (FAS)'ın kullanılmasıyla üretildiği bir çalışmada ise, yağ iticiliği sağlamak için kaplama bileşiminde çok az miktarda flor kullanılmış ve kaplamalar 79° 'lik temas açısı ile stabil oleofobik özellik sergilemiştir (Basu *et al.* 2012).

Süperhidrofobik bir yüzeyin üretimi için yalnızca uygun pürüzlülükte düşük enerjili bir yüzey oluşumu gereklidir. Böyle bir yüzey oluşturmak için birçok metot mevcuttur. Bu metotlar; plazma polimerizasyon, daldırmalı ve döndürmeli sol jel kaplama, UV ışınları yardımıyla sertleştirilerek kaplama, püskürtme metodu, CVD tekniği, kimyasal dağlama, mürekkep püskürtmeli baskılama yöntemi, anodik oksitleme ve sol-jel metodu ile cam, metal, plastik ve diğer malzemelere uygulanmaktadır (Ma *et al.* 2005; Zhang and Seeger 2011; Navarrini *et al.* 2012; Li *et al.* 2015; Gürsoy 2016). Bu metotlar arasında UV ışınlarıyla sertleşen kaplamalar, düşük maliyet, yüksek üretim hızı, yüksek performans, yüksek enerji tasarrufu sağlamaları ve çevre kirliliğine olan etkisinin en alt düzeyde olması gibi avantajları sebebiyle son zamanlarda hidrofobik kaplama üretiminde tercih edilmektedir. Bu avantajlar nedeniyle diğer kaplama yöntemlerine göre, bu yöntem daha fazla önem kazanmıştır (Mirshahi *et al.* 2016). UV ile sertleştirme teknolojisi, fotokimyasal olarak reaktif sıvı bileşenlerin katı kaplama filmine dönüşmesi esasına dayanmaktadır (Bongiovanni *et al.* 1999; Mohtadizadeh *et al.* 2015). UV-ışınlarıyla sertleşebilen kaplamalar cam, metal, ahşap ve plastik yüzeylere uygulanmaktadır (Arayanarakool 2010).

Literatürde metal yüzeylere UV ile sertleşebilen süperhidrofobik ve süperoleofobik kaplamalar konusunda sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Son zamanlarda, perfloralkil grubu ile değiştirilerek elde edilen florlanmış oligomerler, dış mekân mimari kaplamalar, büyük makineler için koruyucu kaplamalar ve nakiller gibi çeşitli organik kaplamalarda kullanılmak üzere geniş çapta incelenmiştir. Yüzeydeki flor bileşiklerinin kümeleşmesine bağlı düşük yüzey enerjisi kaplamaya mükemmel hidrofobik ve oleofobik özellik kazandırır (Bongivanni *et al.* 2002; Ravenstein *et al.* 2004). UV sertleştirme yöntemi ile alüminyum levhalara POSS (işlevselleştirilmiş polihedral oligomerik silseskioksanlar) bileşikleriyle modifiye edilerek kaplama yapılan bir çalışmada, elde edilen kaplamaların temas açıları sertleştirmeden 14 gün sonra ölçülmüştür. POSS molekül içindeki floroalkil zincirlerinin uzunluğuna bağlı olarak, kaplama sonra temas açılarında %57-62 artarak hidrofobikliğini artırmıştır (Przadka *et al.* 2016). Katkı maddesi olarak florlanmış aşırı dallanmış polyester akrilat (FHPA) ile UV ile sertleştirilmiş filmin su ve yağ ile ıslanabilirliği temas açısının ölçülmesiyle araştırılan çalışmada, son derece düşük konsantrasyonda FHPA eklenir eklenmez yüzey gerilimi 41.5'den 13.8'e düştüğü gözlemlenmiştir (Miao *et al.* 2009). Roppolob *et al.* (2014), UV-sertleşebilir epoksi sisteminde iyi bir hidrofobisite donanımıyla yüzey özelliklerini modifiye etmek için IR-yansıtıcı astarlar ve silikon katkı maddeleri kullanımlar ve kaplamaların optik özellikleri, UV-VIS-NIR spektrofotometreyle ölçülmüşlerdir. Silikon katkı maddesi içeren filmler için hidrofobisitenin belirgin bir artış göstermesine karşın optik özelliklerin değişmediği gözlenmiştir. UV sertleştirme yönteminin kullanıldığı bir başka çalışmada ise, pleksi cam ve teflon yüzeylere florlanmış poliüretan akrilat formülasyonunu içeren çözelti kullanılarak kaplama yapılmış ve işlem sonucunda temas açılarının artarak, yüzeylerine hidrofobik özellik kazandığı görülmüştür (Çanak 2013).

Sol-jel teknolojisi kullanılarak yüzeylere yapılan kaplama ile kolay temizlenebilir, anti-bakteriyel ve süperamfifobik (hem süperhidrofobik hem de süperoleofobik özelliğe sahip) özelliği taşıyan yüzeyler oluşturulmaktadır. Ayrıca, sol jel yöntemi basit ve ucuz olmakla birlikte geniş alanlara ve kompleks biçimli taban malzemeler için diğer yöntemlere göre daha uygundur. Bazı süper hidrofobik sol-jeller, son yıllarda asidik

veya bazik ortamda tetraetoksisilan (TEOS) ve metil trietoksisilan (MEOS) gibi türevlerinin hidroliziyle üretilmektedir (Liu *et al.* 2011; Su *et al.* 2011). Süperoleofobik ve süperhidrofobik davranış gösteren mekanik olarak dirençli kaplamalar, rüzgâr türbini kanatları, güneş panelleri, uçaklar, otomobiller gibi çok sayıda uygulama alanı içerisinde kullanılır. Yapılan bir çalışmada, hem düşük hem de yüksek yüzey enerjili SiO₂ nanopartiküller ile sol-jel yöntemi kullanılarak süperhidrofobik ve süperoleofobik kaplamalar hazırlanıp, yüzey ıslanabilirliği ve kalem çizme testi ile mekanik özellikleri araştırılmıştır. Düşük ve yüksek yüzey enerjili SiO₂ nanopartikülleri arasındaki 2:4'lük molar oranla kaplamanın en iyi süperooleofobisite ve mekanik özellikler elde ettiği gözlenmiştir (Wu *et al.* 2016).

Mikro desenli yüzey yapısı ile süperhidrofobik TiO₂ filmler, 1H,1H,2H,2H- Perfloro oktiltrimloro silan (PFOTCS) kullanılarak yüzey modifikasyonu ve buna takiben ışığa duyarlı sol-jel yöntemi ile birleştirilerek, hazırlanmıştır. Bu desenli yüzey, çok üstün hidrofobik yüzeylerin oluşmasını sağlayan lotusun mastoid çıkıntısına benzeyen yarı mikro-mercek düzenine sahiptir. 0.83 µm desen periyoduna sahip yarı mikro lens dizisinde (en düşük periyotta) statik su temas açısı 163°'lik en yüksek değere sahip olmuştur. Dahası süperhidrofobiklik durumu mikro desenli TiO₂ yüzeylerde tek katmanlı PFOTCS'in ayrışmasının fotokatalitik sonucu olarak ultraviyole aydınlanma altında süperhidrofobisite haline dönüştürülebildiği görülmüştür (Duana *et al.* 2016). Su ve yağ tutmayan sol-jel silika kaplamalar bazı bilgisayar ekranlarının kullanım ömrünü arttırmak amacıyla kullanılabilir. Bunu konu ile ilgili yapılan bir çalışmada, organik olarak geliştirilen sol-jel kaplamalar, daldırmalı kaplama yöntemiyle kalsiyum oksit cam yüzeylerde çöktürülüp, elde edilen hidrofobik ve oleofobik filmlerin işlevsel özelliği kaplama kalınlığından bağımsız çıkmıştır. Bu kaplamaların geliştirilmesi, yeni nesil şeffaf kaplamalar ve ekranların rasyonel tasarımına katkıda bulunacağı düşünülmüştür (Kessman *et al.* 2009).

Son zamanlarda tıp alanında kullanılan hidrofobik ve oleofobik kaplamalar, kendi kendini temizleyen, anti-buzlanma, anti-korozyon anti-kirlilik gibi özelliklerin malzeme yüzeylerine kazandırılmasıyla elde edilebilir (Zheng *et al.* 2016). Bu alanda kullanılan

biyomalzemeler yüzeyinin doğası gereği örneğin ıslanabilirlik (hidrofiliklik/hidrofobiklik veya yüzey serbest enerjisi), kimya, yük ve pürüzlülük biyouyumluluk açısından bu özelliklerin kritik rol aldığı görülmüştür. Biyomedikal uygulamalarda kullanılan materyaller farklı şekillerde olup, görevlerini yapabilmeleri için spesifik özelliklere sahip olmaları gereklidir. Metal gibi materyaller sıklıkla implant olarak kullanılmakta ve bu tür metallerin insan ya da hayvan vücudu içinde işlev görebilmelerini sağlayan özelliklere sahip olması gerekmektedir. Biyomateryaller olarak bilinen bu malzemelerin yan etki göstermeksizin, otojen dokularla (hastanın kendi dokusu) karşılaştırılabilir biyomekanik özelliklere sahip olması beklenir. Bir materyalin biyomedikal implant uygulamaları için uygun olup olmadığını belirleyen özellikler arasında biyokompatibilite (biyouyumluluk), biyoadezyon (biyolojik tutunma), biyofonksiyon (biyolojik işlevsellik) ve paslanmaya karşı direnç bulunur (Sidambe 2014).

Ti ve alaşımları genellikle biyolojik dokularla uyumluluğu ve korozyon direnci sebebiyle vücutta implant malzemesi olarak kullanılırlar. Bu tür implant malzemelerin biyoaktivitesi, genellikle yapay vücut sıvısı (SBF) kullanılarak *in vitro* olarak test edilir (Andrade *et al.* 2015; Hacisalihoglu 2015). Ancak, bu malzemelerde ortaya çıkan alkali metal halojenitlerin korozyona sebep olması problem teşkil etmektedir (Martinez *et al.* 1998). Bu problemi çözmek adına CP-Ti malzemesi üzerine süperhidrofobik kaplamanın etkisinin incelendiği çalışmada, CP-Ti malzemesi üzerine plazma elektrolitik oksidasyon işlemi uyguladıktan sonra, numuneler % 99 dekan içindeki % 2 hidrofobik ajan solüsyonuna içine 2 saat süre ile daldırılarak hidrofobik yüzey oluşturulup, ölçülen temas açısının yaklaşık 108° olduğu ortaya çıkmıştır. Süperhidrofobik kaplama dekan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$) içindeki nanoparçacık dağılımlarının kimyasal çöktürme işlemiyle elde edilmiş ve ölçülen temas açısının 160° 'den daha yüksek olduğu bulunmuştur. Tuzlu suda yapılan korozyon testleri (polarizasyon ve empedans ölçümleri) sonucunda, süperhidrofobik yüzeyler antikoroziv özellik göstermiştir (Gnedenkov *et al.* 2011). Gnedenkov *et al.* (2014), süperhidrofobik katmanları PEO (plazma elektrolitik oksidasyon işlemi ile titanyum, düşük karbonlu çelik ve magnezyum alaşımlarına nanopartikül dispersiyon çöktürme yoluyla

hazırlanmışlardır. PEO uygulamasının ve çöktürülmüş hidrofobik yüzey yapısı korozyon reaksiyonlarının engellemesi ile sonuçlanmış, kaplama antikoroziv özellik göstermiş ve süperhidrofobik katmanların oluşması halinde, kaplamadan metal yüzeye elektrolit çözeltisinin kütle transferi büyük ölçüde engellenmiş olduğu bulunmuştur.

Son yıllarda, biyomedikal metal yüzeyinde biyoseramik filmin sentezlenmesi, metallerin iyi mekanik özellikleri ve seramik filmlerin iyi kimyasal stabilitesi birleştirilebileceği için, büyük ilgi görmektedir. Birçok araştırma, TiO_2 (Zhang *et al.* 1998), Al_2O_3 (Yuhta *et al.* 1994) ve SiC (Amon *et al.* 1996) gibi seramik filmlerin hepsinin kan uyumluluğunun iyi olduğunu göstermiştir. Titanyumun iyi bilinen biyolojik uyumluluğu, yüzeyindeki doğal TiO_2 filmi ile ilgilidir.

TiO_2 filmi iyon demeti yardımcı çökeltme (IBAD) veya kimyasal buhar birikimi gibi yöntemlerle hazırlanabilir. Ancak bu yöntemler ile kompleks parçalar üzerinde TiO_2 filmin üniform tabaka birikimi zor ve pahalıdır. Sol-jel teknolojisi, kimyasal yollardan film hazırlamak için düşük sıcaklıkta bir yöntemdir. Tabaka bileşimi ve şeklinin bağımsız olması, kalınlık ve topografya gibi yüzey özelliklerini iyi kontrol edebilmesinden dolayı sol-jel daldırma kaplama tekniğini bu filmin üretiminde tercih edilmektedir (Peltola *et al.* 1998). NiTi alaşımının korozyon direnci ve kan uyumluluğunu arttırmak için sol jel kaplama ile oluşturulan TiO_2 filmin etkisinin incelendiği bir çalışmada, dinamik pıhtılaşma zamanı ve kan trombosit yapışma testleri sonucunda TiO_2 film ile kaplanmış NiTi alaşımının kan uyumluluğunun iyileştiğini göstermiştir (Liu *et al.* 2003).

İmplantların bozunmaya ve paslanma sürecine karşı stabilitesinin kontrolü kritik öneme sahiptir. Bir materyalin yüzey özellikleri implantlara komşu doku yanıtında önemli bir rol oynar (materyal-doku arayüzü). Biyolojik yanıt etkileyebilen materyal yüzey özellikleri arasında; materyalin mikroyapısı, yüzey enerjisi, yüzey topografisi, implantın şekli ve kontaminasyonlar bulunur. Günümüzde, materyalleri/implantları tasarlayabilmek ve *in vivo* davranışı öngörebilmek için gerekli veri miktarı mevcut değildir (Lehle *et al.* 2004).

İmplantlar ile dokular arasındaki ilişkiye bakılacak olursa, yapılan araştırmalara göre, moleküler ve hücrel etkileşimler tam olarak belirlenememiş ve anlaşılamamıştır. İmplantın fiziksel özellikleri ve tasarım açısından seçimi amaçlanan işleve göre değişiklik gösterir. Bu nedenle, kemikte ve yük altında bulunan bir implantın, yumuşak doku ve kanda yer alan implantlardan farklı özelliklere gereksinimi vardır (Brunette *et al.* 2001). Bir implant ile çevresindeki yumuşak doku arasında bağlantı, birçok tıbbi cihazın (örneğin; stentler, kanüller ve dental implantlar vb.) performansı için önemlidir. Titanyum implantların reaktivitesi, gözenekli sol-jel türevi titanya (TiO_2) kaplamaları ve basit kimyasal işlemler ile artırılabilir (Kokubo *et al.* 2001). Sol-jelden türetilmiş TiO_2 kaplamalarının hem *in vitro* hem de *in vivo* kalsiyum fosfat oluşumunu başlattığı bulunmuştur (Li *et al.* 1994). Yumuşak dokuların, sol-jel türevi TiO_2 kaplamalara bağlanması ve reaksiyonlarının araştırıldığı bir çalışma da, TiO_2 kaplı ve işlemsiz titanyum implantlar 3, 11 ve 90 gün boyunca sıçanların sırtlarına deri altına yerleştirilmiştir. Bağ dokusu fibroblastları ile kaplamalar arasında yakın ve sıkı bir bağ yapısı TEM (Transmisyon elektron mikroskobu) analizi ile görülmüştür (Paldan *et al.* 2008). Bir başka çalışmada ise, reaktif sol-jel türevi nano poroz titanyum oksit kaplamaların performansı incelendiğinde, yumuşak doku ve sol-jel türevi titanya kaplamaları arasında doğrudan bir bağlanma 2 günlük implantasyondan sonra *in vivo* olarak bulunmuştur. Kaplı implantlar bağ dokusu ile anında temas halinde iken titanyum kontrol grupları implant-doku arayüzeyinde bir boşluk ve bir fibröz kapsül oluşturmuştur (Areva *et al.* 2004).

İmplant ile doku arasındaki etkileşimler bileşenlerin ve reaksiyon ürünlerinin çevre dokulara salınması da dahil, materyalin içeriğinde ve yapısında değişikliklere yol açabilir (Brunette *et al.* 2001). İmplant yüzeyine yapışan hücrelerin incelenmesiyle, kemik içindeki implant çevresinde iyileşmenin değerlendirilmesi için yapılan bir çalışma da, hidrofilik titanyum diskler sıçan tibiasına implante edilmiş ve implantasyonun 1, 2, 4 ve 8 gün sonra alınıp ve floresan mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Genellikle, implant yüzeyine en yakın hücreler yaşayamazken, fibrin ağı içindeki hücreler, yüzeyden belirli bir mesafede canlı bulunmuştur (Eriksson *et al.* 2003). Bu çalışmanın devamı olarak, kemik içine Ti

numuneler implante edilip, ilk 3 hafta boyunca iyileşme süreci ile hidrofilik ve hidrofobik titanyum arasındaki iyileşme tepkisi karşılaştırılmıştır. Hidrofilik ve hidrofobik implantlar arasında her birinin hücrel etkileşimleri, yara iyileşmesinin ilk aşamalarında daha belirgin iken 3 hafta sonra hidrofilik ve hidrofobik disklerden çok benzer tepkiler elde edilmiştir. İlk 8 günde hidrofobik yüzeylerde hücre canlılığı hidrofilik yüzeylere göre daha fazla iken 14 ve 21. günlerde hidrofilik yüzeylerde hücre canlılığı daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durum, kemikte titanyum implantın takip eden iyileşmesi esnasında başlangıçta yüzey enerjisinin daha önemli olduğuna işaret eder (Eriksson *et al.* 2004).

Hücreler ve malzemeler arasındaki etkileşimlerin açıklığa kavuşturulması, doğrudan veya dolaylı olarak hücreler gibi biyolojik maddelerle temas halinde kullanılan biyomalzemelerin geliştirilmesinde önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir. Bu etkileşimlerin ilk aşaması adezyon (yapışma) olarak tanımlanır (Anselme 2000). Yapışma sürecinin tanımı ve aşamalı olarak bölünmesi farklı şekillerde tanımlanmaktadır. Genellikle yazarlar, bir hücrenin bir taban malzeme ile temas etmesinin ilk yassılaştırma saatlerinde yapışmanın (adezyonun) sağlandığını düşünmektedir. Yapışma esas olarak ilk safhasında spesifik olmayan elektrostatik kuvvetlerle (örneğin; Van der Waals vb.) ve ligand-reseptör bağlarının pasif formasyonu ile yönetilir. Saniyenin bir kısmında elde edilen bu faz, önümüzdeki 10 dakika içinde aktif hücre katılımı olmaksızın gerçekleşebilecek temas alanının genişlemesine neden olan bir hizalama olayıyla takip edildi. Daha sonra yayılma evresi önümüzdeki saatlerde aktif hücre yeniden yapılanmasını içerir ve hücre metabolizmasına çok daha bağımlıdır. Yassılaştırma, hizalama ve yayılma aşamaları, Pierres *et al.* (2002) tarafından uygun faz oluşumu olarak tanımlanmışlardır, bunlar sağlam bağlanmanın ve sonraki olayların ön koşuludur (Garcia and Gallant 2003; Bigerelle and Anselme 2005). Düzlemsel silikon mikroeletrot dizilerine beyin dokusu yanıtını karşılaştırmak için nicel bir immünohistokimyasal yaklaşım ile erişkin erkek Sprague-Dawley sıçanlarının korteksine implantasyonundan 2, 4 ve 12 hafta sonra kaplanmamış kontrollere monomer Parylene-C polimerizasyon işlemiyle yüzeylere kaplanıp, Parylene-C-kaplı substratların hücre bağlanmasını önemli derecede azalttığı

görülmüştür (Winslow *et al.* 2010). Alınan dokularda tip I kollajen ve tip III kollajen için immünohistokimyasal inceleme yapılan bir çalışmada, kollajen tip I'in ağırlıklı olarak matur dokuda bulunduğu, kollajen tip III'ün ise yara iyileşme sürecinde olduğu gibi daha çok immatur dokuda bulunduğu bildirilmiştir (Birk and Mayne 1997)

Bazı araştırma grupları kan uyumluluğu veya hücre ve yüzey ıslanabilirliği arasındaki ilişki için farklı ıslanabilirliğe sahip çeşitli katı yüzeylerle kan proteinleri veya kültürlü hücrelerin farklı türlerinin etkileşimlerini incelemişlerdir (Lee *et al.* 1997). Hidrofobik yüzeylere sahip bir malzeme üzerine kültürlendiğinde, hücreler en yüksek oranda yapışmış ve çoğalmış olduğu rapor edilmiştir. Tutunmuş/yapışmış hücrelerin yayılması ve yoğunluğu üzerinde yüzey pürüzlülüğü ve buna bağlı olarak yüzey topografyası ile ıslanabilirliği önemli rol oynar (Wei *et al.* 2009). Yüzey pürüzlülüğünün ıslanabilirliğe etkisinin incelendiği bir çalışma da, biyomedikal Ti-6Al-4V alaşımı üzerine mikro-ark oksidasyonu (MAO) tekniği ile TiO_2 tekil anatazi kaplanarak mikrometre ölçüsündeki poroz yapı ve pürüzlülük oluşturulup, buna bağlı olarak yüzeyde oluşan düşük yüzey enerjili film ile temas açıcı 153.39° olarak ölçülmüştür. Elde edilen süperhidrofobik numunelerin korozyon direnci, işlemsiz Ti-6Al-4V alaşımlarla kıyaslandığında arttığı görülüp, Ti-6Al-4V alaşımının hemoliz oranı ve trombosit adezyon karakteristiği MAO işlemi ve ardından süperhidrofobik uygulama ile büyük ölçüde gelişmiştir. Bu yüzden, daha yüksek hemokompatibiledaki süperhidrofobik TiO_2 kaplamalı Ti-6Al-4V alaşımının, kan ile temas halindeki uygulamalarda çok güvenilir olduğu söylenebilir (Jiang *et al.* 2015).

Genellikle hidrofobik yüzeylerin hidrofilik yüzeylere kıyasla daha fazla protein emici olduğu düşünülmektedir. Proteinlerin bir yüzeye yapışması zamana bağlı bir süreçtir. Yüzey kimyası ve ıslanabilirlik, adsorbe edilmiş proteinlerde zamana bağlı konformasyonel değişikliklerini etkiler ve adsorpsiyon kinetiklerine ve bağlama kuvvetlerine ve ayrıca takip eden protein aktivitesine aracılık eder. Proteinlerin konformasyonunu incelemek için çeşitli yöntemler; antikor testleri (Goldberg 1991), dairesel dikroizm spektroskopisi (Hylton *et al.* 2005), infrared spektroskopisi (Chittur 1998), toplam iç yansıma flüoresansı (Bos and Kleijn 1995), uçuş zamanlı ikincil iyon

kütle spektrometrisi (Lhoest *et al.* 2001), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) (Agnihotri and Siedlecki 2004) kullanılmıştır.

Hastalarda yara iyileşmesi sürecine bakacak olursak kullanılan biyomedikal cihazların özellikleri, biyomateriyal-doku etkileşimleri ve implant alanındaki reaksiyonlarla tanımlanır. Kalıcı olarak yerleştirilen cihazlar için, cihazın biyomateriyalinin yapısal bütünlüğünün korunması da esastır. Bu cihaz özellikleri, biyolojik materyal-doku etkileşimleri ve yara iyileştirme işlemi sırasında implant alanındaki reaksiyonlarla tanımlanır. Cihaz ve yara iyileşmesi ile ilişkili olaylar, akut ve kronik yangılar ve fibrotik kapsülleme gibi doku-biyomateriyal arayüzeyinde inflamatuvar makrofajlar tarafından düzenlenmiştir (Anderson 1994). Hayvan yara tedavisinde kitin ve kitosanın etkinliğini ve hem humoral hem de hücrel aktivasyonu hem *in vitro* hem de *in vivo* etkisinin araştırılmıştır. UV ile kürlenebilen kitosanlar daha az toksik ajanlar kullanılarak sentezip ve fare subkutan dokularına implante edilmiştir. İmplantasyona verilen cevap, implantasyondan sonraki 7 gün içinde histolojik muayene ile gözlemlendi. Histolojik bulgulara, implant inflamatuvar hücre infiltrasyonu olmayan ince fibröz granülasyonlu doku ile çevrelenmiştir. Fibroblastlar, UV ile sertleştirilmiş implant arasında sızar. Yeni sentezlenmiş kaplama iyi biyouyumluluk gösterdiği bulunmuştur (Renbutsu *et al.* 2005). Macleod *et al.* (2005) yaptıkları bir çalışmada implant yerleştirilen sıçanlardan alınan örnekleri 20 hafta süre ile 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16 ve 20 haftalar olmak üzere incelemişlerdir. Değerlendirme akut yangı, kronik yangı, eozinofil infiltrasyonu, fibrosis, stromal reaksiyon ve damarlaşma yönünden yapılmıştır. İmplant olarak kullanılan biyomateriyalin uygulandığı grupta fibrozisin 2. haftada en üst düzeyde olduğu ve 20. haftaya doğru azalma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Akut yangı ise tespit edilememiştir. Aydın (2005) bir başka implantın biyouyumluluğunu sıçanlarda incelemişlerdir. 12. haftanın sonunda histopatolojik incelemede implant uygulanan grupta fibröz kapsülün kalınlığının, kontrol grubuna göre yaklaşık iki kat olduğunu belirlemişlerdir. Fibroblast ve yangısal hücre infiltrasyonlarının ise implant uygulanan grupta, kontrol grubuna göre düşük düzeyde olduğunu tespit etmişlerdir.

Biyouyumlu malzemeler, genellikle inert ve toksik olmamakla birlikte, inflamasyon (iltihap), fibröz, pıhtılaşma ve enfeksiyon gibi çeşitli olumsuz reaksiyonlara aracılık edebilir. İmplantasyonda, biyomalzemeler, herhangi bir yabancı cisim gibi fagositik (yutma özelliğine sahip) hücrelerin birikimi ile yansıtılan akut yangılı tepkileri tetikler (Tang and Eaton 1995). Vücut içerisinde üretilen bir enzim olan süperoksit dimutaz benzeri bir yapı, ultra-yüksek molekül ağırlıklı üç farklı biyomalzemeye iki konsantrasyonda eş zamanlı olarak bağlanmış ve 3, 7, 14 ve 28 gün boyunca subkutan olarak sıçanlara implant edilmiştir. Üçüncü günde, kontrol gruplarında görülen nötrofil açısından zengin bir akut yangı oluşumu, süperoksit dimutaz ile işlenmiş tüm numunelerde engellenmiştir (Udipi *et al.* 2000). Walschus *et al.* (2009), hidroksiapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) ve bruşit ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$) ile oluşturulan CaP kaplı titanyum plakalar sırt bölgesinde kas içine yerleştirip, kısa süreli akut yangı oluşumunu araştırmışlardır. İmmünohistokimyasal sonuç olarak hidroksiapatit kaplı titanyum implantlar için doku makrofajları, T-lenfositleri, MHC-sınıfı-II pozitif hücreleri ve çoğalan hücrelerin sayısı için benzer bir sabit zaman rotası bulmuşlardır. Bunun aksine bruşit kaplı titanyum implantlarda, toplam monosit ve makrofajların yanı sıra doku makrofajlarının sabit kaldığı halde, T-lenfositleri, MHC-sınıfı-II pozitif hücreleri ve çoğalan hücreleri arttırdığını gözlemlenmişlerdir.

Bu çalışmada süperhidrofobik ve süperoleofobik kaplamalar UV ışınları yardımıyla sertleştirme, sol-jel yöntemleri kullanılarak CP-Ti ve borosilikat cam numune yüzeylerinde üretilmiştir. UV ışınları ile sertleştirme yönteminde polimer kaplama çözeltisi her iki tür numuneye uygulanırken, süperhidrofobik TiO_2 filmi sol-jel metodu kullanılarak CP-Ti numune yüzeyinde oluşturulmuştur. Üretilen ince filmlerin mikro yapı analizi, temas açıları ve yüzey gerilimi belirlenmiştir. İnce filmlerin sertliği mikro sertlik ölçümü yapılarak, yüzey pürüzlülüğü ise 3D profilometre ile karakterize edilmiştir. Kaplama işleminden sonra elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için açık devre potansiyeli (OCP), potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deneyleri GAMRY firmasının Series G750TM Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazında, Tafel Tekniği ve OCP (Açık Devre Potansiyel) tekniği kullanılarak yapılmıştır. İşlemsiz ve kaplanmış numunelerin *in vitro*

sitotoksisite testi olarak MTT ve LDH salınımı testleri yapıp, biyouyumluluk özellikleri değerlendirilmiştir. Ayrıca, işlemsiz ve süperhidrofobik numunelerin *in vivo* ortamda biyouyumluluk özelliklerini belirlemek için Sprague-Dawley ratlarda musculus biceps femoris kasına temas edecek şekilde numuneler yerleştirilmiş ve 14 gün sonra numuneler cerrahi operasyonla alınmıştır. Alınan dokularda nötrofil lökosit, fibroblast varlığı ve fibröz kapsül oluşumu ile ilgili istatistiksel analiz, histopatolojik incelemeler ve immunohistokimyasal incelemeler gerçekleştirilmiştir.



2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hidrofobik, Oleofobik, Süperhidrofobik ve Süperoleofobik yüzeyler

Son yıllarda ıslanmaz yüzeylerin (su ve yağ itici) günlük hayatta ve endüstride uygulama alanlarının artmasıyla birlikte, bu konuyla ilgili yoğun araştırmalar yapılmakta ve endüstride uygulama alanları gün geçtikçe artmaktadır. Islanmaz özelliğe sahip bitkiler (nilüfer yaprağı) ve hayvanlar yüzyıllardır dünyada bulunmasına rağmen, insanoğlu son yıllarda bu özelliğin farkına varmış ve son 10-15 yılda bu konuda yoğun çalışmalar gerçekleşmiştir.

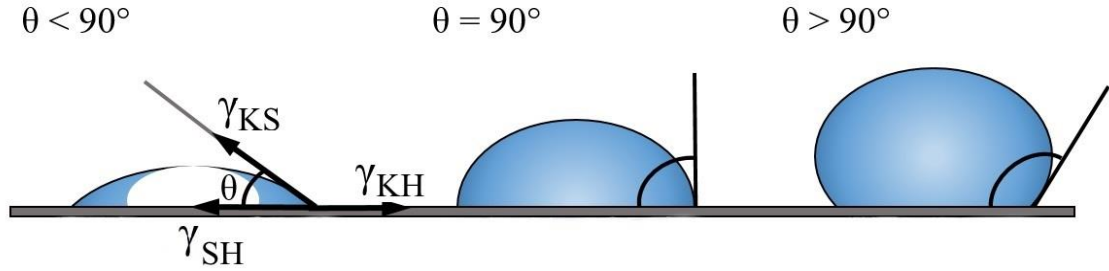
Islanılabilirlik, katı yüzeyinde bir sıvının yayılıp-yayılmama durumunun ölçüsüdür. Islanmayan yüzeyler elde etmek için cisimlere kaplama yapılır ve buna bağlı olarak sıvıların temas açılarında oluşturulan farklılıkla yüzeye tutunma engellenir. Katı ve sıvı yüzeyler arasındaki açı, temas açısı ile karakterize edilir. Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür. Katı yüzeylerin, serbest yüzey enerjisi düştükçe hidrofobik ve oleofobik özellikler artış göstermektedir. Hidrofobik terimi, ‘sudan korkan’, ‘su sevmez’ veya ‘su itici’ anlamlarını taşımaktadır. Bu tür yüzeylere su damlaları bırakıldığı zaman damlalar yüzeyde ince bir film tabakası yerine damlacıklar veya su kürecikleri şekline dönüşür (Büklü 2006). Temas açısının 90° ile 150° arasında olduğu yüzeylere ‘hidrofobik’, temas açısının 150° ’den büyük olan yüzeylere ise ‘süperhidrofobik’ denir (Kumar *et al.* 2015). Oleofobiklik terimi geniştir ve literatürde kesin bir tanımı bulunmamaktadır (Kiuru and Alakoski 2004). Oleofobik terimi ise, ‘yağı sevmez’ veya ‘yağ itici’ anlamlarını taşımaktadır (Arıca 2011). Düşük temas açısı histerizisi ve 150° ’den büyük belirgin bir temas açısına sahip, yağ iten yüzeylere ise ‘süperoleofobik’ denir (Tuteja *et al.* 2007). Süperhidrofobik yüzeyler, mükemmel su iticilik, kolay temizlenme, kir tutmama gibi özelliklere sahiptir.

2.1.1. Temas açısı

Temas açısı, bir sıvı damlasının katının yüzeyi ile oluşturduğu açı olarak tanımlanır. Bir katı yüzeyi üzerine su damlatıldığında, katı yüzeyi üzerinde üç kuvvet görülür. Bunlar, katı-hava arasındaki yüzey gerilimi γ_{KH} (katı-hava), katı-su arasındaki arayüzey gerilimi γ_{KS} (katı-sıvı), sıvı-hava arasındaki yüzey gerilimi γ_{SH} (sıvı-hava)'dir.

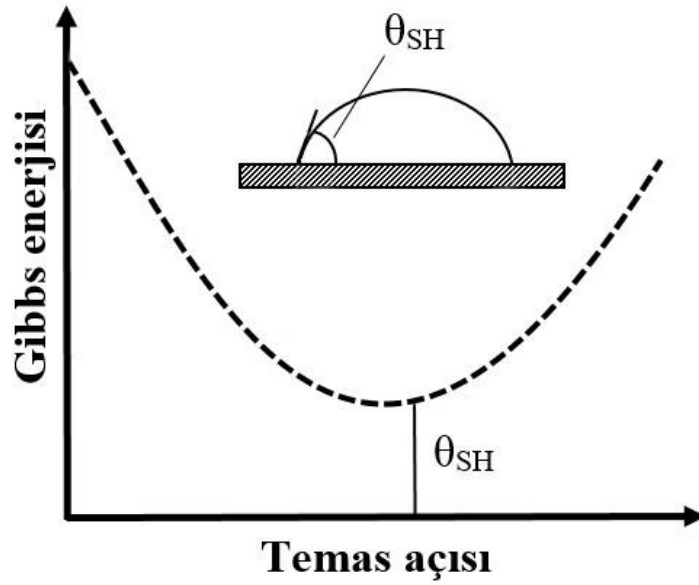
Katı-sıvı-hava arasındaki yüzey ve ara yüzey gerilimi arasındaki ilişki Young denklemiyle ifade edilir (Denklem 2.1). Young denklemi katı, sıvı ve buhar durumunda oluşan üç faz temas çizgisindeki ara yüzey gerilimleri arasındaki kuvvet dengesi tarafından belirlenir (Şekil.2.1). Bu denge Gibbs enerjisinin en aza indirilmesinden kaynaklanmaktadır. İdeal bir yüzey olması durumunda, Şekil 2.1'in şemasında gösterildiği gibi Gibbs enerjisi (G) tek bir minimum değere sahiptir (Senez *et al.* 2014).

$$\gamma_{SH} \cos \theta = \gamma_{KH} - \gamma_{KS} \quad (2.1)$$



Şekil 2.1. İdeal homojen katı yüzey üzerinde sessile (durağan) sıvı damlalarının oluşturduğu temas açılarının görüntüsü (Yaun and Lee 2013)

Şekil 2.1'de θ açısı, temas açısı olarak adlandırılır ve sıvının ıslatma özelliğinin bir ölçüsü olarak kullanılır. Eğer $\theta < 90^\circ$ ise sıvının katı yüzeyi ıslattığı (hidrofilik yüzey), $\theta > 90^\circ$ ise ıslatmadığı (hidrofobik yüzey) söylenebilir. Su damlası bırakılan yüzey ideal ise denge temas açısı Young açısına eşittir. Temas açısını etkileyen en önemli faktörler katının yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür (Açıkbaş 2007).



Şekil 2.2. İdeal katı yüzey üzerinde duran bir sıvı damlası. Sistemin minimum Gibbs enerjisine karşılık gelmektedir (Senez *et al.* 2014)

Denklem (2.2) adezyon çalışmaları için Dupre denklemi ile tamamlanabilir:

$$W_{KS} = \gamma_{KH} - \gamma_{KS} + \gamma \quad (2.2)$$

Young-Dupre ilişkisi olarak adlandırır, katı için sıvının adezyonu ve temas açısı birbiriyle ilişkilidir.

$$W_{KS} = \gamma(1 + \cos \theta_{SH}) \quad (2.3)$$

Denklem 2.3'den katı ve sıvı arasında adezyon varsa θ_{SH} (sıvı-hava arasındaki açı) sınırdır (Şekil 2.2), W_{KS} , sıvının kendine ait kohezyonundan 2γ (kısmi ıslatma durumuna karşılık gelir) daha düşüktür. W_{KS} sıvının kohezyona eşit veya daha fazla olduğu zaman tamamen ıslanabilirlik oluşur (Senez *et al.* 2014). Diğer bir durum ise, θ_{SH} sıfıra gider ve yüzey üzerine damlalar bir film gibi yayılır. Bu durumda hidrofilikliğı göstermektedir.

Yağ ve organik sıvıları iten yüzeyler oleofobik, aksine bunları çeken yüzeyler ise oleofilik olarak adlandırılmaktadır (Nosonovsky and Bhushan 2009). Yüzeyde oluşan ince bir su tabakası ile yüzeyi yağ kaynaklı kirliliklerden koruma oleofobik yüzeylerde sağlanmaktadır. Birçok durumda, hava ortamındaki bir oleofilik yüzey (katı-yağ-hava sistemi) su içinde oleofobik duruma gelir (katı-yağ-hava sistemi). Hava ortamında bulunan yağın ve su ile temas halinde olan yağın temas açıları Young eşitliği ile verilir. Suyun içinde bulunan katı bir yüzeye yağ damlası yerleştirilirse, su içinde yağın temas açısı $\cos \theta_{so}$ denklemiyle bulunur (Denklem 2.4).

$$\cos \theta_S = \frac{\gamma_{KH} - \gamma_{KS}}{\gamma_{SH}} \quad \cos \theta_O = \frac{\gamma_{KH} - \gamma_{KO}}{\gamma_{OH}} \quad \cos \theta_{so} = \frac{\gamma_{KS} - \gamma_{KO}}{\gamma_{os}} \quad (2.4)$$

Ara yüzey serbest enerjilerinde bu denklemde γ ile verilmiş ve endeksleri katı (K), su (S), yağ (O) ve hava (H) olarak gösterilmiştir. Böylece, havada hidrofilik malzeme için ($\gamma_{KS} < \gamma_{KH}$), bir oleofobik malzeme ($\gamma_{KY} < \gamma_{KH}$) su altında oleofobik malzeme durumuna geçer ($\gamma_{KO} > \gamma_{KS}$). Sonuç olarak, kirlilikler suya daldırıldığı zaman suyla sürüklenerek yüzeyden uzaklaştırılmaktadır. Bu etki su altında oleofobikliğe ve kendi kendini temizlemeye yol açar (Nosonovsky and Bhushan 2009).

2.1.2. Yüzey enerjisi

Yüzey gerilimi bir yüzeydeki ya da ara yüzeydeki moleküller arası kuvvetlerin açık bir göstergesidir ve yüzey alanını birim miktar arttırmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanır. Katılar için, birim alan başına düşen enerji birimi (J/m²) olan yüzey enerjisi ifadesi kullanılırken ve sıvılar için genellikle birim uzunluk (N/m) başına düşen kuvvet biriminde yüzey gerilimi terimi kullanılmaktadır (Denklem 2.5). Yüzey enerjisi ifadesi, hem sıvılara hem de katılara uygulanabilmesi anlamında daha genel olmasına rağmen, her iki ifade de boyutsal ve sayısal olarak aynıdır (Bonnecaze and Brady 1992; Parthasarathy and Klingenberg 1996; Zeng 2013).

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (2.5)$$

Bütün yüzeyler için en düşük yüzey serbest enerjisine sahip olan yüzeyin $-\text{CF}_3$ gruplarının en yakın hegzagonal paketlenmesinden oluştuğu ve böyle bir yüzeyin su temas açısının 119° olarak ölçülmüştür (Nishino *et al*, 1999). Bu durum pratikte bugüne kadar bilinen tüm malzemeler için en yüksek temas açısı olduğu düşünülebilir.

Yüzey gerilim hesabında kullanılan başlıca yöntemler:

Kritik Yüzey Gerilimi (Zisman): Rutin ölçümler için tavsiye edilmez.

- Geometrik Ortalama (Fowkes- Owens and Wendt): Tek formül üzerinden hesaplama yapılmakta ve bu yöntemin kullanılabilirliği yüksektir.
- Harmonik Ortalama (Wu): Hesaplaması zor ve yüksek yüzey enerjili yüzeyler için kullanılabilir. (Wu)
- Asit-Baz (Van-Oss): Hesaplama için veri ihtiyacı çok fazladır (Cengiz 2010).

Sadece γ_{SH} ve θ deneylerle doğrudan ölçülebilir ve bu nedenle Young denkleminde iki bilinmeyen vardır: γ_{KS} ve γ_{KH} . Bu sorunu gidermek için farklı yaklaşımlar öne sürülmüştür (Zisman *et al*. 2000; Dassanayake *et al*. 2000). Bir homolog sıvı dizisi için $\cos\theta$ 'a karşı γ_{SH} grafiği Zisman grafiği olarak adlandırılmış ve genellikle yaklaşık olarak düz bir çizgi oluşturduğu bulunmuştur. Bu tür bir grafiğin yatay çizgi $\cos\theta=1$ ile kesişmesinin kritik yüzey gerilimi γ_c olarak adlandırılmakta olup bu da katı yüzey enerjisi γ_{KH} şeklinde yaklaşık olarak değerlendirilmektedir (Mittal 2013). $\cos\theta=1$ olduğunda, γ_{KS} sıfırdır diye kabul edilen ve her zaman mutlaka doğru olmayabilen bu yaklaşımın dikkatli bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Başka yaygın olarak kullanılan bir yöntem de Van Oss *et al*. (2000)'ın geliştirdikleri bir yöntemdir. Van Oss yönteminde yüzey enerjisi (Denklem 2.6), Lifshitz–Van der Waals (γ^{LW}) ve Lewis asit – baz (γ^{AB}) etkileşimlerinin dikkate alındığı iki terimden oluşmaktadır:

$$\gamma = \gamma^{\text{LW}} + \gamma^{\text{AB}} \quad (2.6)$$

Yüzey enerjisinin Lewis asit-baz bileşeni tüm elektron-alıcı ve elektron-verici etkileşimleri içerecek şekilde tanımlanır:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \cdot \gamma^-} \quad (2.7)$$

Denklem 2.6 ve 2.7 temel alarak, Young denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$\gamma_2 (\cos \theta + 1) = 2(\sqrt{\gamma_1^{LW} \cdot \gamma_2^{LW}} + \sqrt{\gamma_1^+ \cdot \gamma_2^-} + \sqrt{\gamma_1^- \cdot \gamma_2^+}) \quad (2.8)$$

Bu nedenle, temas açısı ölçümlerinde Denklem 2.8'deki γ_1^{LW} , γ_1^+ , γ_2^- katısının yüzey geriliminin üç bileşenini ve böylece Denklem 2.6'daki toplam yüzey enerjisini elde etmek için, yüzey enerjisi ölçümünde en az üç farklı sıvı kullanılmalıdır (Zeng 2013).

2.1.3. Yüzey pürüzlülüğü

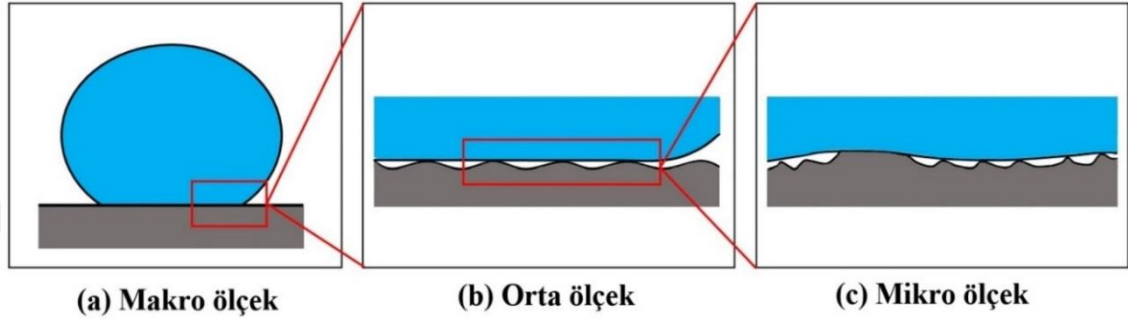
Makro ölçekte görünür düz olan yüzeyler, orta ölçekte pürüzlü olabilir. Yüzey pürüzlülüğü hidrofobik özellik için önemlidir. Bu etkinin araştırılması için, üst üste üstel fonksiyonları bir dizi kullanarak oluşturulan matematiksel model oluşturulmuştur.

$$y(x) = A \exp\left(-\frac{x^2}{h^2}\right) \quad (2.9)$$

Yüzey şekli Denklem 2.9'da görülen genişlik h ve pürüzlülük genliği A ile kontrol edilir. Mikro ölçeğin daha altına yaklaşılsa (yaklaşık birkaç mikrometre) daha iyi pürüzler pürüzlü yüzeyde modellenebilir (Şekil 2.3.c). Bu iki kat pürüzlü yüzey iki boyutta matematiksel modele göre, y_1 orta ölçekli seviyede yüzey S_r 'in fonksiyonunu yüzey pürüzlülüğü parametreleri A_1 ve h_1 'dir. y_2 mikroölçek seviyesinde daha ince pürüzler için fonksiyonunu yüzey pürüzlülüğü parametreleri ise A_2 ve h_2 'ye bağlı olarak temsil eder (Denklem 2.10 ve 2.11) (Mittal 2013).

$$y_1(x_1) = A \exp\left(-\frac{x_1^2}{h_1^2}\right) \quad (2.10)$$

$$y_2(x_2) = A \exp\left(-\frac{x_2^2}{h_2^2}\right) \quad (2.11)$$



Şekil 2.3. Rijit bir yüzey üzerinde bir damlacığın çok ölçekli görünüşüdür

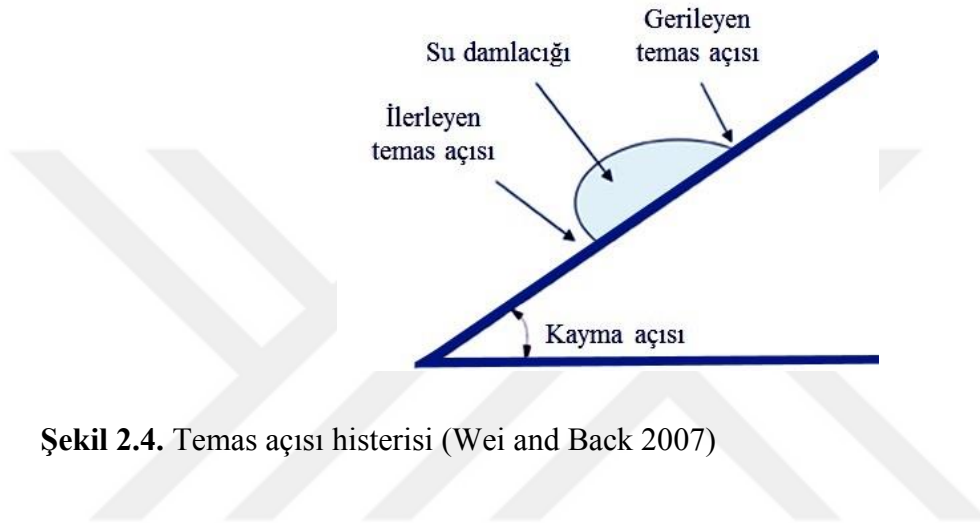
a) Temas çizgisi ve tek bir yüzey temas bölgesi ile makroölçekte düz yüzey b) Temas çizgisi ve birden fazla yüzey temas bölgesi ile orta ölçekli pürüzlü yüzey c) Temas çizgisi ve ince yüzey temas bölgeleri ile mikroölçekte çift pürüzlü yüzey (Mittal 2013)

2.1.4. Temas açısı karmaşası (histerisiz)

Histerisiz, artan ve azalan temas açıları arasındaki farktır. Young eşitliği katı yüzeylerinin ideallliğini yani kimyasal homojen, mükemmel düzgünlükte (pürüzsüz) ve ideal bir katı olduğu varsayılmıştır. Buna göre, ideal sistemler için ilerleme ve gerileme temas açıları bir fark olmadığından histerisiz söz konusu değildir. Gerçek (heterojen ve pürüzlü) yüzeylerde ise yüzeydeki hatlar boyunca farklı açılar oluşabileceğinden dolayı bu açı young denklemiyle değerlendirilemez. Şekil 2.4'te ideal olmayan bir yüzey üzerindeki bir damla için yüzeye eğim verilecek olursa temas açısı sıvının ilerleyen kısmında maksimum ve gerileyen sıvı kısmında minimum değerlere ulaşır. Bu yüzden maksimum ve minimum değerler sırasıyla “ilerleme” ve “gerileme” temas açıları olarak adlandırılır ve aralarındaki fark ise temas açısı karmaşası olarak adlandırılır. Süper su iticilik için yüksek temas açısı ve düşük histerisiz açısı (H) bir arada bulunmalıdır.

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (2.12)$$

θ_a (ilerleyen temas açısı) ve θ_r (gerileyen temas açısı) arasındaki farkın yani histerizisinin genişlemesi yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak değişmektedir. Temas açısı histerizisini etkileyen diğer faktörler ise yüzeydeki kimyasal ve fiziksel heterojenlik ve kirlilik, damla boyutu, moleküler yönelim ve deformasyon (yüzey konfigürasyonu) ve sıvı moleküllerin geçişidir (Bayrak 2009; Yolcu 2011).



Şekil 2.4. Temas açısı histerisi (Wei and Back 2007)

2.1.5. Temas açısı ölçüm yöntemleri

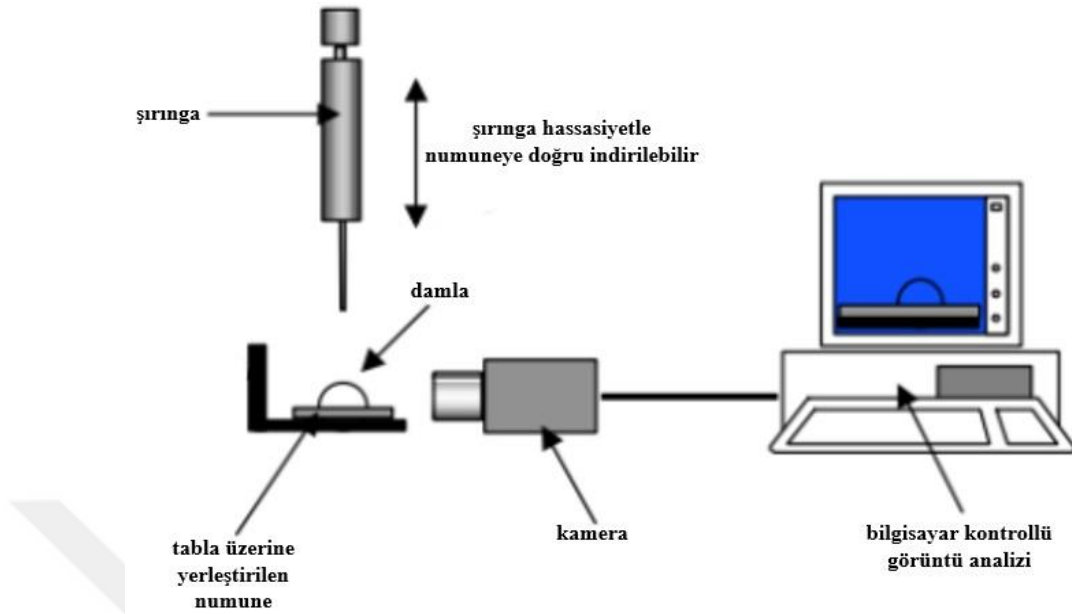
Yüzey üzerine yerleştirilen damlaların statik temas açısı tespitinde en çok kullanılan yöntem Sessile drop (durgun damla) yöntemidir. Temas açısını belirlemek için kullanılan teknikler (Aydar ve Bağdatlıoğlu 2014):

- Sessile drop (Durağan Damla) ve Pendant (Asılı) Damla Metotları
- Wilhelmy Plaka Yöntemi
- Kapiler Yükselme Metodu
- Du Nouy Halka Metodu
- Hava Kabarcığı Tutturma Yöntemi

2.1.5.a. Sessile drop (durağan damla) yontemi

Yüzeylerin temas açısı tespitinde en çok kullanılan yöntem olup, optik görüntüleme metodu kullanılarak temas açısı ölçülmektedir. Islanabilirlik sorunlarıyla ilgilenen farklı toplumlar arasında (kimyagerler, biyologlar, fizikçiler) ıslanmayan yüzeylerin karakterizasyonu için kullanılan en yaygın teknik sessile damla metodudur. Temas açısı ölçümü, ilgili yüzeye yerleştirilen mikro litrelik damlaların şekil analizi ile yapılır (Kiper *et al.* 2015). Bu teknik çok basit ve temel donanımları kolaylıkla her yere uygulanabilir görünse bile, güvenilir ölçümler elde etmek için daha dikkatli olunmalıdır (Eral *et al.* 2012). Temas açısı direkt olarak damla kenarındaki sıvı/yüzey etkileşimi ile bağlantılıdır (Yuan and Lee 2013).

Düzlemsel yüzeylerde, bu etkileşim halka şeklinde yüzey içerisinde meydana geldiği varsayılmaktadır. Pürüzlü yüzeylerde, bu etkileşim sıvının yüzey gerilimi üzerinde, yüzeyin geometrik ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak belirli bir derinliğe kadar inen halka şeklinde meydana gelmektedir (Senez *et al.* 2014). Ölçümün bu bağımlılığı sistemin özelliklerini çok sınırlamakla ölçüm protokolü üzerinde yüksek kısıtlamalar koyar. Bunun için, analiz yöntemini doğru seçmek, ölçüm prosedürlerinin yeterli ölçüde tanımlanması, yüksek standart ve otomatik ekipman kullanımının sağlanması için bazı kurallar gerekmektedir (Thurow *et al.* 2009).



Şekil 2.5. Optik temas açısı ölçüm sistemi (Duncan 2005)

Durağan (sessile) damla ölçümü, gonyometre üzerinde ve yüksek büyötmeye sahip optik sistem ile bir ışık kaynağı olan CCD kamera ile yapılmaktadır (Pena-Polo *et al.* 2010). Yüzey karakterizasyonu, optimal kontrastı sağlamak için ışık kaynağı (örneğin; geriye aydınlatma) ile optik sistem arasında hizalanmıştır (Şekil 2.5). Damlalar cihazın tablasına kontrollü aktararak otomatik bir şekilde ideal olarak biriktirilir ve dozajlama sistemi tekrarlanabilir ölçümler sağlamaktadır. Dozlama iğnenin dış çapı, sistemin denge üzerindeki etkilerini ihmal edebilmek için, damlacık çapından çok daha küçük olmalıdır (Mao *et al.* 1997).

Süperhidrofobik yüzeylerde, mikro ve/veya nano ölçekli hataların varlığı olabileceğinden dolayı ortalama temas açısı değerini hesaplamak için damla kesitinin hem sol hem de sağ tarafını kullanarak ve yüzeyin farklı yerlerinde ölçümleri (genellikle 3-5 ölçüm) tekrarlamak gerekmektedir. Ölçümlerin standart sapması kaplamanın düzgünlüğü hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. Sonuçta, ölçüm protokolü ile ilgili bilgiler (özellikle damla hacmi ve ölçüm sayısı) sağlanması gerekir (Kulinich and Farzaneh 2008; Senez *et al.* 2014).

2.1.6. Damla şekli analizi (Drop shape analysis)

Bu model, yüzey gerilimi, temas açısı damla hacmi ve yüzey alanını hesaplayabildiğimiz gerçek bir damla görüntüsünden çıkarılmış en iyi eşleşen dalma profilini teorik anlamda bulur (Kwok *et al.* 1997). Damlacık şeklindeki iki boyutlu (2D) görüntüden temas açısının elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Görüntü analiz algoritmalarının birçoğu, damla profilinden temas açısını tahmin etmek için kullanılabilir, en yaygın olarak kullanılan profiller şunlardır: (Senez *et al.* 2014)

- **Daire veya elips uydurma profili:** Damlanın tümü ya elips veya daire şekline yerleştirilmiştir. Bu teknik sistemin kılcal uzunluğu altında damla boyutunun iyi olmasını gerektirir. Böylece bu profil yerçekimi tarafından deforme olmaz. Bu yöntem küçük temas açıları ya da çok küçük bir damla hacmi kullanılan yüzeyler (damla şekli üzerinde yerçekimi olmadığını varsayarak) için uygundur.
- **Doğrudan Young-Laplace denkleminin sayısal çözümlerini uydurma profili:** Bashforth Adams formülasyonu tipik olarak yerçekimi tarafından düzleştirilmiş sessile damla şeklinin tanımlanmasında kullanılmaktadır (Bashforth and Adams 1892). Denklem analitik çözüme izin vermez ve iteratif sayısal yöntemler kullanarak damla profiline uydurulur. Eğer bir durağan damla kendi damla şekli içinde yüksek derecede simetrikliği varsa, Young-Laplace yöntemi mükemmel tekrarlanabilirlik sağlar. Ayrıca bu yöntem asimetrik damla şekli analizi olarak da adlandırılmaktadır. Yerçekimini sadece dış kuvvet olduğunu varsayarak, yerçekimi kuvvetleri ve yüzey gerilimi altında damla şekli asimetriktir (Senez *et al.* 2014; Law and Zhao 2016).
- **Yükseklik-genişlik yöntemi:** Damla yüksekliği ve taban çapı temas açısını hesaplamak için ölçülür. Bu yöntem Bashforth ve Adams denklemlerine dayanmaktadır. Damla düzleştirme derecesi, damla yüksekliği ve kılcal uzunluğundan tahmin edilmektedir.

Bashforth-Adams Denklemi: Bashforth-Adams, Laplace-Young denklemi için sayısal bir çözüm ortaya koyan ilk insanlardır. Aşağıdaki değişkenleri yerine koyma yoluyla çözüm yapmışlardır (Bashforth and Adams 1892);

$$z=y-h \quad (2.13)$$

b: Açı tepesinin yarıçapı, z: Referans düzleminin üzerindeki dikey yüksekliktir.

Laplace-Young denklemi daha sonra tam olarak tekrar yazılacak olursa:

$$\Delta p \cdot g \cdot z + 2 \gamma / b = \gamma (1/R_1 + 1/R_2) \quad (2.14)$$

$$\text{Buna ilaveten Adamson, } 'x / \sin \varphi = R_2 \text{ ve } \beta = \Delta p \cdot G \cdot b_2 / \gamma' \text{ ile} \quad (2.15)$$

$$1 / (R_1 / b) + \sin \varphi / (x / b) = \beta (z / b) + 2 \quad (2.16)$$

Bashforth-Adams denklemi Laplace-Young denklemi ile aynı ölçüde geçerlidir.

- **Tanjant eğimi profili:** Bu teknik, temas noktalarının yakınında damla profili üzerinde odaklanır. Algoritma bölgesel olarak damla şeklini uydurulan bir fonksiyonun (örneğin, bir polinom olarak) katsayısını hesaplar.

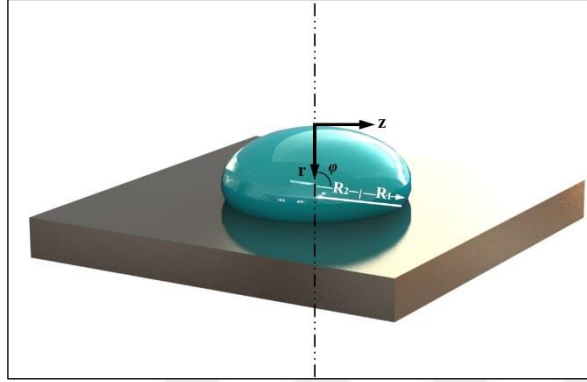
2.1.6.a. Damla şekli ve hacmi için denklemler:

Laplace eşitliği arayüzey boyunca basınç düşüşü ve arayüzey eğriliği ile oluşturulan yüzey gerilim kuvvetleri arasındaki dengeyi verir:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.17)$$

Burada Δp basınç düşüşüdür, γ yüzey gerilimidir ve R_1 ve R_2 eğrilerin temel yarıçaplarıdır. İhmal edilebilir yoğunluk ortamındaki asimetrik düşüş için, Denklem 2.17 ve Şekil 2.6'nın koordinatları bakımından yazılır (Bashforth and Adams 1883). Bu koordinatların şematik gösterimi Solid programında çizilerek Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

$$2\frac{\gamma}{b} + \rho g z = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{\sin\varphi}{r}\right) \quad (2.18)$$



Şekil 2.6. Durağan damla için koordinatlar ve geometrisi

Burada ρ yoğunluk, g yerçekimi sabiti ve tepedeki eğriliğin yarıçapı ise b 'dir. φ , z eksenini ile yüzey normali arasındaki açıdır. $\rho.g/\gamma$, b ve damla yüksekliği (h), damla şekli $r(\varphi)$, $z(\varphi)$ ve V_h (hacim)'ın belirlenmesiyle başlangıç değer problemine çözüm olarak hesaplanabilir.

$$\varphi=0 \text{ 'da, } \frac{dr}{d\varphi} = R_1 \cdot \cos \varphi \cdot r=0 \quad (2.19)$$

$$\varphi=0 \text{ 'da, } \frac{dz}{d\varphi} = R_1 \cdot \sin \varphi \cdot z=0 \quad (2.20)$$

$$\varphi=0 \text{ 'da, } \frac{dV}{d\varphi} = \pi \cdot r^2 \cdot \frac{dz}{d\varphi} \cdot V=0 \quad (2.21)$$

$$R_1 = \frac{1}{\left(\frac{2}{b} + \frac{z}{L_c^2} - \frac{\sin\varphi}{r}\right)} \quad (2.22)$$

Burada L_c , kapiler uzunluğu verir.

$$L_c = \sqrt{\left(\frac{\gamma}{\rho \cdot g}\right)} \quad (2.23)$$

$\phi = 0$ 'dan $z=h$ 'a kadar integrasyon ilerlemesi $V = V_{h1}$ 'i işaret eder. Yoğunluk, damla kütlesi m ve çember hacmi V_{cr} ile ilgilidir (McClelland and Sze 1995).

$$\rho = \frac{m}{V_h + V_{cr}} \quad (2.24)$$

2.1.7. Süperhidrofobik yüzeylerde ıslatma teorileri

Hidrofobik yüzeylerde elde edilen temas açısını artırmak için yüzeyin pürüzlülüğü artırılmalıdır. Buna göre Wenzel ve Cassie-Baxter bu konuda çalışan ilk bilim adamlarıdır. Pürüzlü ve heterojen yüzeylerde hidrofobiklik aşağıda belirtilen teoriler ile açıklanmaktadır.

2.1.7.a. Wenzel teorisi

Pürüzlülük ile ıslanabilirlik arasındaki ilişki, Wenzel tarafından 1936 yılında bir model ile tanımlanmıştır (Wenzel 1936). Pürüzlü bir yüzeyde temas açısı 2.25'de belirtilen denklem ile ifade edilir:

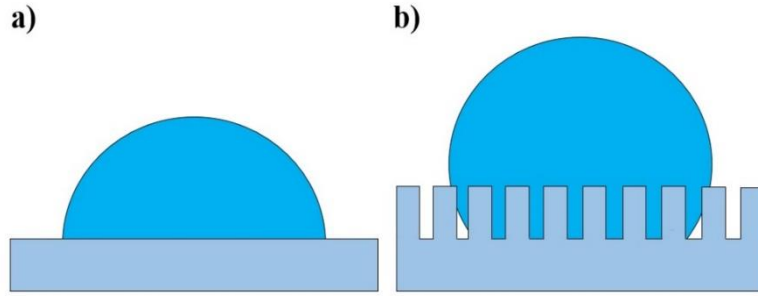
$$\gamma_{SH} \cos \theta_w = r(\gamma_{KH} - \gamma_{KS}) \quad (2.25)$$

Bu denklemde; θ_w : Wenzel temas açısına ve r : yüzey pürüzlülük katsayısı, γ_{SH} = sıvı/gaz ara yüzey gerilimine; γ_{KH} = katı/ gaz ara yüzey gerilimine ve γ_{KS} =katı/sıvı ara yüzey gerilimidir.

Young denklemi ile 2.25'deki denklem birleştirilirse:

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta \quad (2.26)$$

Denklem 2.26'a göre yüzeydeki pürüzlülük artırıldığında hidrofiliklik ve hidrofobiklik özellikler artmaktadır ($\theta < 90^\circ$ ise $\theta_w < \theta$, $\theta > 90^\circ$ ise $\theta_w > \theta$).



Şekil 2.7. a) Düz yüzeydeki sıvı damlası (Young modeli) b) Pürüzlü yüzeydeki sıvı damlası (Wenzel modeli) (Feng and Jiang 2006)

2.1.7.b. Cassie-Baxter teorisi

Yüzeyin pürüzlü yapısını açıklamak için Cassie ve Baxter tarafından bir girişim yapılmıştır. Cassie-Baxter teorisi aşağıdaki verilen Denklem 2.27 ile bir kompozit malzeme için görünür temas açısı tanımlamaktadır.

$$\cos(\theta_A) = \phi_1 \cdot \cos(\theta_1) + \phi_2 \cdot \cos(\theta_2) \quad (2.27)$$

Denklemde yüzeyin bir birim alanı, yüzey kesri ϕ_1 ile, temas açısı θ_1 ve alan kesri ϕ_2 ile temas açısı θ_2 sahiptir. θ_A ise görünür temas açısıdır. Uygulamada bu teori temas açısı $90^\circ < \theta < 180^\circ$ aralığında kullanılmaktadır. Bu teoriye göre, sıvı pürüzlü yüzeylerdeki girintileri doldurmaz. Bu durumda, ara yüzey sadece sıvı-katı ve sıvı-gaz fazından oluşur. Havada su damlası küresel olup temas açısı 180° olduğundan $\theta_2 = 180^\circ$ alınırsa, $\cos\theta_2 = -1$ olacağından denklem aşağıdaki gibi yazılır:

$$\cos(\theta_A) = \phi_{LS} [\cos(\theta) + 1] - 1 \quad (2.28)$$

Burada ϕ_{LS} sıvı-katı arayüzü fraksiyonudur (Dolayısıyla 1- ϕ_{LS} sıvı-hava arayüzü fraksiyonudur). Pratik uygulamalar için gerçek heterojen ve karmaşık pürüzlü yüzeylere, Wenzel ve Cassie-Baxter modeli morfolojik analiz uygulamasında birlikte kullanılabilir (Ramachandran 2016).

$$\cos(\theta_A) = r \cdot \phi_{LS} [\cos(\theta) + 1] - 1 \quad (2.29)$$

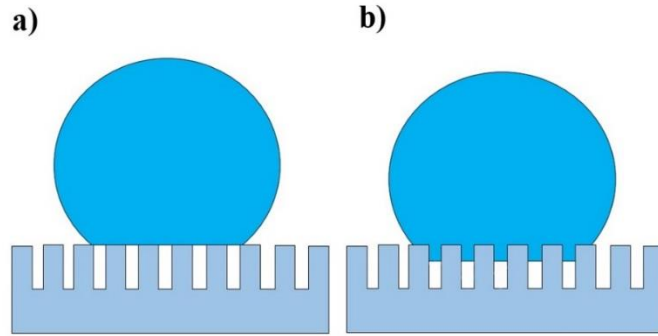
2D pürüzlülük profili analizi içinde oran r , ISO 4287 standardı içinde tanımlanan parametreler R_{mr} (%)’den elde edilen ϕ_{LS} ve R_{Lo} (%) ile hesaplanmaktadır. Bu denklemden R_{Lo} , pürüzsüz profilden %100’ün üzerindeki büyüme ile ifade edilen pürüzlü profilin boyca uzamasıdır (Kubiak *et al.* 2009).

$$R = 1 + \frac{R_{Lo}}{\%100} \quad (2.30)$$

R_{mr} en düşük profil noktasının üzerinde filtrelenmiş pürüzlülük profilinin maksimum yüksekliğin %25 dikey pozisyonunda ölçülen pürüzlülük profilinin göreceli malzeme oranıdır. Yüzey pürüzlülük karmaşıklığına bağlı bir tek daha çukurun daha düşük kısımlarında gaz paketleri oluşturmak mümkün olduğu düşünülmektedir bu da temas hattını etkiler. Dolayısıyla sıvı-katı arayüzeyinin fraksiyonu ϕ_{LS} olarak ifade edilebilir:

$$\phi_{LS} = \frac{R_{mr}}{\%100} \quad (2.31)$$

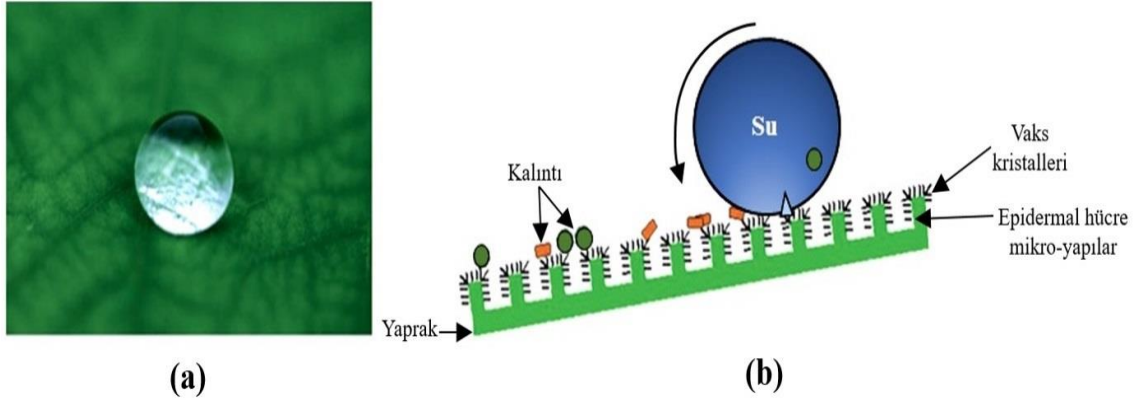
Bu analizler için 2D profilleri yüzey dokusu için ve temas açısının ölçüldüğü noktadaki temas hattı boyunca dik yönde ölçülmüştür (Kubiak *et al.* 2009).



Şekil 2.8. a) Sıvı ve pürüzlü yüzey arasında ıslanmayan temas görüntüsü(Cassie modeli)
b) Wenzel ve Cassie modelleri arasındaki aracı durum (Feng and Jiang 2006)

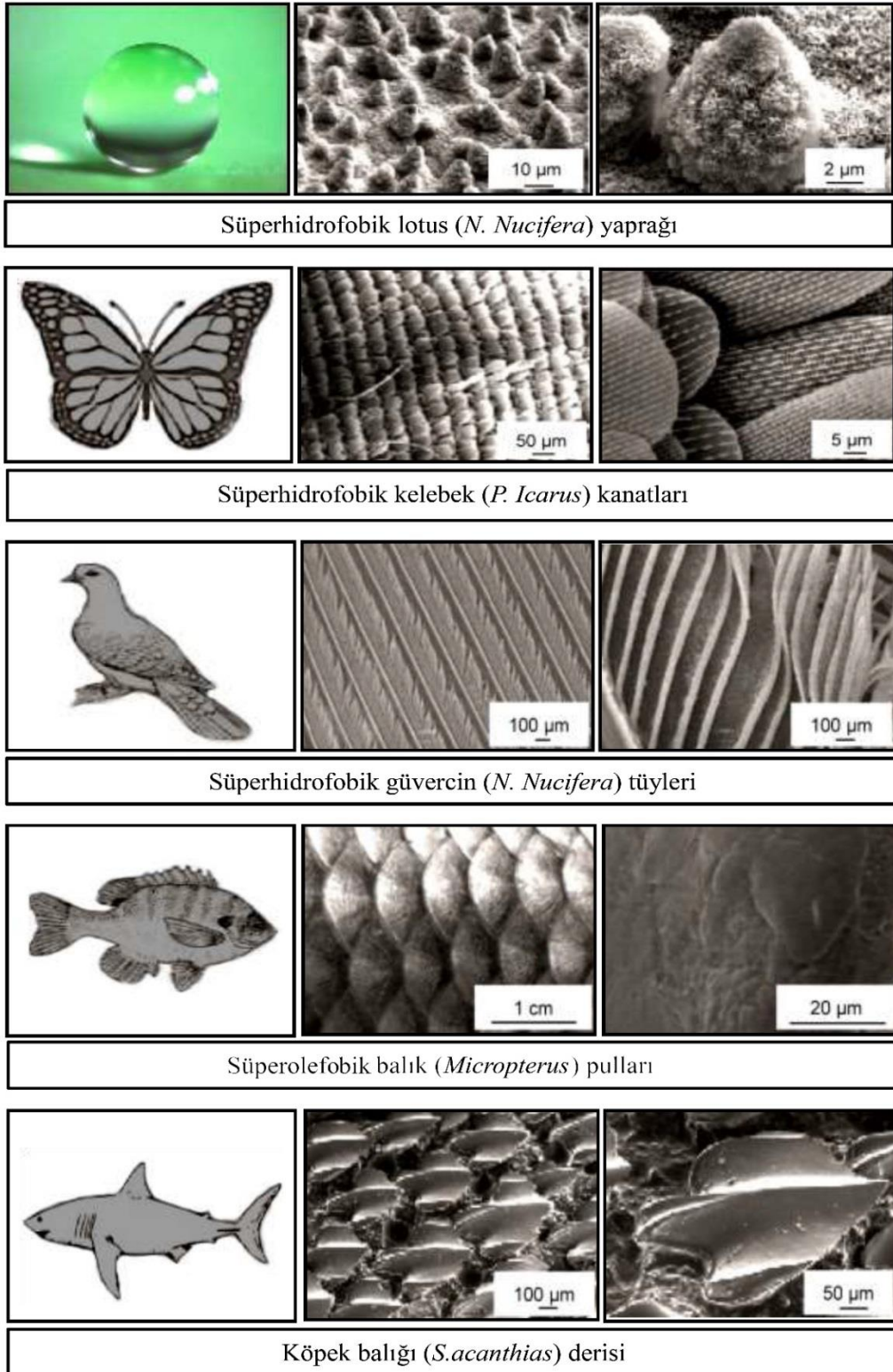
2.1.8. Doğal süperhidrofobik yüzeyler

Binlerce yıldır doğal seleksiyon ile yeryüzündeki tüm bitki ve hayvanlar da dahil olmak üzere tüm canlı organizmalar evrimsel olarak optimize edilmiş fonksiyonel sistemlerdir. Bu sistemlerin en ilginç özelliklerinden biri kendi kendini temizleme yeteneğidir. Kendi kendine temizleme özelliğine sahip yüzeyler de, yüzeye bırakılan su damlaları yuvarlanıp kayarak katı parçacıklar, organik sıvılar ve biyolojik kirletici maddeler gibi kirlilikleri yüzeylerden uzaklaştırabilmektedir. Kendi kendini temizleyen bu tür yüzeyler hem süperhidrofobiklik hem de kendi kendini temizleme özelliklerine sahiptir ve tipik temsilci olarak Lotus yaprağı ile bu olay "Lotus etkisi" olarak da bilinir (Şekil 2.9.b). Lotus yaprağın hiyerarşik pürüzlülüğü ve yüzey kimyası yaprağına süperhidrofobik özellik kazandırmaktadır ve bu bitkinin yapraklarının kabul edilebilir temas açısı 150° 'den daha büyük ve vaksila kaplanmış pürüzlü yüzeyi epidermal hücreler içermektedir. Lotus bitkisi yaprak yüzeyinin morfolojisinde bulunan ıslatma özelliği çok kötü olan bu tabaka Wenzel ve Cassie Baxter modellerine göre yüzey pürüzlülüğünü arttırmakta ve Lotus etkisi bu şekilde ortaya çıkmaktadır (Duparre *et al.* 2004; Luzinov *et al.* 2004). Temas açısı 150° 'den daha büyük ve kayma açısı 10° 'den daha düşük olan süperhidrofobik yüzeylerde su damlacığı yüzey düşük açıda eğime sahip olsa bile yüzeyden kürecik şeklinde yuvarlanarak kaymaktadır ve yüzeyde bulunan toz ve kirleri de beraberinde götürmektedir. Bu tür yüzeylere ise kendi kendini temizleyen yüzeyler denmektedir (Zheng *et al.* 2016).



Şekil 2.9. a) Statik temas açısı 150° 'den daha büyük olan lotus yaprağı üzerindeki su damlası b) Lotus etkisinin şematik görüntüsü (Samaha *et al.* 2012)

Lotus etkisi olayı sadece lotus yaprağı için geçerli değildir. Bazı bitki ve hayvan yüzeyleri yüksek hidrofobik özellik göstermekte ve kendilerini temizleme özelliği sebebiyle sürekli yüzeylerini temiz tutmaktadırlar. Örneğin, pirinç yaprakları, kelebek kanatları, köpekbalığı derisi, ağustos böceğinin kanadı, sivrisinek gözleri yapısal özellikleri ile su damlaları yüzeyden kaymaktadır. Daldığında balık kabukları hiyerarşik yapıları nedeniyle oleofobiktir. Bunun nedeni, 100-300 μm uzunluğunda ve 30-40 μm genişliğinde papillalar ile örtülü 4-5 mm çapa sahip kabuklarının yapısıdır (Şekil 2.10) (Bixler and Bhushan 2011). Köpek balığı deri dişçikleri olarak adlandırılan geriye eğik ve düzenli bir şekilde deri üstüne sıralanmış keskin yapılarla kaplanmıştır. Hayvanın derisi üzerindeki bu pürüzlü yapı ile daha az sürtünme direnci ve daha düşük güçle daha hızlı yol alır. Su ile çevrelenmiş bu özelliğe sahip yapı deniz organizmalarının büyümesi ve yapışmasına bağlı olarak denizden gelebilecek kirlenmeye karşı koruma sağlamaktadır (Jung and Bhushan 2009).



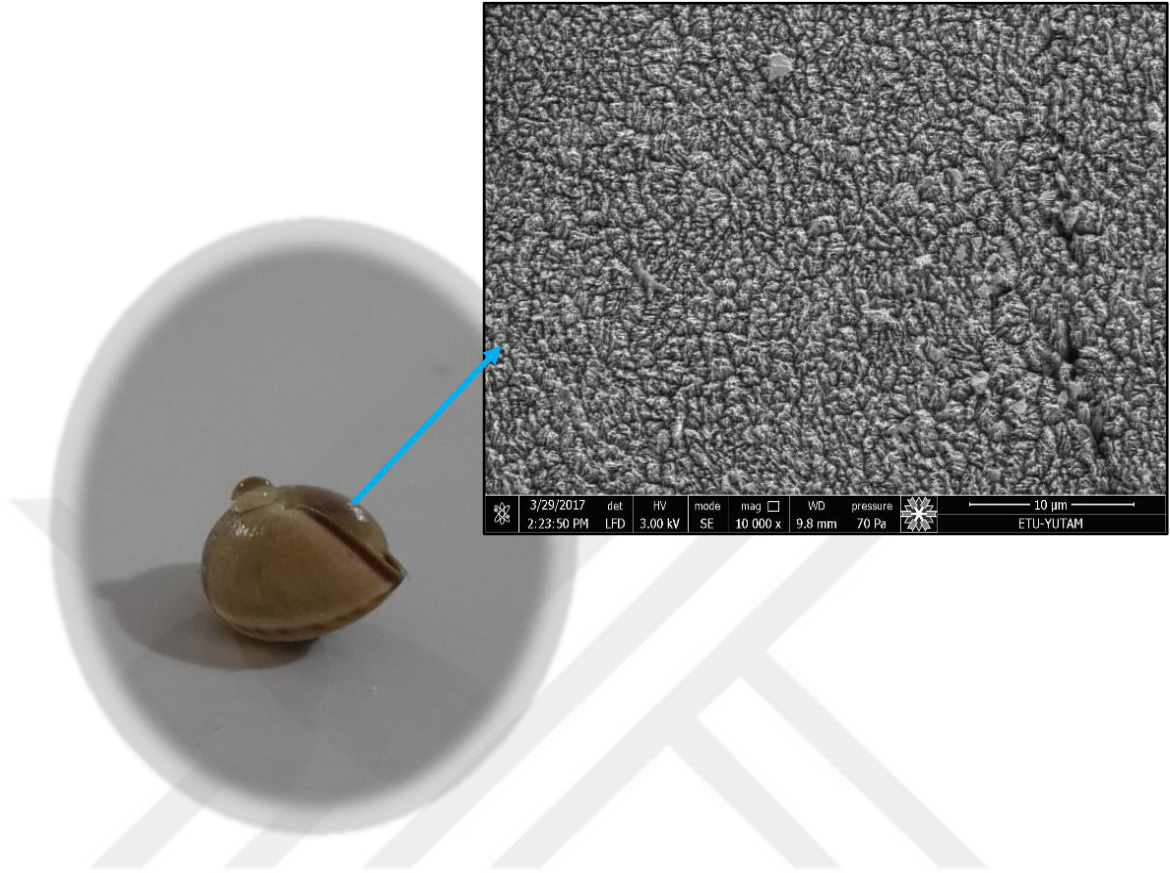
Şekil 2.10. Islanabilirlik özelliklerini kullanarak doğadan antifouling (çürüme önleyici) örnekler

Kendi kendini temizleyen düşük adezyona sahip süperhidrofobik yüzeyler görülmektedir. Doğada tipik kendi kendini temizleyen yüzeyler ve SEM görüntüleri (Bixler and Bhushan 2011)

Doğa, günlük uygulamalarda kullanılmak üzere birçok ögenin tasarımında ve inşasında yardımcı olması için birçok değerli bilgi sağlamıştır. Özel ıslatma yüzeylerinin geliştirilmesindeki güncel ilerlemeler, benzersiz ıslanma özelliklerine sahip ilk doğal yüzeylerin gözlemlenmesiyle neredeyse yüz yıl önce başlamış olan çalışmalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Bugüne kadar, doğal olarak oluşan bazı yüzeyler, biyomimetik, kendini temizleme ve süperhidrofobik materyallerin tasarımında potansiyel uygulamalar için faydalı şablonlar sunmak amacıyla yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Crawford and Ivanova 2015). Bu özel biyolojik çözüm, bilim insanları ve mühendisleri için çok parçalı yapılarla çok fonksiyonlu yapay malzemeler tasarlamak için bazı ilham kaynağı sağlar. nilüfer çiçeği (lotus), salyangoz kabuğu, midye, gül yaprakları, okaliptüs, karnabahar yaprağı, güvercin tüyü, ördek tüyü, köpek balığı derisi, örümcek ağı ve kelebek kanadı gibi birçok canlı süperhidrofobik ve süperoleofobik yüzey olarak örnek verilebilir. Doğal süperhidrofobik ve süperoleofobik özellikte taşıyan bazı canlılardan örnekler temin edilerek, Erzurum Teknik Üniversite bünyesindeki SEM cihazından görüntüler alınmıştır. Bunlar aşağıda özetlenmiştir:

- **Salyangoz kabuğu (*Lamprologus Ocellatus*)**

Salyangozlar çok nemli yerlerde yaşarlar. Yağmurlu günlerde kabuklarının mikroyapısal özellikleri sayesinde yüzeyleri kendi kendini temizleme özelliği sergilemektedir. Salyangoz kabuğu, aragonit ve protein kompozitinden oluşur ve bir protein katmanı ile kaplanmıştır. Ayrıca, salyangoz kabuğunun üst yüzeyi oluklu ve pürüzlü yüzeye sahiptir. Dolayısıyla, su altında süperoleofobik özellik gösteren bu pürüzlü yapı, su dışına çıktığında hidrofilik özellik göstermektedir (Şekil 4.1). Sualtında süperoleofobik gösteren bu yüzeyler kabuğunu temiz halde kalmasını sağlar. Böylece, ıslak salyangoz kabuğu zor kirlenir (Jiang *et al.* 2015).

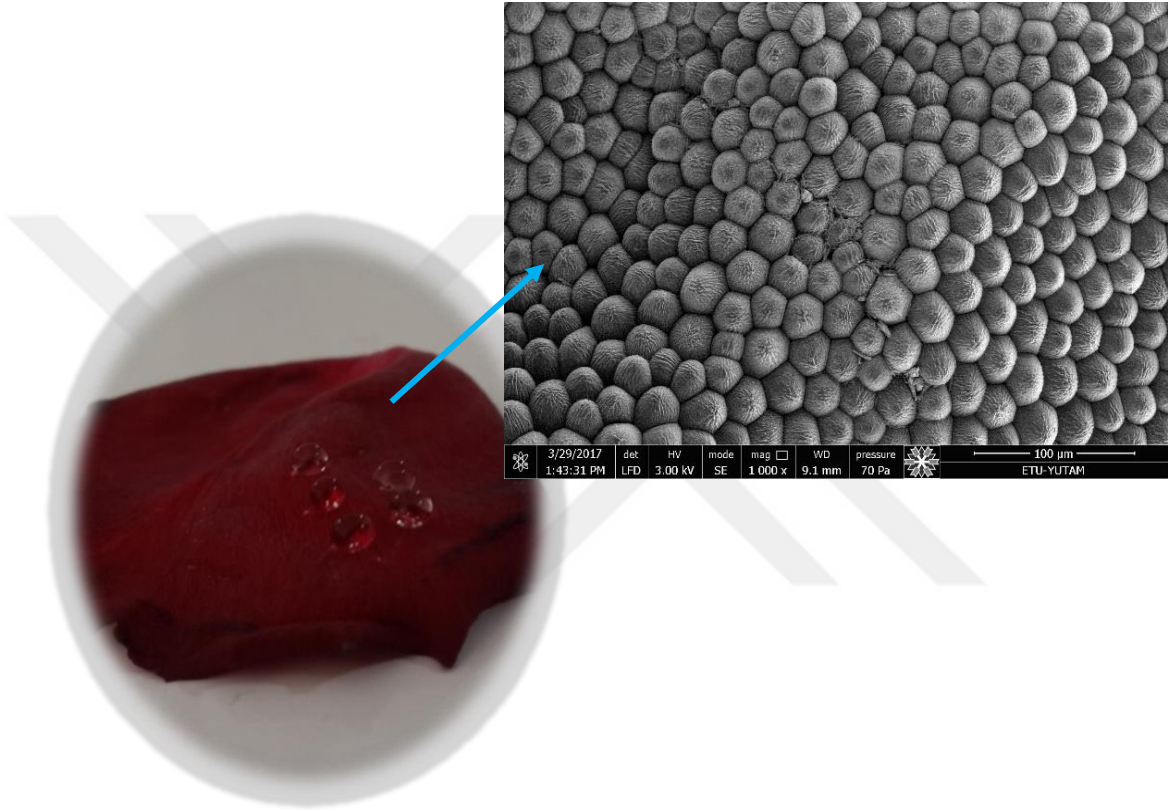


Şekil 2.11. Süperoleofobik salyangoz kabuğu ve SEM görüntüsü

- **Gül yaprağı**

Kırmızı gül, süperhidrofobiklik için yeterli pürüzlülüğü her bir yaprakta mikro ve nanoyapı hiyerarşisi kullanarak yararlanır. Bir gül yaprağı tipik lotus etkisindeki özellikleri veya petal etki özelliklerini gösterir. Daha spesifik olarak, her gül yaprağı yüzeyde bir mikropapil koleksiyonuna sahiptir ve her papilla da birçok nanokat içermektedir (Şekil 4.2). Petal etki, yaprak üzerindeki su damlaları yüzey süperhidrofobiliğinden (temas açısı yaklaşık 152.4°) dolayı küresel şeklini alır, fakat yaprak yüzeyinin suyla yüksek yapışma kuvvetine sahip olduğundan damlalar yuvarlanarak ilerleyemez. Lotus etkisinden tek farkı suyun yüzeye yapışma kuvveti çok yüksektir (Bhushan and Nosonovsky 2010).

Mikro yapıların perdesi ve nanoyapı yoğunluğu, hem yüksek hem de düşük yapışma derecesine sahip süperhidrofobik yüzeylerin oluşturulmasında kritik olduğu bilinmektedir. Buna ek olarak, endüstriyel uygulamalar için, mekanik dayanıklılık ve aşınma direnci istenen yüzeylerde petal etki gereklidir (Ebert and Bhushan 2012).

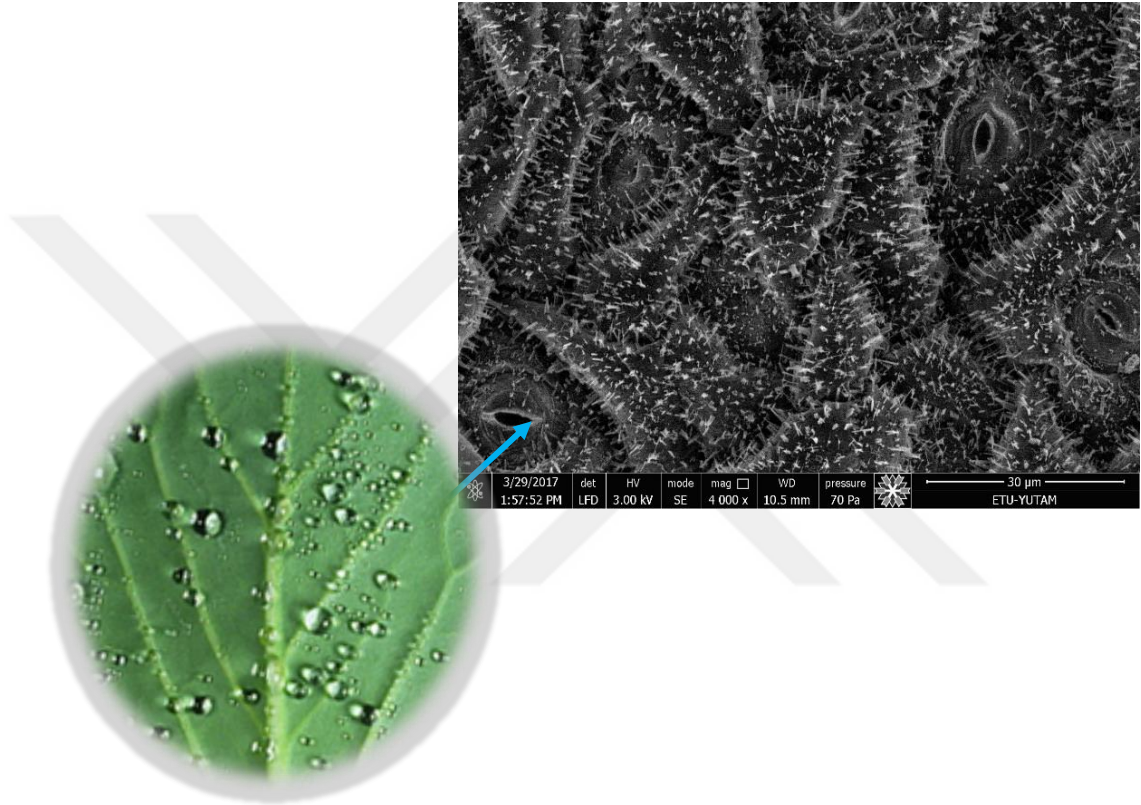


Şekil 2.12. Süperhidrofobik gül yaprağı ve SEM görüntüsü

- **Karnabahar (*Brassica oleracea*)**

Düz epidermis hücreleri olup, yoğun epikutikular wax (bitkilerde yüzey mumu) kristalleri tabakası olan *Brassica oleracea* türleri 160° 'den büyük temas açısına sahiptirler. *Brassica oleracea*'nın düz hücreleri uzun ve kırılğan dallı mum, çubuk şekilli yapı ile kaplıdır (Şekil 4.3). Lotus yüzeyinin mikro/ nano-ikili yapısının aksine, *Brassica oleracea*'nın yüzeyi bölünmez mikroyapısı içindeki wax kristaloidlerinin dentritik çubukları ve tüpleri ile özel bir yapıya sahiptir, su temas açısı ise 161° olup,

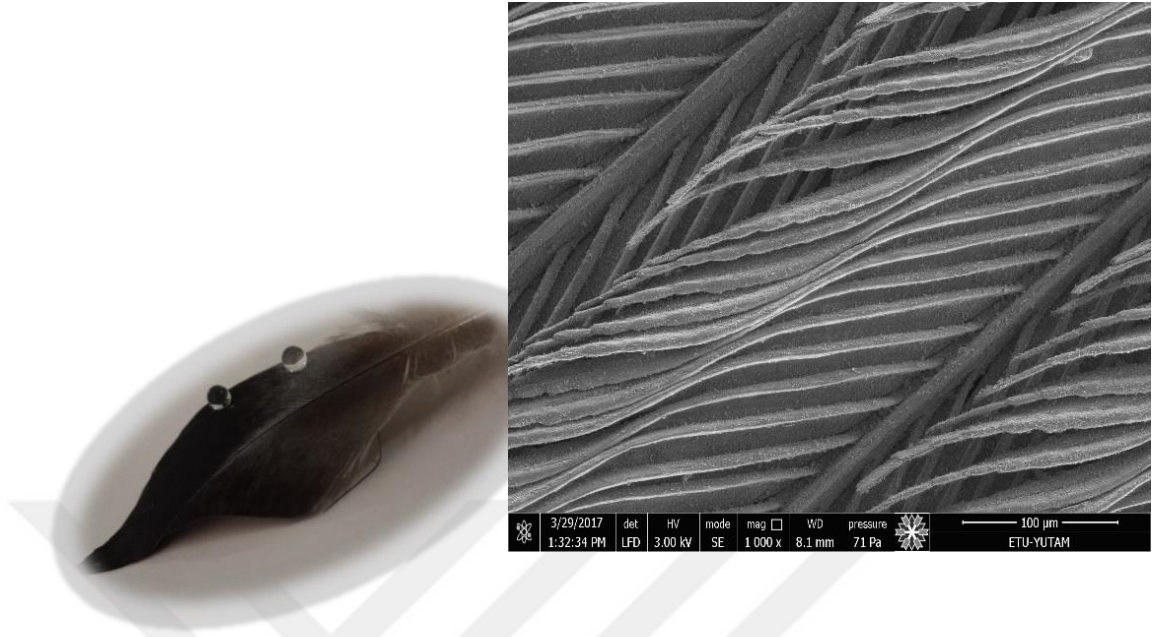
kendi kendini temizleme etkisi vardır (Ensikat *et al.* 2011). Yapılan bir çalışmada, Brassica oleracea benzeri süperhidrofobik polistiren (PS) yüzey, ortam atmosferi altındaki bir kademeli döküm işlemi ile hazırlanıp, yapılan analizler sonucunda elde edilen mikro yapı süperhidrofobikliği doğrulamıştır (Tan *et al.* 2008).



Şekil 2.13. Süperhidrofobik karnabahar yaprağı ve SEM görüntüsü

- **Güvercin tüyü**

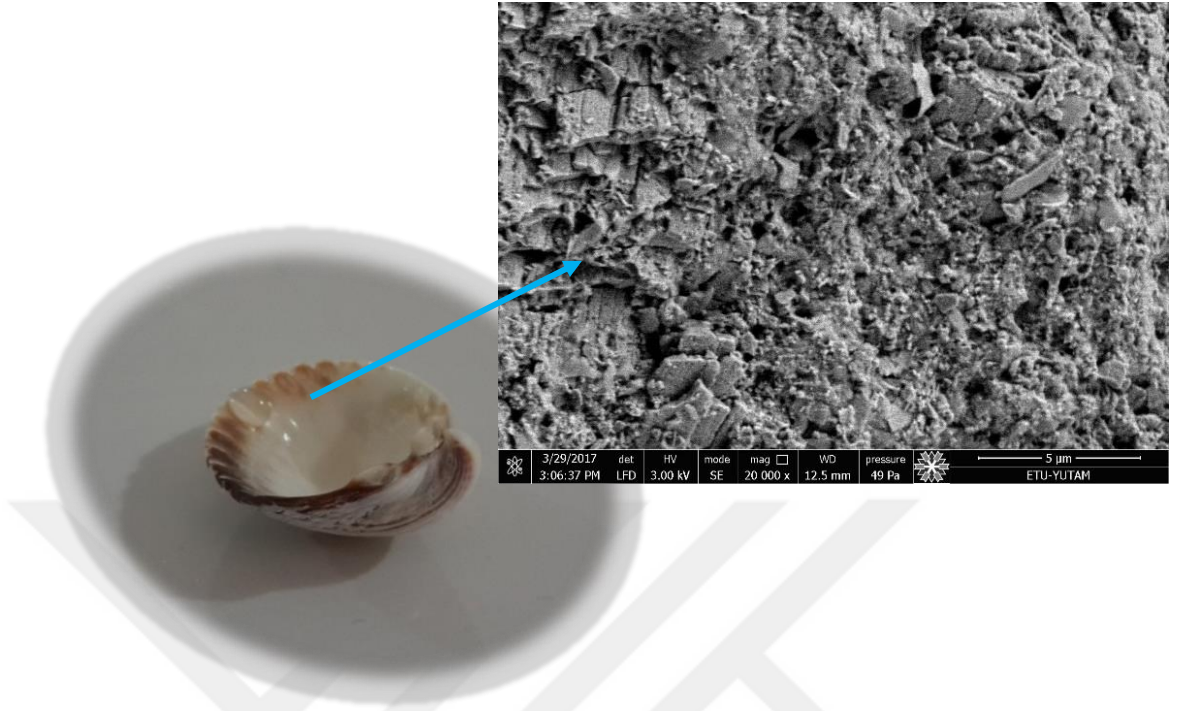
Birçok kuş tüyü hidrofobik özellik gösterir (görünür bir temas açısı 100-140°). Bir güvercin tüyünün SEM görüntüsü Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Morfolojisi keratinden yapılmış uzun tüyler ve tüylerin üzerinde bulunan çengelli dalcıklar (kancalar) oluşan bir ağdan oluşur. Süperhidrofobiklikte önemli bir rol oynayan bir morfolojiye sahiptirler (Bhushan *et al.* 2009). İyice temizlenmiş bir kanat üzerinde su damlası oldukça yüksek 140-150° temas açısı göstermektedir.



Şekil 2.14. Süperhidrofobik güvercin tüyü ve SEM görüntüsü

- **İstiridye kabuğu**

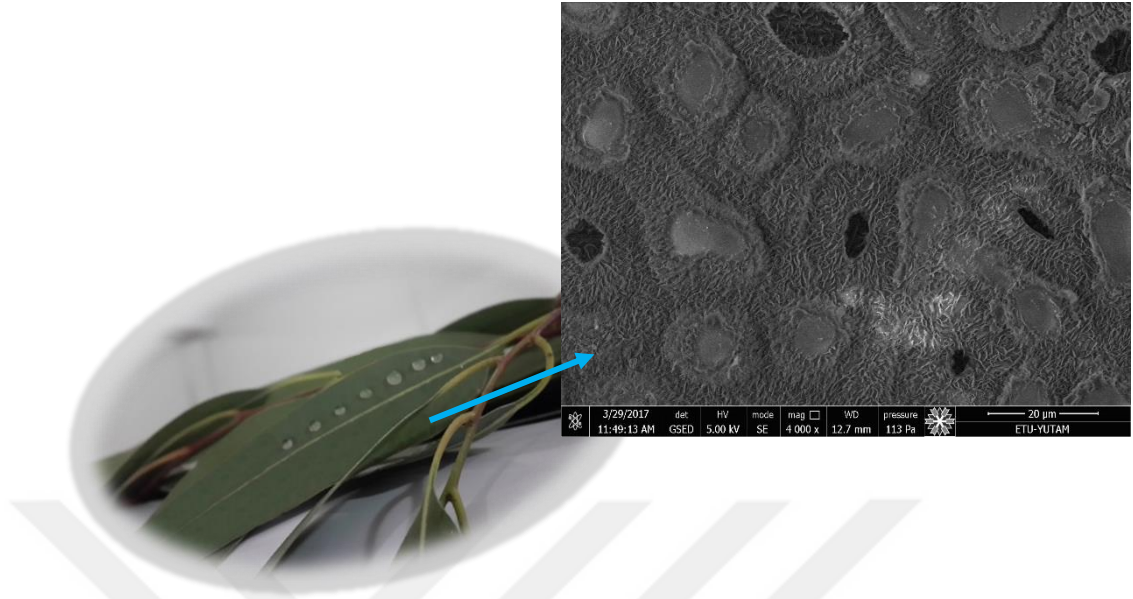
Bir istiridyenin kabuğunun hem dış hem de iç yüzeyi her zaman temiz kalmaya devam eder. Genellikle havadaki hidrofilik bir yüzey, suda oleofobik olabilir. Yüzeyi hidrofilik CaCO_3 'dan oluşan bir istiridye kabuğu su altında oleofobiktir. İstiridye kabuğunun iç kısmı, hiyerarşik mikro/nano yapısı nedeniyle süperoleofobik ve düşük yapışmaya sahiptir (Şekil 4.5). Su altında süperoleofobik olup, atmosferde süperhidrofilik olan bu tür yüzeyler günümüzde, deniz ekipmanlarının ve petrol sızıntısı yapan deniz petrol sahalarının neden olduğu petrol kirliliği konusunda çözüm olarak kendi kendini su altında temizleyen bu yüzeylerden faydalanılmıştır (Jiang *et al.* 2015).



Şekil 2.15. Süperoleofobik istiridye kabuğu ve SEM görüntüsü

- **Okalıptüs**

150°-165° arasında temas açısına sahip olan okalıptüs yaprağı, yüzeyindeki wax kristalleri sebebiyle süperhidrofobik özellik sergiler. Bir çok okalıptüs epikutikular (yüzeysel) wax'ın ana bileşenleri uzun zincirli β -diketon tubülleri ve uzun zincirli primer alkollerdir. Tubüller yaprağa mat yeşil görüntü verirler ve primer alkol açısından zengin mumlar ise aşınmaya karşı daha dirençli plakalara benzer yapılar oluşturur (Wirthensohn 1998). Ayrıca yapılan SEM görüntüsünde mikroyapısı sonucunda yaprak yüzeylerinin bir dizi stoma içerdiği ve bir çıkıntı ve tümsekler tarafından baskın bir kaba yüzey bölgesi ile çevrelenmiştir. Stoma çıkıntıları ve yüzey tümsekli yapısı ile stomalar nanometre ölçeğinde sütun yapılarıyla görünmektedir (Şekil 4.6).



Şekil 2.16. Süperhidrofobik okaliptüs yaprağı ve SEM görüntüsü

2.1.9. Süperhidrofobik ve Süperoleofobik yüzey ve kaplamaların uygulama alanları

Çizelge 2.1. Süperhidrofobik malzemelerden elde edilen ürünler (Senez *et al.* 2014)

• Kaplamalar • Anti-kirlenme • Anti-yoğuşma • Anti- friksiyon • Anti-buzlanma • Anti-pıhtılaşma • Anti-korozyon • Küf ve küfe karşı direnç	• Kumaşlar • Yalıtım Macunları • Elektronik • Evaporatif tuzdan arındırmada kullanılan ürünler (desalinasyon)
---	--

Süperhidrofobik yüzey ve kaplamalar ile ilgili yapılan son gelişmeler ile yakında mevcut ürünlerin çoğu süperhidrofobik ürünlere dönüştürülebilir olacaktır (Çizelge 2.1). Süperhidrofobik teknoloji kaplamalara yeni işlevsellik katar ve muhtemelen pek çok yeni ürün bu yeni işlevselliğe dayalı olacaktır. Bu yeni ürünler ise, su iticilik, kendi kendini temizleme, anti-biyolojik kirlenme, anti-korozyon, desalinasyon gibi özelliklere sahiptir (Simpson *et al.* 2015). Kendi kendini temizleyen cam, süperhidrofobik boyalar ve diğer mimari kaplamalar ve tekstil ürünleri uygulamaların potansiyel alanlarından bazılarıdır. Yoğun araştırma faaliyetleri daha az pahalı malzemeler kullanılarak kendi kendini temizleyen tekstil ürünlerini yapılmaya başlanmıştır. Gümüş ve titanyumdioksit nanopartiküller içeren yeni teknikler rapor edilmiştir. Bu çok fonksiyonlu tekstiller biyomedikal elektronik cihazlarda uygulama alanları bulabilir (Xue *et al.* 2012; Bhattacharyya 2014). Ticari olarak hemodiyaliz membranı yapımında kullanılan polimerlerin çoğu hidrofobik karakterdedir. Kanın hücresel elemanları ve proteinler diyalizör ve setlere temas ederler. Biyouyumluluk terimi bu etkileşimlerin derecesini belirlemek için kullanılır. Bir materyal kan elemanları ile ne kadar az etkileşime giriyor ise, o kadar biyouyumludur. Bu nedenle süperhidrofobik kaplamalar biyouyumluluk açısından da büyük önem taşımaktadır (Clark *et al.* 1995).

Araştırmalar uzun ömürlü, mekanik olarak güçlü ve dayanıklı bu tür yüzeyler yapmaya yönlendirmiştir. Ayrıca bu yüzeyler suya dayanıklıdır, dolayısıyla da bu yüzeyler mikroorganizmaların büyümesine karşı dirençlidir. Böylece onların anti-kirlenme ve anti-bakteriyel özellikleri de dikkat çekmektedir. Süperhidrofobik kaplamalar, sürekli yoğun tuzlu ortama maruz ayrıca yosun ve diğer deniz organizmaları ile çevrelenmiş deniz araçları, denizaltılar ve petrol kuleleri üzerine koruyucu kaplama olarak uygulanmaktadır (Chambers *et al.* 2006). Bu tür kaplamalar ile tıbbi cihazlar büyük ölçüde yangı ve kontaminasyon riskini azaltacaktır. Kendi kendini temizleme ve süperhidrofobik özelliği nedeniyle, işlenmiş yüzeylerde bakterilerin barınmasını son derece zor hale getirilmektedir. Kirlenici sıvılarla temas edilmesi sonucunda, süperhidrofobik kaplı biyomedikal malzeme yüzeylerinin steril kalmasını sağlamaktadır. Cerrahi aletler, tıbbi cihazlar, temizlik malzemeleri üzerinde biyo-malzeme-hücreleri etkileşimlerinin ex-vivo yüksek verimli analizi için platformlarda,

ilaç salınımı için küresel parçacıklı yüzeyler hazırlamak için çeşitli medikal uygulamalarda kullanım alanları mevcuttur (Middleton and Tipton 2000; Li *et al.* 2005). Mermerler ve kumtaşı gibi inşaat malzemesi üzerinde kaplama olarak uygulandığında, bu yüzeyler çevre kirliliği ve asit yağmurlarına karşı koruma sağlayabilir (Manoudis *et al.* 2009). Süper hidrofobik kaplama, insanların ter ve kirlerine maruz kalarak kolayca bozulmayan ve bu durumda ömürleri artırılmış süperhidrofobik kağıt para üretiminde kullanılmaktadır (Ogihara *et al.* 2012). Soğuk ülkelerde yollar, uçak ve enerji hatları için anti-buzlanma özellikli kaplamalar, inanılmaz ekonomik ve emniyet avantajları sağlama potansiyeline sahiptir. Birçok neden buzlanmaya neden olmaktadır, çoğu bir katı yüzey üzerine aşırı soğutulmuş su damlacıklarının çarpması nedeniyle oluşmaktadır. Aşırı soğutulmuş suyun neden olduğu buzlanma, “dondurucu yağmur”, “atmosferik buzlanma”, “darbe buzu” olarak da bilinen bu durum, kırık enerji hatları, yol şeritlerinin buzlanması ve uçakların kanat profili için ölçülemez ekonomik kayıplara neden olmaktadır. Anti buzlanma sağlayan süperhidrofobik kaplamalar bu sorunları ortadan kaldıracaktır (Liu 1999; Lasher-Trapp *et al.* 2008; Cao *et al.* 2009). Mikroreaktörlerde ve diğer mikroakışkan cihazlar son zamanlarda çok ilgi kazanmış ve bu cihazlar içinde sıvı akış kanalları bir süperhidrofobik kaplama uygulamasından büyük ölçüde yararlanılabilir (Tropmann *et al.* 2012; Bhattacharyya 2014).

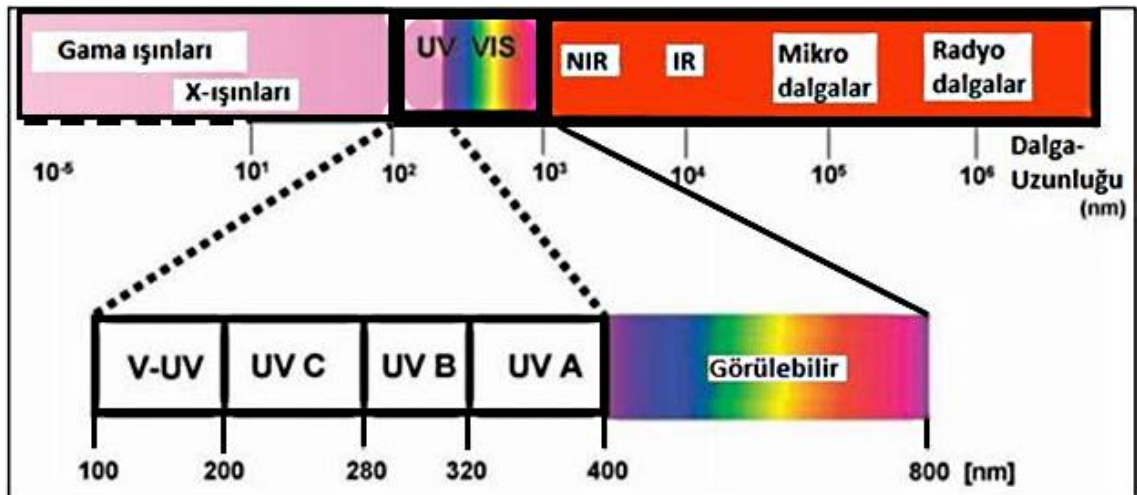
Özel ıslanabilirlik ile fonksiyonel malzemeler için artan talep ile biyolojiden esinlenmiş süperoleofobik malzemelerin gelişimi üzerine odaklanılmıştır. Süperoleofobikliğin uygulama alanı oldukça geniştir. Makroskopik uygulamalar tüketici için elektronikte anti-parmak izi ve anti-reflektif camlar, cerrahi aletler için anti-kirlenme, medikal implantlar, tekstil ürünleri, gıda paketlenme, deniz ekipmanları, tekstil ve gemi sanayi için sürüklemeyi azaltan kaplamalar, yağ-su emülsiyonları ayrılması için etkili membran teknolojileri, katı yüzeylerin ıslanma işlemi üzerinde tüm endüstriyel prosesler için yağlama iyileştirilmesi (örneğin; yarı iletken teknolojisi vb.) içerir. Mikro ve nano teknolojide öngörülenler gelişmekte olan uygulamalar; mikroelektronik endüstrisi için kolloidal nesnelerin kendiliğinden-montajı, biyolojik hücrelerin üç boyutlu (3D) kültürü ve mikroakışkan cihazlardır. Süperoleofobik yüzeyler optik cihazlar, güneş panelleri ve kendi kendini temizleyen pencereler dahil endüstriyel uygulamalarda ilgi gören yüksek

saydamlık, kendi kendini temizleme, anti leke, anti kirlenme, düşük sürüklenme özellikleri sergiler. Yağları itme yeteneği olarak adlandırılan süperoleofobik terimi, ayrıca petrol boru hatlarının olası düşük sürüklenme durumu ve elektronik dokunmatik ekranların anti-lekeleme (kirlenme) özellikleri ile ilgi çekmektedir (Senez *et al.* 2014; Martin and Bhushan 2017).

2.2. UV Işınları Yardımıyla Sertleştirilerek Kaplama Yöntemi

2.2.1. UV ışınları

Ultraviyole terimi morötesi ışınım anlamına gelmektedir ve görünür morötesi ışıktan daha kısa ama X ışınlarından daha uzun dalga boyuna sahip olmakla birlikte elektromanyetik radyasyon olarak tanımlanır. UV spektrumu; UV (40-200 nm), UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm) ve UVA (320-400 nm) dalga boyu ile ayrılmıştır (Şekil 2.17). UVA yeryüzüne ulaşır fakat UVB ozon tabakası tarafından engellenir ve oldukça tehlikelidir. Neredeyse UVC yeryüzüne hiç ulaşmaz ve sağlık açısından en tehlikeli ışınlardır (Maverakisa *et al.* 2010).



Şekil 2.17. UV ve görünür bölge ışık spektrumu (Schwalm 2006)

$$E = N \cdot h \cdot \nu = N \cdot h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2.32)$$

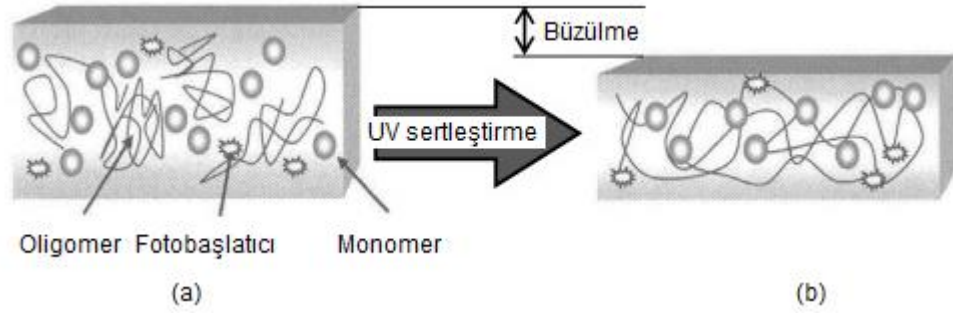
Denklem 2.32’de Molar uyarma enerjisi (E) ile ışığın dalgaboyu (α) arasındaki ilişkisi verilmiştir. Denklemde, c = ışık hızı, N = Avagadro sayısı’dır.

2.2.2. UV-Işınlarıyla Sertleştirilerek Hazırlanan Sistemlerin Bileşenleri

UV ışınlarıyla sertleştirme teknolojisi; fotobaşlatıcı, monomer, oligomer içeren kaplama sistemlerinden oluşur (Şekil 2.18). Kaplama, oligomer türü ve reaktif seyrelticiğine bağlı olarak farklı viskozitelerde sıvı halde uygulanarak, uygun dalga boyunda ve enerjideki UV ışığı altında sertleştirilmektedir Sertleşme serbest radikalik ya da katyonik mekanizma ile ilerler. UV ile sertleşme sonrası kaplama yüksek molekül ağırlıklı, çapraz bağlı ve yapışma özelliği olmayan bir yapıdadır (Lee and Kim 2006).

Çizelge 2.2. Foto ile başlatılmış serbest radikal polimerizasyon ile sertleşen kaplamaların temel bileşenleri (Schwalm 2006)

Bileşenler	Yüzde	Fonksiyon
Prepolimer veya oligomer	25-90	Film oluşturma ve temel özellikler
Fotobaşlatıcı	1-8	Polimerizasyonu başlatma
Reaktif seyreltici	15-60	Film oluşturma ve viskozite kontrol
Katkılar ve pigmentler	1-50	Stabilizasyon, akışkanlık kontrolü, yüzey özelliklerinin kontrolü, vb.



Şekil 2.18. UV-sertleştirme teknolojisinde kaplamanın temel prensibi

(a) UV ile sertleşebilen bir formülasyon (b) UV-ile sertleştirilmiş bir kaplama (Nkeuwaa *et al.* 2014)

2.2.2.a. Prepolimer veya oligomer

Oligomerlerin kimyasal yapısı, sertleştirme işlemi öncesi ve sonrasındaki bir formülasyonun fiziksel özelliklerini tanımlamaktadır. UV sertleştirmede kullanılan malzemelerin kimyasal yapılarının anlaşılmasıyla, mekanizmanın reaktivitesi, viskozitesi, kimyasal direnci, adezyonu, esnekliği, ayrışması ve maliyeti hakkında tahmin edilebilir. Endüstride kullanılan 4 ana reaktif oligomerler; epoksi, tiyol-dien, doymamış poliestere/stiren ve akrilat oligomerleridir (Lee and Kim 2006; Doğruyol 2011). Epoksi oligomerler, metal yüzeyine iyi tutunabilmeleri, kimyasal maddelere ve ısıya karşı dirençli olmaları nedeniyle, metallerin fonksiyonel ve dekorasyon amaçlı kaplanması için çok kullanılmaktadır. Epoksi oligomerler plastik, metal, cam, tahta gibi birçok yüzeyde kullanılmaktadır (Doğancı 2006). Tiyol oligomerler, elektronca zengin ya da fakir dienler ile bir araya geldiklerinde çok çabuk polimerizasyona uğrarlar ve üstün mekanik özelliklere sahip, yapışma problemleri en aza indirilmiş polimerik koruyucu filmler oluştururlar. Tiyol-en sistemleri iki basamakta gerçekleşen serbest radikal zincir mekanizması üzerinden polimerleşirler. Birinci basamak, tiyollerin karbon merkezli radikallerinden hidrojen abstraksiyonu ile tiyol radikallerini oluşturması, ikinci basamak ise tiyol radikallerinin başka bir en fonksiyonel grubuna ait karbon atomuna katılmasıdır. Doymamış poliestrelerin polimerizasyon süreçlerinin tamamlanması için katalizör ve hızlandırıcı maddelere ek olarak kullanılır. Bu reçineler kolay kullanıma sahip ve maliyeti düşük olmasına rağmen zehirli stiren monomerlerin buharlaşma ve sertleşme esnasında yüksek oranda çekme meydana gelmektedir (Mert 2006; Sacks

1982; Shih *et al.* 2004). Akrilat oligomerlerin birçok formülasyonu mevcuttur. Bunlar; poliesterler akrilat, epoksit akrilat, polieter akrilat, poliüretan akrilat'dır. Epoksi akrilat ve üretan akrilat zincirleri orijinal olarak hidrofobiktir fakat temelindeki hidrofilik bileşenleri tarafından, bu zincirler su içinde dağılabilirler. Bu zincirler akrilat gruplar arasında radikal başlatılan reaksiyonlarla polimerize edilebilirler (Kim 2016).

2.2.2.b. Reaktif seyrelticiler

Reaktif çözücüler oligomerin viskozitesini düşürmek ve kaplama filminin fiziksel özelliklerini iyileştirmek için kullanılırlar. Reaktif çözücüler (monomerler) tek ve çok fonksiyonel gruplu monomerler olmak üzere iki grupta toplanmaktadır. Tek fonksiyonel gruplu monomerler elde edilen filmin sağlamlığını ve esnekliğini de etkilemekle birlikte, uygulanan yüzeyi iyi ıslatarak filmin yapışmasını ve parlaklığının da artmasını sağlamaktadır. Vinil pirolidon, 2-fenoksietil akrilat, 2-etoksietil akrilat tek fonksiyonel gruplu seyrelticilerden bazılarıdır. Çok fonksiyonlu reaktif çözücüler ise, iki ya da daha çok fonksiyonel grup içeren, çapraz bağlanma oranını artıran, filmin sertlik, sağlamlık ve kimyasal maddelere dayanıklılık gibi fiziksel özelliklerini ayarlayabilen monomerlerdir. Kullanılmaları halinde kaplamaları sert, kırılğan ve ısıya dayanıklı hale getirirler (Schwalm 2006; Mülazım 2011).

2.2.2.c. Fotobaşlatıcı

UV ile sertleştirme teknolojisi, fotokimyasal olarak reaktif sıvı bileşenlerin katı kaplama filmine dönüşmesi esasına dayanmaktadır. Fotobaşlatıcı türü serbest radikal, katyon veya anot olabilir. UV kaplamaların büyük çoğunluğu serbest radikal fotobaşlatıcılara dayanmaktadır. Temel radikal polimerizasyonların ana bileşenleri:

- Kaplama sonunda istenilen özellikleri yöneten polimerize edilebilir çift bağların çok sayıda içeren reaktif reçineler,

- Formülasyonun viskozitenin azaltılması veya ayarlanması için sorumlu olan kopolimerizasyon edilebilir, monomerik seyrelticiler, geleneksel formülasyonlar içinde çözücü tarafından alınan bir fonksiyon,
- Başlatıcı maddeleri ve fotobaşlatıcı içeren fotobaşlatıcı sistemler veya fotobaşlatıcılar,
- Eğer gerekirse, diğer kaplama katkı maddeleri, yüzey aktif katkı maddeleri gibi, kayma katkı maddeleri, pigmentleri ışık stabilize ediciler ve dolgu maddeleri (Schwalm 2006).

Fotobaşlatıcının uygun bir dalga boyundaki ışık absorpsiyonu sonucunda oluşan reaktif türler, tek fonksiyonlu monomerlerin polimerizasyonunu sağlarken, çok fonksiyonlu monomerlerin çapraz bağlı yapılara dönüşmesini sağlar. Fotobaşlatıcı sistemin etkinliği, absorpsiyon özelliğine, radikal oluşumu ve radikal monomere katılımının etkinliğine, kokusuz, zehirsiz ve iyi depolanma özelliğine sahip olması ile ilgilidir. Fotobaşlatıcıların UV ışığı tarafından, monomerlerin polimerizasyonunu başlatılabilecek serbest radikal veya iyon gibi reaktif tür üretmeleri ve monomerlerin de bu aralıktaki ışık tarafından bozularak serbest radikal veya iyon vermemeleri gerekir (Özköse 2013).

2.2.2.d. Katkılar

Polimerlere istenilen özellikleri kazandırabilen nanopartiküller, reaktif olmayan dolgu pigmentleri, UV stabilizatörler, köpük kesici, kaydırıcı ve yüzey ıslatıcılar, yumuşatıcılar, yapışmayı artırıcılar, stabilizatörler ve boyalar katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır. Sertleşmiş filmin dayanıklılığı artırmak için örneğin engellenmiş amin ışık stabilize ediciler (HALSs), ultraviyole ışık absorpsiyonları (UVAs) veya kaplama formülasyonuna her ikisinin kombinasyonu eklenerek stabilize katkı maddeleri eklenmektedir (Kartal 2009; Özdemir 2013).

Katkı maddelerinden bazıları şunlardır:

- Köpük kesiciler (silikonlar)
- Islatıcılar(Silikon yağları)
- Düzgünleştirici ilaveler(silika veya kil)
- Yapışmayı arttırıcılar
- Yüzey sürtünmesini düşüren kaydırıcılar
- Reaktif olmayan reçineler
- Boyar maddelerdir (Alkış 2012; Özdemir 2013).

2.2.3. UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamalar

Radyasyon, madde ile etkileşimi herhangi müdahale olmadan emici hacme bir verici kaynağından enerji geçişini tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Polimerizasyonun başlangıcı 1960 öncesi bildirilen sonuçlarda üretilen ısı tarafından hızlandırılan mekanizmalar olarak bilinmekteydi ancak uzun zamandır UV radyasyon olarak bilinmektedir. Monomerik, oligomerik ve polimerik maddelerin radyasyon prosesi ile ilgili endüstriyel uygulamalar yüksek yoğunluklu ultraviyole lambalar tarafından hızlandırılan elektronlar ve fotonlar esasen iki elektrik kaynağından üretilen radyasyona bağlıdır. Bu ikisi arasındaki fark hızlandırılan elektronlar madde içerisine girebilirken yüksek yoğunluklu UV ışığı yüzeyi etkiler ve sadece kütle tarafından durdurulur (Kaya 2013). Genellikle UV ışığı ve elektron demeti ile ışınlama ile monomerler, oligomerler ve polimerlerin işlenmesi sertleştirme olarak adlandırılır. Bu terim polimerizasyon, çapraz bağlama ve yüzey modifikasyonu ve aşılama dâhil olmak üzere çoğu kimyasal reaksiyonları kapsar. Sıvının katıya dönüştürülmesi işlemi temel alınan bu proses molekül ağırlığından 10,000 kat daha az kütleye sahip uçucu olmayan monomer ve oligomer bileşimler için kullanılmak üzere tasarlanmıştır. Bu düşük viskoziteye sahip malzemelerde uçucu çözücüler kullanılmadan uygulanmalıdır. Bu işlem çevre için faydalıdır, özellikle de hava kirliliği adına oldukça önemlidir. Aslında bazı devletlerin yasama faaliyetlerinde yapıştırıcı, baskı mürekkebi, boya ve kaplamalarda UV sertleştirme işlemi çevre dostu olarak tanınmıştır (Schwalm 2006).

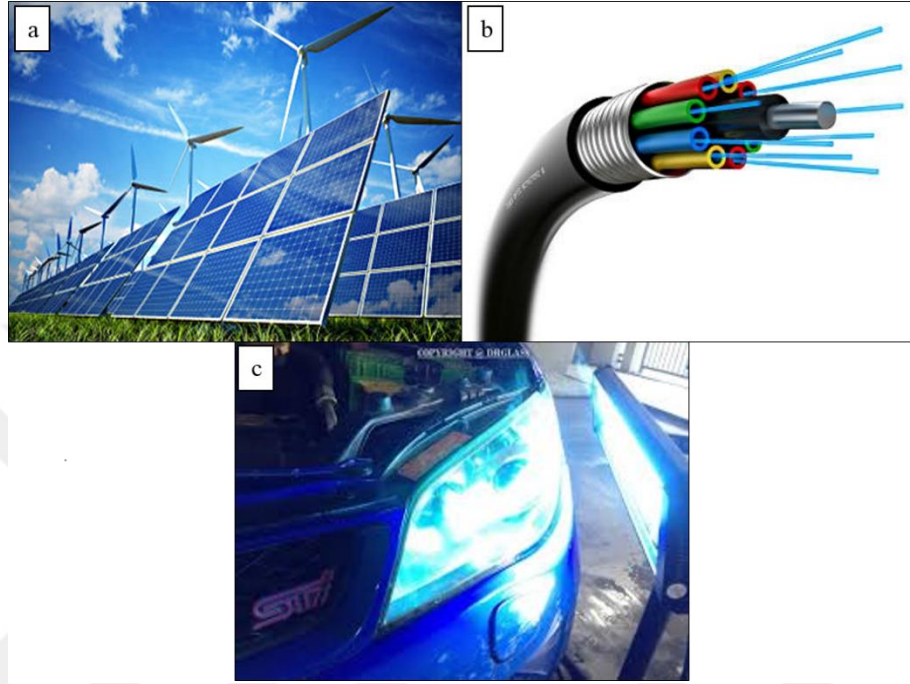
UV prosesinin başka olumlu bir yönü daha vardır. Bu proses elektrik enerjisinin hem verimli hem de temiz kullanılmasında rol oynar. Su bazlı teknolojisi ile karşılaştırıldığında, uçucu organik bileşik (VOC) tabanlı teknolojilerin enerji tüketiminde daha çevreci olduğu görülmüştür. UV ışınlama prosesi, ekipmanları basit, küçük, satın alma ve işleme için önemli ölçüde daha az pahalı olduğu için düşük maliyetli bir seçenektir (Berejka 1999). Özetle, UV teknolojisi, maliyeti düşürür, yeni ve genellikle daha iyi ürünler yapar, verimliliği artırır ve üretimi hızlandırır. Aynı zamanda daha az enerji kullanarak, büyük ölçüde kirli atıkları azaltır, yanıcı ve kirletici çözücülerini ortadan kaldırır. Sağlık kuruluşları ve çevre örgütleri için içerisinde organik yapıların bulunmadığı ya da çok az oranda bulunduğu kaplama ürünlerinin (uçucu organik maddelerin insan sağlığına ve çevreye verdiği zarar sebebiyle) gelişimi oldukça önemlidir (Sokol 2003).

2.2.4. UV ışınlarıyla sertleşebilen kaplamaların kullanım alanları

UV sertleşme donanımı, alternatif kurutma ekipmanları ve tek başına kullanılan cihaz üniteleri ile, geniş kaplama ya da baskı makineleri ile birleşim halinde, çok sayıda farklı boyutlarda, güçlerde, tasarımlarda mevcuttur (Kaya 2013). UV ekipman tip seçimi, taban malzeme içeren, kaplama, boyama, yapışkan veya mürekkep kullanılmak üzere yapılan işlem ile ilgilidir ve parçanın kaplanması için ışınlandırma işlemine tabi tutulur. Taban malzeme iki boyutlu veya üç boyutlu olarak ışınlanabilir ya da gerekirse ışınlama taban malzemenin küçük bir bölümüne uygulanabilir.

UV ile sertleşme teknolojisi endüstrinin birçok alanında uygulanmaktadır. Paketleme sanayisinde baskı, cilalama ve laminasyon işlemlerinde kullanılmaktadır. Otomotiv sektörü, optik fiberler, mobilya sektörü, kompakt diskler, far camları veya üst baskı vernikleri (afiş, yüksek parlak ambalajlama), parkelerde şeffaf kaplamalar, ağaç, kağıt, plastik ve metal kaplama, yapıştırıcıların üretimi ve opto-elektronik gibi endüstriyel alanda kullanılmaktadır (Mülazim 2011; Doğruyol 2011). UV sertleşebilir kaplamalar mükemmel çizilme ve mar (şekil bozukluğu) direnci ile otomotiv sektöründe araçların cephesinde son kat olarak boyama aşamasında kullanılmaktadır (Seubert and Nichols

2004). Diğer bir kullanım alanı ise, otomatitvlerin farlarının kaplanmasında polikarbonat mercek kullanılan yerlerde UV ışını ile sertleştirerek kaplama kullanılır (Şekil 2.19.c).



Şekil 2.19. UV ışınlarıyla kaplama yönteminin kullanıldığı bazı alanlara ait resimler
a) Solar enerji sektörü b)Fiber-optik sektörü c) Otomotiv sektörü

2.2.4.a. Fonksiyonel ve dekoratif UV kaplamalar

Kaplamalar ya şeffaf ya da pigmentlidir. Kâğıt kaplamalar baskı kartonu üzerine lamine edilmiş kâğıtlar için temiz kaplamalar içerir (doğal ahşap taklit eden damarlı ahşap kaplamalı kâğıtlar). İç ve dış mekan uygulamaları için plastik kaplamalar da önemli bir kullanım dilimini oluşturur. Maliyet, tutunma, hava koşullarına uyum ve hammadde kullanılabilirliği önemli faktörlerdir. Elektronik uygulamaları da önemlidir; fotorezistler (hem ıslak hem kuru filmlerin ikisinde), lehim maskeleri, çömlekçilik bileşikler ve devre koruyucu kaplama UV kurutmalı kaynaklara dayalı ürünlerdir. Fiber optikler de uzun korunabilmesi için UV kurutmalı kaplama ile kaplanmıştır. UV kurutmalı kaplama ile düz ve sert taban malzemeler üzerine yapılan kaplamalar yüksek yoğunlukta lif levha, ahşap kaplamalar, polikarbonat, poli (metil metakrilat), kâğıt ve metal levhalar ve folyolar gibi düz ve sert taban malzemeler üzerine uygulanırlar. UV sertleştirme ile

esnek taban malzemeler üzerine yapılan kaplamalar genellikle çözücü içermeyen reaktif kaplamalardır. Yüksek viskoziteye sahip olduğundan pürüzlü yüzeylere büyötmeye yöneltir. Bu nedenle uygun katkı maddelerinin ve uygulama metotlarının seçilmesi önemlidir (Stoye and Freitag 1998.)

2.2.4.b. Cilalar, vernikler ve boyaların UV ışınlarıyla sertleştirilmesi

Bu tür kaplamalar berrak üst baskı vernikleri, PVC için son kaplama, mumsuz döşeme, ahşap uygulamalarında laminant olarak uygulanan kağıt ve filmler için son kaplama ve yüksek aşınma direnci, engel özellikleri, iletkenlik ve kimyasal direnç gibi özel karakteristiklere sahip şeffaf fonksiyonel kaplamaları içerir (Mehnert 1998).

2.2.4.c. Düz ve sert yüzeylerde kaplama

UV ile kürlenebilen kaplamalar, sunta, orta ve yüksek yoğunlukta lif levha, ahşap kaplamalar, polikarbonat, poli (metilmetakrilat), kağıt, metal tabakalar ve folyolar gibi çeşitli düz sert taban malzemelere uygulanır (Cohen and Gutoff 1992).

2.2.4.d. Yapıştırıcılar

UV sertleşebilir yapıştırıcılar genel olarak radyasyon kürleşme pazarında kullanımı giderek artmaktadır. Radyasyon-kurutmalı yapıştırıcılar, solvent bazlı, sıcak eriyik yapıştırıcılar ve su bazlı yapıştırıcılar için ilgi çekici bir alternatif olduğu için genel radyasyon kür pazarının küçük ama büyüyen bir payını temsil etmektedir. Yapısal yapıştırıcılar, basınca duyarlı yapıştırıcılar (PSA), laminasyon yapıştırıcı ve transfer metalizasyon yapıştırıcılar radyasyon ile sertleştirilebilir. UV ile yapılan yüksek basınca duyarlı bantlar ve etiketler, lamine folyolar ve filmler, otomotiv ve ayakkabı uygulamaları için toplu malzemeler, yapısal yapıştırıcı ve aşındırıcı bağlama sistemleri gibi ticari yapıştırıcı ürünlerini içerir. Bu yapıştırıcıların teknolojik ve mali avantajları bu yapıştırıcıların tek bileşenli malzemeler olmasıdır (Rechel 1995; Kaya 2013).

2.2.4.e. Mürekkepler

Radyasyon ile sertleşen mürekkepler metal, kağıt, ahşap ve plastiğe uygulanır. Litografik baskı (ofset) ve ekran baskı mürekkepleri en önemli baskı mürekkeplerindendir. Fleksografik mürekkepler hâlihazırda dar internet baskı makinelerimde kullanılmakta ve geniş web uygulamalarında başarı elde etmeye başlamaktadır. Baskı makineleri alışılmış flekso mürekkeplerinden daha yüksek viskozitede mürekkepleri baskı yapabilmek için modifiye edilmiştir. Banknotlarda ki sahteciliği önlemek için kullanılan özel mürekkeptir (Rechel 1995).

2.2.4.f. Dental ve medikal uygulamalar

Medikal uygulamalar da deriye ilaç uygulama sistemleri, cerrahi bant, UV sertleşebilir üretilen içinde pıhtılaştırıcı ve mikro kapsüllenmiş antibiyotik içeren yavaş salımlı yara pansuman malzemeleri içerir. UV sertleşebilir dental malzemeler bir süredir kullanılmakta, uzun ömürlü ve hızlı ayarlama zamanına sahip olmasıyla geleneksel malzemelerde cazip bir alternatif sunar. Dental implantların büyük çoğunluğu orijinal restoratifdir fakat önleyici uygulamalar ticarileştirilmektedir. Çoğu kozmetik uygulamada, dişçi dental laboratuvara ve alçıya ihtiyaç duymadığı için dişin rengini ve hatlarını tutturması zaman almaz (Rechel 1995).

2.2.5. UV Işınlarıyla Sertleşebilen Koruyucu Kaplamaların Avantaj ve Dezavantajları

Ekonomik Avantajları

- Enerji (oda sıcaklığında genellikle hızlı tedavi) tasarrufu
- Yüksek üretim hızı
- Küçük alan gereksinimleri
- Post kürleşme işleminin hemen

Ekolojik Avantajları

- Formülasyonlarında çözücü içermemesi (VOC)
- Kolay geri dönüşüm imkânı (atık azaltma)
- Enerji tasarrufu

yapılabilmesi

Zayıflıkların Giderilmesi için Başlıklar

- Metal ve plastiklerde adezyonun iyileştirilmesi
- Bazı reaktif seyrelticilerle oluşan cilt tahrişini en aza indirmek
- Formülasyonların kokusunu azaltmak
- Sertleştirilmiş kaplamaların ekstraksiyonun azaltılması
- Fotobaşlatıcıların geliştirilmesi(maliyet, uçuculuk...) (Schwalm 2006)

Performans Avantajları

- Düşük yüzey ısıtma
- Yüksek ürün dayanıklılık
- Uygulamada çok yönlülük
- Yüksek çizilme direnci ve kimyasal direnç
- Olağanüstü aşınma, leke ve solvent direnci
- Üstün tokluk

2.3. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yöntemi tanımlanmadan önce, bu yönetime ait bazı terimlerin kısaca açıklanması gerekmektedir. Bu bağlamda sırasıyla bazı tanımlamalar yapılmıştır. Kolloid, yüzey enerjisi ve Van der Waals çekim kuvveti gibi küçük kuvvet etkileşimlerinin ve ihmal edilen yer çekimi kuvvetinin olduğu çok küçük (1-1000 nm) dağınık bir faz içindeki süspansiyondur. Bir sol sıvı, içerisindeki katı parçacıkların kolloidal süspansiyonudur. Hidroliz, metal hidroksit (M-OH) formu için su ile tepkime veren metal oksit reaksiyonudur (M-OR). Yoğunlaşma, iki metal hidroksitin (M-OH+HO-M) metal (M-O-M) oksit türleriyle birleştiğinde oluşan reaksiyondur. Bu reaksiyon bir su molekülü meydana getirir. Bir jel sünger gibi diğer bir madde ile doldurulan üç boyutlu katı bağlantı porlarını oluşturur. Jeller hazırlanırken, sıvı gözeneği genelde alkol ve/veya sudan ibarettir. Elde edilen ıslak jellere; alkojeller, hidrojjeller ve sujel denir (Hagberg and Payne 1994).

Kolloidal kelimesi köken itibarı ile seçici zardan geçemeyecek kadar büyük makroskobik parçacıkları ifade eder. Ancak bu ifade parçacıkların büyüklüğü ile alakalı kesin değerleri ve sınırları belirtmez. Pratikte kolloidal sol 2 nm ile 0.2 µm arasında

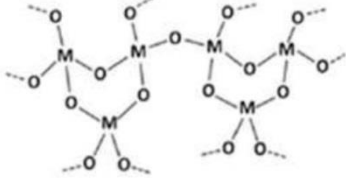
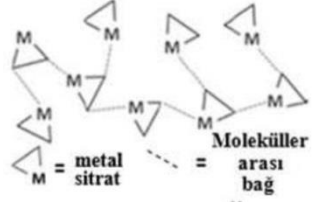
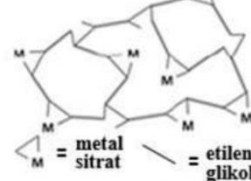
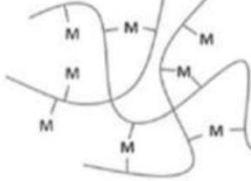
olmalıdır. Bu ölçülere uygun partiküller üç gruba ayrılır. Partiküller kolloidal olabilecek kadar büyük, gerçek makro moleküllerin ham maddesinin bölünmüş parçalarından oluşabilir ya da hem makro moleküller hem de makroskobik maddenin çok küçük parçaları olarak düşünülen küçük parçaları da yapısında barındırabilir. Ham maddeden ayrılan parçalar için su ana çözücü olarak kullanıldığında sol ve termodinamik iki faz liyofobik veya hidrofobik olarak düşünülebilir. Gerçek makro moleküllere bakıldığında, termodinamik olarak yalnızca bir tane faz vardır ve liyofobik veya hidrofobik çözeltinin varlığından bahsedebiliriz. Çok küçük parçacıkların oluşumu ve karakterize edilmesi daha zordur. Bir solün kolloidal parçacıklarını dengeli dağıtmak için kullanılan çözücü genelde saf su ya da çoğunluğu saf sudan oluşan bir çözeltidir. Bununla birlikte alkol gibi diğer çözücüler de kullanılabilir (Pierre 1998).

Bir sol için sıvı öncülde meydana gelen dönüşüm ile çözeltiden seramik veya inorganik polimerlerin hazırlanması sol-jel kimyasının temelini oluşturur. Bu süreç içerisinde oluşan ağısı yapıya jel denir. Geleneksel olarak, metal alkoksit öncüllerin yoğunlaşması ve hidrolizi ile sol meydana gelir. Sol sistemin daha geniş bölgesini kapsayan kolloidal süspansiyon olarak tanımlanabilir (Danks *et al.* 1994). Çevresinden daha yoğun katı parçacıkların ve bir solün var olması için dispersiyona sebep olan kuvvetlerin yer çekimi kuvvetinden daha büyük olması gerekir. Ayrıca bu parçacıklar makroskobik olarak anlamlı bir dizi atom içermelidir. Aslında parçacıklar ne kadar küçük olursa, çözelti içerisindeki moleküller için o derece daha kesin yargılar söylenebilir.

Bir jel yalnızca koruyucunun boyutlarıyla sınırlı ve sıvı bir ortam içinde dengeli halde genişleyen birbirine sağlam bir şekilde bağlı üç eksenli gözenektir. Bu katı ağ kolloidal sol partiküllerinden oluşuyorsa, jelin kolloidal olduğu söylenebilir. Bir polimer Flory ye göre; bir veya birden fazdan temel birimden oluşan bir grup moleküllerdir (Flory 1974). Jellerin doğası, sıvı ortam ve katı ağlar arasındaki birlikteliğe dayanır. Sıvı jeli oluşturan katı ağların ilmekleri arasında yer alır. Sıvı kendiliğinden dışarıya doğru akamaz ve katı ağ ile termodinamik dengededir. Sıvının çoğunluğu sudan oluşuyorsa, sulu faz en büyük oranda temsil ediliyorsa, bahsi geçen jel sujeldir (hidrojel). Bir hidrojel bıçakla kolayca

kesilebilecek kadar yumuşak bir maddedir. Sıvı faz büyük miktarda alkolden oluşuyorsa elde edilen jel alkojeldir (Pierre 1998).

Sol-jel prosesi içerisinde farklı yöntemlerle elde edilmiş jel formları mevcuttur. Belli koşullar altında yalnızca yapıdaki küçük değişikliklerle aynı öncüller farklı yapılar kazanabilir. Jeller 1974 yılında Flory tarafından 4 gruba ayrılmıştır. Bunlar; lamelli jeller, kovalent polimer ağları, fiziksel olarak kümelenmiş polimer ağlar ve düzensiz partikül jellerdir (Flory 1974). İnorganik katıların hazırlanması için kullanılan sol-jel kimyasının amacına uygun, daha kullanışlı farklı jellerin sınıflandırılması Kakihana tarafından 1996'da yapılmıştır (Kakihana 1996). Şekil 2.20'de sol-jel kimyasında kullanılan beş tip jel ana hatlarıyla gösterilmiştir.

Jel Türü	Bağlanma	Kaynak	Jel Şeması
Kolloidal	Van der Waals veya hidrojen bağı ile partiküllerin bağlanması	Metal oksit veya hidroksit sollar	
Metal-oksan polimer	Moleküller arası ya da kovalent bağ ile birbirine bağlanmış inorganik polimerler	Tetrametil ortosilikattan metal alkoksitlerin (SiO ₂ gibi) yoğunlaşması ve hidrolizi	
Metal kompleks	Metal komplekslerin birbirine zayıf bir bağla bağlanması	Konsantre metal kompleks solüsyonu (sulu metal sitrat veya etanolik metal üre gibi) jeller yerine camsı katılar veya reçinelerin oluşumu	
Polimer kompleks I Yerinde polimerleştirile-bilen kompleks	Koordine ve kovalent bağ ile organik polimerlerin bağlanması	Metal kompleks ile (metal sitrat gibi) karboksilik asit ve polihidroksi alkol (etilen glikol gibi) arasında poliesterleşme	
Polimer kompleks II Koordine ve çapraz bağlı polimerler	Moleküller arası ya da koordine bağ ile birbirine bağlanmış organik polimerler	Koordine polimerler (aljinat gibi) ve metal tuzu çözeltisi (genellikle sulu)	

Şekil 2.20. Sol-jel sentezinde kullanılan jellerin 5 farklı türde sınıflandırılması (Danks *et al.* 2015)

Sol-jel prosesi genelde çözeltiden metalik ve metalik olmayan malzemelerin (katı maddelerin) oluşumunu tanımlar. Bu çözeltiler monomerik, oligomerik, polimerik veya kolloidal öncüllerden oluşabilir. Örneğin doğada, kalsedon veya akik gibi mineraller silisyumlu sulu çözeltilerden çoklu yoğunlaşma sonucu meydana gelir (Schmidt *et al.* 1992).

Solden jele dönüşüm, eş zamanlı çözücü buharlaşması, difüzyon ve polimerizasyon reaksiyonuna ait prosesler ile kontrol edilir. Bu durum tek eksenli konveksiyon-reaksiyon- difüzyon kütle transferi denklemlerinin çözümüne dayalı teorik modeller içine dahil edilmiştir (Cairncross *et al.* 1992). Alkoksit solüsyonlardan hazırlanan silika kaplamalarda, jelleşme ve kurutma davranışlarına ilişkin tahminler bu modelle elde edilir (Yosry 1994).

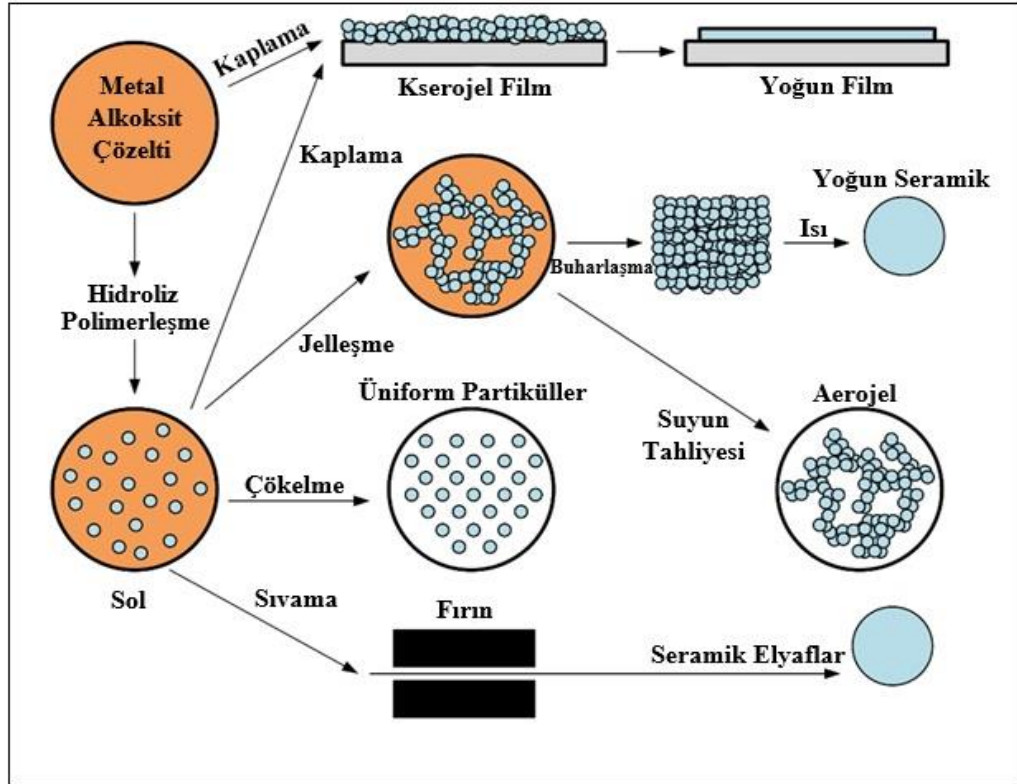
Sol jel yönteminin oluşumu ile ilgili pek çok tanım mevcuttur. Örneğin; Dislich sol-jel yöntemini, atomik seviyede yalnızca homojen olan çok bileşenli oksitleri dikkate alarak tanımlamıştır (Dislich 1983). Hidroksitlerin koloidal kriyopresipitatları, ve oksihidroksitler yalnızca yüksek sıcaklıktaki reaksiyonla meydana geldiği için bu tanım bahsi geçen yapıları içermez. Aslında burada sol-jel terimi alkoksitlerin sentezi ile elde edilen jeller ile sınırlıdır. Segal ise sol-jel yöntemini, hem koloidal saçılımdan hem de metal alkoksitlerden inorganik oksitlerin üretimi olarak tanımlamıştır (Segal 1984). Sol-jel prosesi yalnızca oksitleri içeren uzun bir süreç değildir. Aynı zamanda organik-inorganik melez sentezlemede sülfürler ve nitritler gibi diğer bileşenlerde kullanılmaktadır (Pierre 1998).

Sol jel sentezi metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon hazırlamayı içerir. İşlem esnasında basit moleküler başlangıç kimyasalları, koloidal süspansiyon (sol) oluşturur. Daha sonra koloidal partiküller ve yoğunlaşan metal türleri büyür ve makro-partiküller oluşturmak için geniş demetler şeklinde birbirlerine bir ağ (jel) içinde birbirine bağlanırlar.

Hidroliz ve yoğunlaşma kimyası alkoksit formdaki element sayısı ile sınırlıdır ve ayrıca bu bileşenlerin çoğu yüksek reaktivite gösterir. Farklı alkoksitlerin farklı hidroliz hızları üçlü veya dörtlü sistemlerde zorluğa ve önemli derecede bir faz ayırmasına sebep olabilir. Ancak geleneksel sol-jel kimyası hala materyal kimyası konusunda çalışılan ve geniş kullanım alanına sahiptir. Öncüllerin hazırlanması haricinde, sol-jel prosesi aşağıdaki adımlarla özetlenebilir:

- Alkoksitlerin kısmi yoğunlaştırılması ve hidrolizinden sol üretimi
- Metal-okso-metal ya da metal-hidroksi-metal bağ formları için polikondansasyon yoluyla jel oluşumu
- Jel ağı içinde yoğunlaşmanın devam ettiği yerde sinerez veya yaşlandırma, çoğunlukla büzülme ve çözücünün akması
- Jeli kurutma, gözenekli ağın çökmesi ile bir yoğun form “kserojel” için hem de bir aerogel için, örneğin süper kritik kurutma
- 800°C’nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon yoluyla M-OH yüzey grupların uzaklaştırılması (ihtiyaç halinde) (Danks *et al.* 2015).

Sol-jel teknolojisi seramik fiberler, ince film kaplamalar, cam materyaller, ultra ince tozlar, küresel tanecikler, küçük gözenekli inorganik membranlar ve gözenekli aerogel materyaller gibi değişik özelliklere sahip malzemelerin üretimi için kullanılan bir çözelti işlemidir (Şekil 2.21). Sol jel kaplama yöntemiyle cam, seramik, metal ve plastik malzemelerin yüzey özellikleri iyileştirilip, yeni özellikler (optik, elektronik, kimyasal ve mekanik vb.) kazandırılır (Gönüllü 2009; Döşlü 2014). Sol-jel metodunda metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmektedir. Bu solüsyonun belirli bir sıcaklıkta karıştırılması sonucu bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın giderek büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalar ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir (Bilgiç 2014).



Şekil 2.21. Sol-jel teknolojileri ve ürünleri (Brinker and Sherer 1990)

2.3.1. Sol-Jel yönteminde kullanılan bileşenler

2.3.1.a. Metal alkoksitler

Alkoksitler $M(OR)_n$ genel formülü ile ifade edilirler. Alkoksitlerin isimlendirilmesi Çizelge 2.3’de özetlenmektedir. Metal alkoksitler su ile kolaylıkla reaksiyona girdikleri için sol oluşumunda yaygın olarak kullanılan başlatıcı bileşenlerden birisidir. Metal alkoksitlerin özellikleri; metal atomların elektronegatiflikleri ile radikalın yapısıyla (metal alkoksitlerin çeşitli özelliklerini oluşturan eş değer alkolün asitlik derecesi ve radikallerin türevleri) belirlenebilir.

Çizelge 2.3. Alkoksitlerin İsimlendirilmesi (Pierre 1998)

Alkol R(OH)	Alkoksit	OR kısaltması
Metanol CH₃OH	Metoksit	OMe
Etanol C₂H₅OH	Etoksit	OEt
1,propanol (n-propanol) C₃H₇OH	1-propoksit (n-propoksit)	OPr ⁱ
2,propanol (izo-propanol) C₃H₇OH	2-propoksit (izo-propoksit)	OPr ^s
1,butanol (n-butanol) C₄H₉OH	1 bütoksit (n-bütoksit)	OBu ⁿ
2,metil propanol (izo-bütanol) C₄H₉OH	2 bütoksit (sec-bütoksit)	OBu ^s
2,metil- prop,2,ol (tertio-bütanol) C₄H₉(OH)	2,metil propoksit (izo-bütoksit) Tertio bütoksit	OBu ⁱ OBu ^t

Metal alkoksitleri oluşturan reaksiyonlar üç ana grup içerisinde incelenebilir:

- Donör ligandlar veya diğer metallerin alkoksitleri ile birlikte karmaşık oluşumları
- Kısmi ve tam OR gruplarının yer değişimi
- Çeşitli bozunma reaksiyonları (oksoligandların oluşmasına sebep olan oksidasyon ve hidroliz vb.)

Çoğu yer değiştirme reaksiyonu, arka planda metal-organik ve metal-inorganik sentezinde metal alkoksitlerin uygulamalarına (halojenürlerin, hidrürlerin, sülfidlerin,

karboksilatların, alkali türevlerinin hazırlanmasına, koordine bileşenlerin belirli sınıflarına bağlıdır. Uygulamalarının tek avantajı yalnızca alkollerin oluşumudur.

Endüstride yaygın olarak kullanılan bazı alkoksitler düşük maliyetle ticari olarak temin edilebilirken (Si, Ti, Al, Zr), diğerleri yüksek maliyetlerle (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Nb, Ta vb.) temin edilmektedir. Metal alkoksitlerin sol-jel dönüşümü hidroliz ve kondenzasyon olmak üzere iki ana reaksiyon tipini içerir (Niederberger *et al.* 2009).

2.3.1.b. Alkoller

Alkoller, bir tane hidroksil (-OH) grubu taşıyan R-OH genel yapısında bileşiklerdir. Alkoksit ve su birbiriyle karışmadığından sol jel metodunda reaksiyonların gerçekleşmesi için uygun bir çözücüye ihtiyaç vardır. Sol jel metodunda metal alkoksit'i çözmek için alkoller kullanılır. Kullanılacak alkol, alkoksit'in özelliğine göre belirlenir. Sol jel yönteminde kullanılan alkoller; CH₃OH metil alkol (metanol), C₂H₅OH etil alkol (etanol), C₃H₇OH propil alkol (propanol), C₄H₉OH butil alkol (butanol)'dür (Bilgiç 2014).

2.3.1.c. Katalizörler

Tepkimeye katılmadan kimyasal bir tepkimenin hızını arttıran maddeye katalizör denir. Sol- jel yönteminde kullanılan katalizörler reaksiyonu hızlandırmak için karışıma katılırlar. Asit ve baz katalizörler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Katalizörler hem hidroliz hem de kondenzasyon reaksiyonlarını ve bunların sonucunda oluşan maddenin yapısını etkilemektedir (Durmuş 2011; Topel 2014) . Asit veya baz katalizör miktarı ve gücü ile hidroliz reaksiyonunun oranını ve miktarını etkilediği gözlemlenmiştir.

- Baz katalizörler (NaOH, KOH, NaOCH₃, vs.)
- Asit katalizörler (H₂SO₄, CH₃COOH, HNO₃, HCl, vs.)

2.3.2. Sol-Jel oluşum mekanizması

Sol-jel kimyası hidratlı metal türleri arasında meydana gelmesine karşın bu prosesin kökeni metal alkoksitlerin hidrolizi ve yoğunlaşmasına dayanır (Şekil 2.15). Alkoksit bazlı sol-jel kimyasına ait çoğu örnek, erken p-blok elementleri (Al, Si) ya da erken geçiş grubu metalleri (Ti, Zr) içerir. Bununla birlikte diğer elemental alkoksitler için de çok sayıda örnek mevcuttur. Metal alkoksitler, bir metalin doğal yapısına bağlı olarak çok sayıdaki farklı yöntemle hazırlanabilir. Orijinal sentezi kullanılarak, metal klorürler alkollerle tepkime verebilir. İndirgenmiş metaller (alkali metaller ve lantanitler) hidrojen ve alkoksit eş üretim için alkoller ile direk olarak reaksiyona girebilirler (Mazdiyasi and Brown 1970). Çok sayıda alkoksit (Ta(OR)_5 ($\text{R}=\text{Me, Et, }^n\text{Bu}$)), elektro iletken katkı maddesi (LiBr) ile alkol içinde metallerin anodik çözünmesi suretiyle üretilir (Turova *et al.* 1996).

Sol jel kimyası açısından uygun alkoksitin seçimi pek çok faktöre bağlıdır. Birinci faktör, M–O bağının metal iyonik karakter etkisi ve oksijen arasındaki elektronegativitenin nasıl farklılaştığıdır. Livage *et al.* (1988) tarafından geliştirilen kısmi yük modeli ile M – O bağının iyonik yük karakteristiği tahmin edilebilir. Diğer bir önemli etki alkoksi grubunun üzerinde alkil/aril zincirinin elektron vermesidir. Bu iki faktör direk jel yapısı ile ilgilidir. Yoğunlaşma ve hidrolizin bağlı hızını dolayısıyla polimerizasyon veya oligomerizasyonun derecesini etkiler. Sonuç olarak viskozite ve uçuculuk gibi fiziksel faktörler sol-jel kimyası için alkoksitlerin uygunluğunu etkiler.

Sol-jel sentezi bir dizi işlem adımından oluşmaktadır. İlk adım olarak, çeşitli başlangıç malzemeleri ile uygun çözücüler kullanılarak oluşan reaksiyon sonucunda homojen bir çözelti hazırlanır. Çözelti oluşturmada sonraki sol-jel adımları; hidroliz, polimerizasyon, yoğunlaşma, jelleşme, yıkama, yaşlanma, kurutma ve sinterleme şeklindedir.

Bir jelin oluşum kimyasına ek olarak, önemli yapısal ve kimyasal özellikleri ortaya koymak için sol-jel prosesinin kontrolü birkaç farklı yolla gerçekleştirilebilir. Jel yapısı

üzerinde önemli etkiye sahip olan jelleşme süresi buharlaşma kadar kolay gerçekleştiğinden, birinci önemli faktör sol veya jelin fiziksel olarak nasıl bir işlemde geçtiğidir. Isıl işlem, jelin kuruması, kristal malzemeye dönüşüm veya tek parça halinde seramik malzemenin yoğunlaştırılması açısından çok önemlidir.

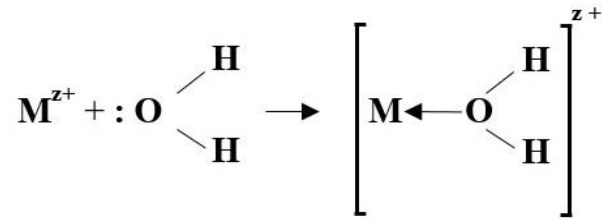
Bir silika solün veya jelin ya da diğer elementlerden jel üretimiyle ilgili pek çok metot vardır. Sol veya jelin üretim prosesi, küçük parçaları üretmek için yoğunlaşma ve hidroliz boyunca hızlı karıştırma kadar kolay bir prosestir. Sol-jel prosesinin diğer bir önemli özelliği kuru katı içinde çözücü dolu jelin dönüşebilmesidir. Silika jelden çözücünün buharlaşması mümkündür. Fakat çözücünün jelden ayrılmasından sonra kılcal kuvvetler oluşur. Kurutmadan önce geçen belli süre boyunca jelin yaşlanması ile bir dereceye kadar çözücü jelden ayrılabilir. Fakat jel gövdesi içinden solün akması neticesinde bazı yoğunlaşmalar kaçınılmazdır. Küçük porların sayısının geniş yüzeylerde fazla olmasından ötürü bu kontrolsüz kurutma ürünleri (kserojeller) genelde geniş yüzey alanlarında görülür. Daha büyük por hacmine ihtiyaç duyulursa, jeller süper kritik koşullar altında %98'e kadar hava (veya başka bir gaz) ile dolu arojel üretmek için kurutulabilir (Sui and Charpentier 2012). Aslında sol-jel sentezi çok sayıda malzemeyi nano boyutta elde etmek için süper kritik akış içinde yürütülebilir. Kriyojelin eldesi ile sonuçlanan dondurarak kurutma ile çok sayıda gözeneğe sahip bir yapı elde edilebilir. Bu gözeneklilik miktarı, kserojeldeki gözenek miktarı ile arojeldeki gözenek miktarı arasında bir değere sahiptir (Pons *et al.* 2012). Alkoksit öncüllerden lif ve ince film üretimi açısından en önemli faktör su ayarıdır: alkoksit su oranı (Klein *et al.* 1991) . Elde edilen çözelti, metal oksit ince film üretmek için yüzeyde daldırmalı/döndürerek kaplanabilir veya lifler halinde eğrilir.

Sol-jel kimyasında kontrol yapısı için fiziksel metotlara ek olarak, taban malzemeler gözenekliliğin oluşumu ya da bozunumunu belirlemede önemli bir rol oynar. En yaygın katkı maddeleri yumuşak taban malzemelerdir (amfifiler, blok kopolimerler, iyonik sıvılar, biyo polimerler ve proteinler) (Liu *et al.* 2013). Alternatif olarak sert malzemeler (kolloidal partiküller, bakteriyel filamentler veya selüloz nanokristaller) kullanılmaktadır (Shopsowitz *et al.* 2010). Bazı durumlarda alkoksitler, yumuşak veya

sert taban malzeme ile birlikte sol-jel öncüllerinin etkileşimin artırmak için değiştirilebilir ve çoklu uzunluk ölçeklerinde gözenekler üretilir (Brandhuber *et al.* 2005). Bu örneklerin büyük bir çoğunluğunda, taban malzemesi hem inorganik/organik nanokompozit üretimi için oksitten ayrılır hem de çözünme veya kalsinasyon ile geri alınır. Sol-jel taban malzemesi için kullanılan amfifiler buharlaşmanın etkisiyle kendiliğinden bağlanır. Bu yapılar yığın halinde veya metal-oksit ince film şeklindeki malzemelerde düzenli mezogözenekliliği belirlemek için kullanılır (Brezesinski *et al.* 2006). Kısacası bu metot, amfifiler ile birleştirilmiş su, etanol, metal alkoksit veya klorit gibi sol-jel öncüllerinin karışımını (setiltrimetilamonyum bromit ve blok polimerler) içerir. Mezofaz oluşumu için karışımdan uçan türlerin kademeli buharlaşması, çözelti içinde sol-jel yoğunlaşmasının tek doğrultuda olması ile değil, buharlaşmanın etkisiyle kendiliğinden bağlanma olayı ile gerçekleşir. İnorganik malzemeler elde edilen metal oksit içerisinde düzenli mezo yapıda olan sıvı-kristal taban malzeme çevresinde kümelenir (Danks *et al.* 2015).

2.3.2.a. Hidroliz

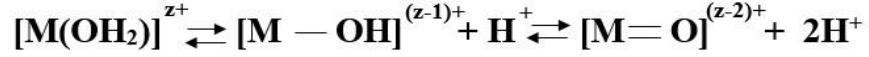
Metal katyonlar M^{z+} , (genellikle tuzlar olarak sunulan) su molekülleri tarafından aşağıdaki gibi çözünür:



Şekil 2.22. Metal katyonların suda çözünmesi

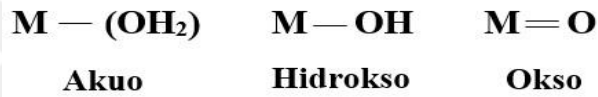
Metal katyonların dönüşümü için yük aktarımı, su molekülünün dolu $3a_1^+$ bağ orbitalinden geçiş metalinin boş d orbitaline doğru gerçekleşir (Livage *et al.* 1988). Bu sırasıyla daha asidik su molekülü oluşturan hidrojeni artırmak için kısmi aktarıma sebep

olur. Suyun asitlik durumuna bağlı olarak, ortalama yük transferi hidroliz olarak tanımlanan denklem ile aşağıdaki gibi kurulur:



Şekil 2.23. Hidroliz denklemi

Ligandların (merkezi atoma bağlı atom, molekül veya iyon) sulu ortamda üç farklı tipinin gösterimi aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.24. Ligand türleri

Genelde hidroliz, metalde aktarım yoğunluğunun artması vasıtasıyla hafifler. Metal iyonlarının birkaçı hidroks veya okso ligand tarafından köprülenir ve hidrojenlerin sayısı ligandda sınırlanır. M koordine hidroks ligandlarının sayısı artarken, hidroliz engellenir (Brinker and Sherer 1990).

2.3.2.b. Yoğunlaşma

Yoğunlaşma, koordine metale bağlı herhangi iki nükleofilik mekanizma ile ilerleyebilir. Öncelikli koordinasyon doymuşken, yoğunlaşma nükleofilik yer değişimi (S_N) vasıtasıyla meydana gelir.



Şekil 2.25. Nükleofilik yer değişimi (S_N) ile yoğunlaşma

Öncelikli koordinasyon doymamışken, yoğunlaşma nükleofilik ek (A_N) ile meydana gelir:

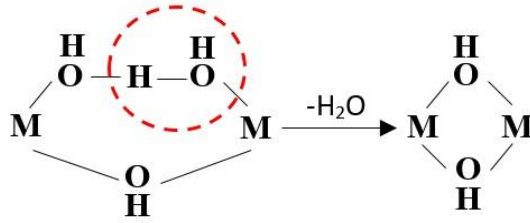
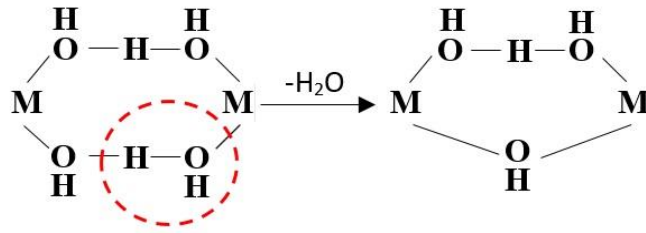


Şekil 2.26. Nükleofilik yer değişimi (A_N) ile yoğunlaşma

Kısmi aktarım modeline göre, okso-iyonlar $[MO]^{(2N-z)-}$ içeren okso ligandlar uygun nükleofillerdir fakat ayrılan gruplar yetersizdir. Bu yüzden yoğunlaşma yalnızca ek reaksiyonlarla meydana gelir (tepkiyen türlerinin en azından biri koordineli doymamış iken). Akuo iyonlarda akuo-ligandlar $[M(OH_2)_N]^{z+}$ uygun ayrı gruplardır fakat nükleofiller yetersizdir. Saldırı grubu hazırda olmadığı için yoğunlaşma meydana gelmez. Hidroksi iyonları, orta seviyede pH ve hem uygun nükleofiller (O veya OH) hem de uygun ayrık gruplar (H_2O veya OH) sunar (Brinker and Sherer 1990).

- **Olasyon**

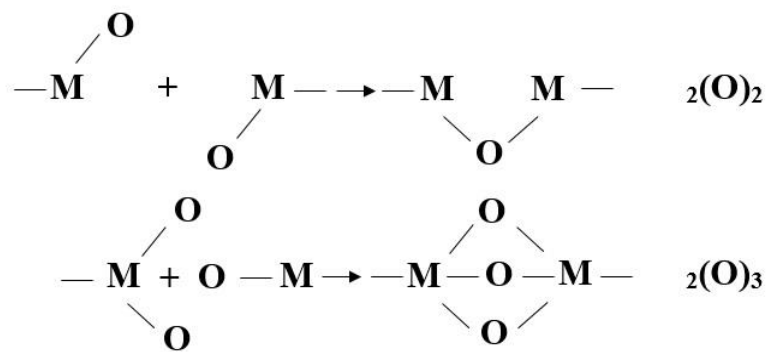
Olasyon iki metal merkezinde oluşan bir hidroksi köprüsü (“ol” köprüsü) olan yoğunlaşma prosesidir (Rollinson and Bailar 1956). Koordine doymuş hidrokso-aquo öncüleri için, olasyon S_N mekanizması (hidroksi grubu nükleofildir ve H_2O ayrılan gruptur) yoluyla oluşur. Ardon ve arkadaşlarına göre olasyon H_3O_2 köprü ligandları içeren ara reaksiyonlar yoluyla oluşur (Ardon and Magyar 1984; Ardon *et al.* 1987).



Şekil 2.27. H_2O_2 köprü ligantlar içeren reaksiyonlar ile oksolasyon oluşumu

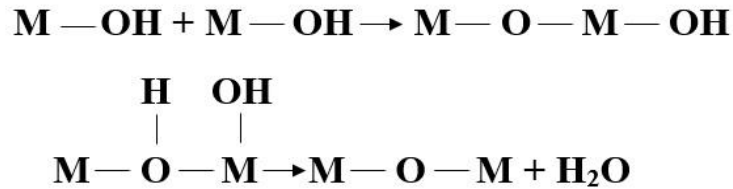
- Oksolasyon**

Oksolasyon iki metal merkezi ile bir okso (-- O --) köprüsü arasında oluşan yoğunlaşma reaksiyonudur. Metal koordineli doymamış iken, oksolasyon nükleofilik ek (A_N) yoluyla oluşur (Brinker and Sherer 1990).



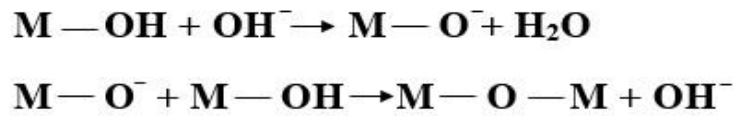
Şekil 2.28. Nükleofilik ek A_N ile oksolasyon oluşumu

Koordineli doymuş metaller için oksolasyon, oksihidroksi öncüler (oksolasyon nükleofilik ek içeren) ile iki aşamalı S_N reaksiyonu arasında ilerler. $M - O - M$ bağ yapısı için su eliminasyonu aşağıdaki gibidir:



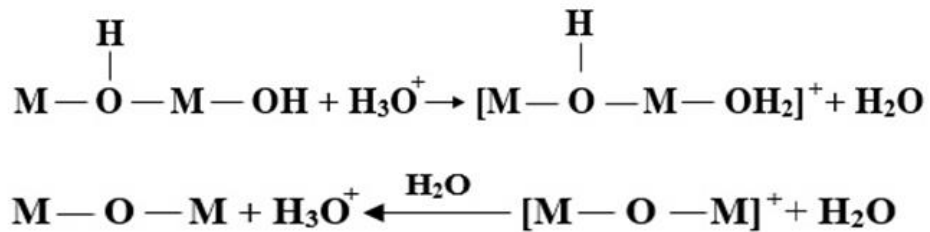
Şekil 2.29. $M - O - M$ bağ yapısı için su eliminasyonu (1. ve 2. aşama)

Birinci aşama, nükleofillerden daha güçlü oluşan proton kopartılmış hidroksi ligandlar olan düzlemler tarafından katalize edilir.



Şekil 2.30. Daha güçlü nükleofil oluşturarak proton kopartılması sonucu su eliminasyonunun katalizi

İkinci aşama, proton kopartılmış daha iyi ayrılmış gruplar, hidroksi ligandlar olan asitler tarafından katalize edilir.



Şekil 2.31. Olasyonda 2. aşamanın asitlerle katalize edilmesi

Bu yüzden olasyonla kıyasla, oksolasyon pH'ın daha geniş bir aralığında oluşur fakat iki adım prosesinden dolayı kinetikler daha düşüktür ve asla difüzyon kontrollü değildir (Brinker and Sherer 1990).

Jeller bazen, katı faz bağlarının dayanaklı ya da tersinir olup olmamasına göre güçlü veya zayıf olarak tanımlanır. Flory'a göre zayıf ve güçlü bağ arasındaki fark, zaman skalasının bir sorunudur (Flory 1974). Bu yüzden jel noktasının ötesinde süren jelleşmeye sebep olan kimyasal reaksiyonlar, jelin özellikleri ve yapısında kademeli değişimler üreterek ve akışa izin vererek devam eder.

Partiküllerin toplanması veya polimerlerin yoğunlaşması vasıtasıyla büyüyen kümeler ile jelleşme oluşur. Tekil büyük kümeyi üretmek için bir araya gelen kümeler arasındaki form bağlantıları jel olarak adlandırılır. Genişleyen küme taşıyıcıya erişir bu yüzden kanal filtrelendiğinde sol dökülmez. Jel formları olduğu anda çoğu küme sol fazına geçecektir, bu yapı karmaşıktır ancak uzayan küme eklentisi içermez. Zamanla birlikte kümeler sürekli ağa bağlanmaya başlar ve jelin kalınlığı artar. En son iki bağlantı uzayan kümeyi oluşturmak için iki büyük küme arasında oluşur. Jel noktasından sonra ve önceki formlar sayılamayacak kadar çoktur.

Jelleşme olayı dört farklı teori ile açıklanabilir:

a. Klasik Teori: Flory ve Stockmayer tarafından geliştirilen bu teori, soldeki moleküler ağırlık ve sol jelleşme sıcaklığı açısından değerlendirme yapmaktadır. Bu modelin en önemli eksikliği büyüyen kümeler içerisindeki kapalı döngüleri ihmal etmesidir. Bu durum, polimerlerin geometrisi hakkında gerçekçi olmayan tahminler doğurur.

b. Sızdırma Teorisi: Deneysel gözlemlerle uyum içerisinde olan jelleşme sisteminin özellikleri hakkında tahminler oluşturur ve klasik teorinin gerçekçi olmayan varsayımlarını reddeder. Bazı sonuçlar analitik hesaplar vasıtasıyla elde edilir. Bu yüzden bilgisayar kullanılarak üretilen simülasyonlar vasıtasıyla bu modeller çalışılır.

Ancak elde edilen bu denklem modelleri jelleşmenin kinetiği hakkında hiçbir bilgi vermez.

c. Kinetik Modeller: Jelleşme kümelerinin oluşumu ve büyümesinin Smoluchowski tarafından analiz edilmesine dayanır. Jelleşme üretimi için gerekli şartlar ve kümelerin büyüklükleri hakkında özel tahminlerden oluşur. Kümelerin şekil ve dağılım oranlarının dönüşümü başarılı deneysel sonuçlar ve bilgisayar simülasyonları ile elde edilir.

d. Deneysel Çalışmalar: Deneysel çalışmalara göre, sızdırma ile alakalı tahminler ve kinetik modeller, büyüyen polimerlerin tane dağılımını ve fiziksel yapısını doğru bir şekilde açıklar. Fakat statik ve dinamik özellikleri noktasında tanımlamalar yetersizdir (Brinker and Scherer 1960).

2.3.2.c. Yaşlanma

Hidrotermal koşullar altında ve oda sıcaklığında sıvı porda yaşlanma süresince meydana gelen jellerin özellikleri ve yapısındaki değişimler bu süreçteki işleyişi etkilemektedir. Jelleşme sıcaklığı, mukavemet oluşumu, sertleşme ve ağsı yapının büzüşmesinin ardından jelleşmeye sebep olan kimyasal reaksiyonlar devam eder. Çözünme prosesi ve yeniden çökelme por yapısını irileştirir. Ayrılma katı-sıvı, sıvı-sıvı veya katı-katı fazların karışımı içerisinde meydana gelir. Bu değişimler sırasıyla kurutma ve sinterleme proseslerini önemli ölçüde etkiler.

Jelleşme esnasında çözelti akışkanlığını kaybeder ve elastik katının görünümü almaya başlar. Poröz sıvının akışını ağsı yapı sınırlar fakat ne endotermik ne de ekzotermik reaksiyonlar gözlenmez ve sistemin kimyasal değişimi neredeyse etkilenmez. Yaşlanma boyunca değişimin aşamaları jelleşme sonrası, polimerizasyon, irileşme ve faz dönüşümünden oluşur.

Polimerizasyon, yoğunlaşma reaksiyonları vasıtasıyla üretilen ağın bağlanabilirliğinin artmasıdır.

İrileşme veya olgunlaşma, çözünürlükteki farklılıkların kontrolünde gerçekleşen çözünme ve yeniden çökme sürecidir.

Yaşlanma sürecinde birkaç çeşit faz dönüşümü meydana gelir. Katı fazın sıvı fazdan kısmi ölçekte ayrıldığı durumda, iki veya daha fazla fazın içinde sıvının ayrımı gerçekleşebilir. Örneğin; silikon alkoksitlerin hidrolizi baz alındığında, reaksiyona girmeyen izole bölgeler oluşabilir (Brinker *et al.* 1982).

2.3.2.d. Kurutma

Gözenekli bir malzeme için kurutma süreci birkaç aşamadan oluşur. İlk aşamada, buharlaşan sıvının hacmine eşit miktarda gövde büzülür ve sıvı-buhar ara yüzeyi gövdenin dış yüzeyinde kalır. Gövde büzülme için oldukça sertleşir ve yüzeye yakın hava dolu porlar ayrılarak sıvı iç kısma doğru çekilir, ikinci aşama başlar. Hava porlara dolduğunda bile, sürekli sıvı film iç kısma doğru olan akışı destekler. Bu yüzden buharlaşma gövdenin yüzeyinden oluşmaya devam eder. Sonunda sıvı, paketçikler içinde hapsolür ve kuruma dışarıya doğru buharın difüzyonu ve gövdenin içindeki sıvının buharlaşması yoluyla ilerler (Brinker and Scherer 1960).

2.3.2.e. Sinterleme

Sinterleme ara yüzey enerjisi ile kontrol edilen yoğunlaştırma sürecidir. Gözenekli yapıyı yok etmek ve böylece katı-buhar ara yüzey bölgesini azaltmak için malzeme difüzyon ya da viskoz akış yoluyla taşınır. Jellerde katı-buhar ara yüzeyi çok büyüktür. Bu yüzden itici kuvvet, nispeten taşıyıcı prosesin yavaş olduğu yerde düşük sıcaklıklarda sinterleme için yeteri kadar büyüktür. Jellerin yoğunlaşma hareketi, yapısal gevşeme ve dehidroksilasyonun aynı anda gerçekleşmesi ile tamamlanır. Bu durum daha düşük sıcaklıklarda, daha hızlı ısınan tam yoğunlaşmaya müsaade eder. Kristal yapıli jeller için faz dönüşümü ve tane büyümesi oldukça karışıktır. Jel kompozitin matriksi durumunda ise deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar

göstermiştir ki; jelin kristalleşmesinden önce tam sinterleme yapmak avantajdır (Brinker and Scherer 1960).

2.3.3. Sol jel kaplama prosesi

Sol-jel yönteminin ilk ticari uygulamaları film ve kaplamalar olmuştur. Daldırma ve döndürme metotlarıyla oluşturulan ince filmlerde hem çok az malzeme kullanılır hem de çatlaksız filmler hızlı bir şekilde elde edilebilir. Sol-jel prosesinde kullanılan başlıca kaplama yöntemleri:

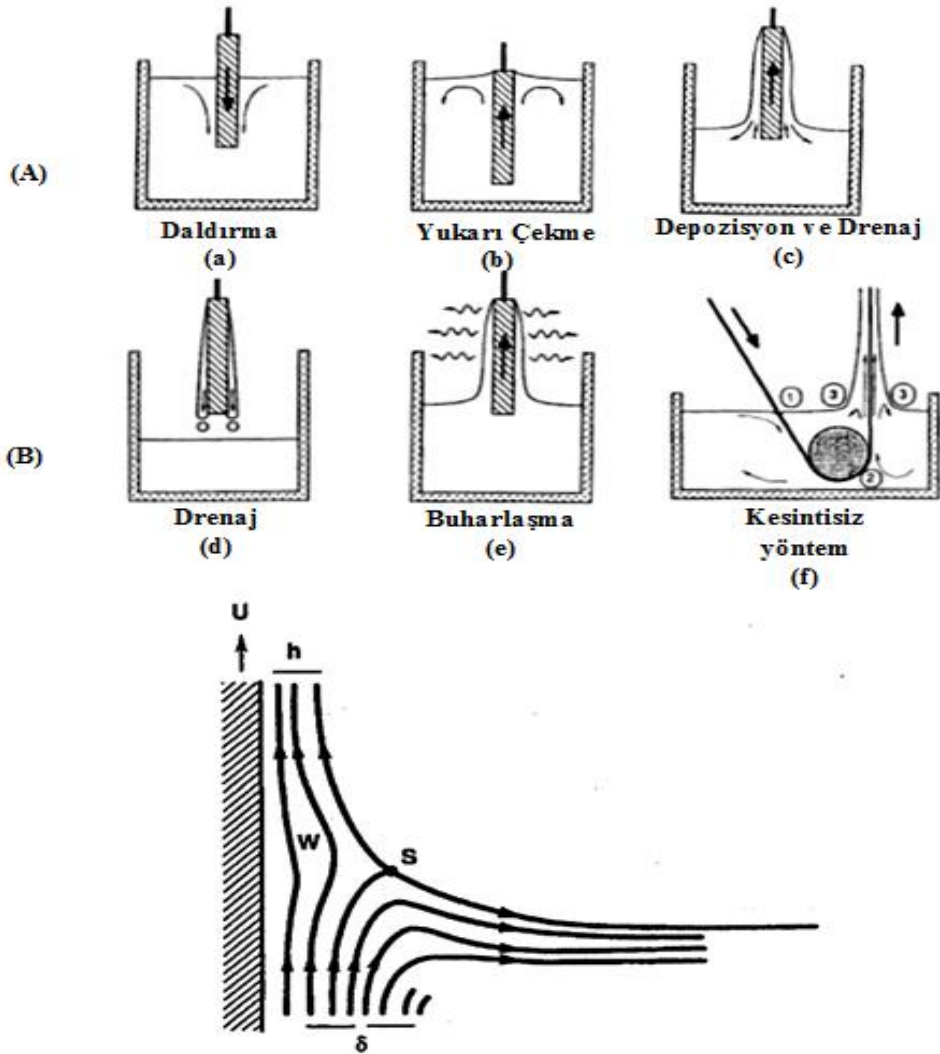
- Daldırarak Kaplama Tekniği
- Döndürerek Kaplama Tekniği
- Püskürtme Kaplama Tekniği
- Akış Kaplama Tekniği
- Laminer Kaplama Tekniği
- Merdaneli Kaplama Tekniği
- Baskı Kaplama Tekniği (Durmuş 2011).

2.3.3.a. Daldırarak kaplama tekniği

Depozisyon teknikleri arasında daldırmalı kaplama, özellikle basit uygulamalarda çok yaygın olarak kullanılan düşük maliyet ve yüksek kaplama kalitesine sahip tekniklerden biridir. Daldırmalı kaplamanın endüstriyel kökeni 1940'lı yıllarda Schott'ın özgün çalışmalarına dayanır. Bu teknik 1950'li yıllarda otomotiv sektöründe kullanılırken, günümüzde optik ve solar kontrollü camların kaplanması gibi farklı alanlarda da sıkça tercih edilmektedir. Daldırmalı kaplama tekniğinin teknoloji ile alakası, aynı dönem içerisinde ortaya çıkan pek çok gelişme ile açıklanır (Dislich and Hinz 1982). Bu gelişmeler sonucunda daldırmalı kaplama tekniğinin fiziksel ve kimyasal temelinde farklı görüşler ortaya konularak, ince film elde etmek amacıyla sol-jel uygulamalarında tercih edilmeye başlanmıştır.

Daldırmalı kaplama metodu, akışkan haldeki kaplamadan numune yüzeyinin geri çekilmesi yoluyla ıslak akışkan filmin depozisyonunu sağlar. Şekil 2.32’de gösterildiği gibi toplamda kaplamanın oluşum süreci birkaç teknik aşamadan ibarettir. Ancak kimyasal ve fiziksel süreçler çoğunlukla iç içe geçmiş haldedir. Yüzeyin daldırılmaya başlanmasıyla birlikte, kimyasal reaksiyonlar eşliğinde kuruyarak güçlenen akışkan madde yüzeye kaplanmış olur. Kaplama yüzeyinin son halini iyileştirmek için kurutma veya sinterleme gibi işlemler gerçekleştirilir. Yoğunlaştırma aşaması, hidroliz, buharlaşma ve süzdürme işlemlerinin doğal süreci olarak asıl sol-jel dönüşümünü temsil eder.

Daldırmalı kaplama işlemi beş aşamadan oluşur (Brinker *et al.* 1988). Bunlar; daldırma, yukarı çekme, depozisyon, drenaj ve buharlaşma. Uçucu çözücülerle birlikte (örneğin; alkol vb.) buharlaşma olayı, yukarı çekme, depozisyon ve drenaj aşamalarının üçünde de görülmektedir.



Şekil 2.32. (A) Daldırmalı kaplama işleminin adımları: (a-e) Kesikli yöntem; (f) Kesintisiz yöntem. (B) Kesintisiz işlemin 3 bölgesinde sıvı akış modelinin detayı U geri çekilme hızı, S durgunluk noktası, δ sınır tabaka, h akışkan film kalınlığı, w akışkan film içerisindeki iki akım çizgisi arasındaki mesafe (Brinker *et al.* 1988)

Diğer aşamalardan daldırmayı ayırdığından, özellikle yukarı çekme aşamasını ortadan kaldırdığından ve kaplanmış filmlerde drenajı gizlediğinden kesintisiz devam eden kaplama daha basittir. Hareketli alt tabaka, depozisyon bölgesine doğru bir miktar sıvı taşıyan sınır tabaka içine sıvı ilave eder. Dış tabaka yıkama işlemi için geri dönerken, iç tabaka alt tabaka ile birlikte yukarıya doğru yükselir. Kaplı filmin kalınlığı, akış çizgisi boyunca bölünen yukarı-aşağı hareket eden tabakaların pozisyonu ile değişir. Film depozisyon bölgesinde altı kuvvet arasındaki rekabet akış çizgisinin konumunu ve film

kalınlığını yönetir. Bu kuvvetler; (1) hareketli taban tarafından sıvı üzerinde yukarıya doğru gerçekleşen viskoz sürüklenme, (2) yerçekimi, (3) konkav eğriliğe sahip sıvı sütunu içinde yüzey gerilimi sonucu ortaya çıkan kuvvet, (4) depozisyon bölgesine ulaşmış sıvı sınır tabakanın iç kuvveti, (5) yüzey gerilim gradyanı, (6) sökme ve birleştirme basıncıdır.

Sıvı viskozitesi (η) ve taban hızı (U) sıvı sütunun daha düşük eğriliği sahip olması için yeteri kadar büyük olduğunda ve kaplı film kalınlığı (h), yer çekimi (ρgh) olmak üzere:

$$h = c_1(\eta U / \rho g)^{1/2} \quad (2.33)$$

olarak hesaplanır.

Burada c_1 orantılılık sabiti yaklaşık olarak Newtonian akışlarda 0.8'dir (Spiers and Subraman 1974). Taban hızı ve sıvı viskozitesi yeteri kadar büyük değilse, sol-jel işleminde bu denge sıvı-buhar yüzey gerilimi (γ_{LV}) için viskoz akış oranı tarafından ayarlanır. Bu ilişki Landau ve Levich tarafından aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$h = 0.94(\eta U)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (2.34)$$

Bu metot aynı anda malzemenin iki yüzünü birden kaplama olanağı sunar. Çoğu filmler metal tuz solüsyonlarından hazırlanan oksit kaplamalar için bir kaç nanometreden yaklaşık 200 nm ye kadar tekil kaplama kalınlığı ile depozite edilebilir. Daha az büzülen ve daha esnek ağ yapısı nedeniyle, 1 μ m den daha kalın filmler kolloidal sistemlerden elde edilir hatta organik-inorganik hibrit malzemeler ile birkaç mikrona erişilir. Özellikle daha ince kaplamalar birkaç metre karelik alan boyunca ± 1 nm altındaki homojen kalınlık ile karakterize edilir. Dahası çözelti bazlı kaplamalar, pürüzlü yüzeylerin iyileştirilmesi için kullanılan 1 nm'nin oldukça altında olan R_a (son derece düşük yüzey pürüzlülüğü) ile depozite edilebilir (Horowitz *et al.* 1993; Horowitz *et al.* 1994). Kalınlığın üst limiti ise yatay kırıkların hatta pullanma sonucu

dökülmelerin sebep olduğu, sinterleme, hidrolitik çapraz bağlanma ve buharlaşmadan dolayı oluşan ıslak filmin büzülmesi ile belirlenir.

Daha kalın filmlerin eldesi için diğer farklı bir yöntem ise ara sıcaklık uygulaması ile çoklu kaplama metotudur. Bu metot; hem çok katmanlı yığınların yapı boyunca homojen bir düzene sahip olmasını, hem de sütun şeklinde bir kaplamanın elde edilmesini sağlar (Daniels *et al.* 1986; Schwartz 1993). Daldırmalı kaplama, yanal mesafede yaklaşık 8-15 mm, üst ve alt bölümlerde ise 15-20 mm'lik kenar etkisi sergiler. Yüzey geriliminde değişkenler (Marangoni etkisi) ile ilgili olan daldırma süresince bölge formları üst kenar boşluğunda düzensiz bir geçişe sahiptir (Du *et al.* 1995; Haas *et al.* 2000). Daldırma ile kaplanmış yüzeylerde ıslaklık, çizikler, oyuk formlarındaki kirlilikler ve noktalar çoğunlukla yetersiz temizlikten dolayı meydana gelen problemlerdir.

Daldırmalı kaplama düz ya da silindirik rijit yüzeylerde çok sık tercih edilir. Ayrıca daha karmaşık geometrilerin de kaplanması sisteme bazı ek parçaların (örneğin; pompa vb.) ilavesi ile mümkündür. Yöntem kesikli bir süreç içerisinde çalışıyor olmasına rağmen, iplik veya dokuma gibi sonsuz esnek yüzeylerde yarı devamlı bir proses olarak çalışabilir (Scriven 1988). Malzeme yüzeyleri kaplama solüsyonu için kimyasal direnç ve sertleştirme direnci için ise ısıl dirence maruz bırakılır. Yüzeyin sıvı kaplamanın etkisiyle ıslanmaması ve optik özellik gösteren filmler elde edilebilmesi için gözenekli bir yapıda olmaması gerekir. Ek olarak düşük yüzey pürüzlülüğü önemli bir etkidir. Kaplamadan önce yüzeyin hassas bir biçimde temizlenmesi, kaplama kalitesini kesinlikle düşürecek olan yüzey kirliliğini engellemek için son derece önemlidir.

Daldırma basit bir uygulamadır. Esnek ve düşük maliyetli olan sol-jel tekniği ile beraber, hem karmaşık yüzey şekillerinde hem de geniş yüzey alanlarında hibrid malzemelerin organik-inorganik oksitlerini kaplama imkânı verir. Yansıma önleyici kaplamalar ve özel parazit filtrelerinde kullanılan geleneksel yöntemlerle birlikte iyi bilinen bir kaplama tekniği haline gelmiştir. Düşük biriktirme oranı ve kaplama sıvısının fazla miktarda olması gibi yöntemin sıklıkla ön plana çıkan eksikleri yardımcı

yöntemlerle aşılmıştır. İnce film proseslerinin tümünde olduğu gibi bu teknikte de temizleme ve atmosferik parametrelerin kontrolü yüksek kaliteli film elde edilmesi için önemlidir. Bu basit standartlar gözlemlenirse, daldırma kaplama özellikle optik kaplamanın depozisyonu açısından güçlü ve güvenilir olduğunu kanıtlar (Brinker *et al.* 1988).

2.3.4. Sol-Jel yönteminin avantaj ve dezavantajları

Sol-Jel yönteminin avantajları:

- Metalik yüzey ve kaplama arasında iyi derecede adezyonu ince bir film ile sağlar.
- Korozyonu engellemek için kalınlığı fazla kaplama elde edilebilir.
- Jel halinde olduğundan karmaşık geometrideki malzemeleri kaplama imkânı sağlar.
- Elde edilmek istenen seramik oksit in organo-metalik öncüsünün karıştırılabilir olması, sol içerisinde hidrolizinin gerçekleşmesi, özel solvent içerisinde çözünmesi ve kompozisyonunun kontrol edilmesinden dolayı yüksek saflıkta kaplama elde edilir.
- Süreçler kolayca kontrol edilebilir. Elde edilen filmler homojendir.
- Genellikle düşük sıcaklıkta sinterleme kabiliyetine sahiptir (200-600°C).
- Yüksek kaplama kalitesi elde etmek için etkili, ucuz ve ekonomik bir yöntemdir.
- Enerji tasarrufu sağlar.
- Hava kirliliğine sebep olmaz.

Sol-Jel yönteminin dezavantajları:

- Bu proses için ham metaller pahalıdır (Mineral esaslı metal iyon kaynağına kıyaslanmış metal alkoksitler için).
- Organik reaksiyon maddeleri hazırlık aşamasında kullanıldığında ve bu durum sinterleme esnasında yoğunlaşmayı engellediğinde, ürünler yüksek miktarda karbon içerikli bir yapı ihtiva eder.
- Proses birçok adım içerdiğinden süreci yakından takip etme ihtiyacı doğar.

- Çözeltinin ömrü kısadır (Brinker and Sherer 1990).

2.3.5. Sol-Jel Yönteminin kullanım alanları

Sol-jel prosesleri bilimsel bakış açısı yönünden ve potansiyel endüstriyel uygulamalarda ilgi çekmektedir. Bazı örneklerde, soller veya jeller nihai ürün olarak kullanılabilir. Son malzemeler olarak soller ve jeller, kaplamalar, elyaflar, monolitler, hibrit organik-inorganik malzemeler ve yüksek özel yüzey alanlı ürünler (örneğin; katalizörler ve filtreleme membranları vb.) elde etmek için sol jel yöntemi kullanılmaktadır. Ayrıca bu proses ile; optik malzemelerin üretiminde, cam, ayna, polikarbonat, alüminyum gibi malzemelerin kaplanması, yüksek sıcaklık süper iletkenliklerde ve yüksek fonksiyonlu seramiklerinin hazırlanmasında kullanılmaktadır (Pierre 1978; Çomaklı 2013).

2.4. Hidrofobik yüzeylerin biyomedikal alanındaki önemi

Biyouyumluluğun düzenlenmesi ve malzeme karakteristiğinin kontrolünün daha iyi yapılabilmesi için; biyomalzemelerin gelişimi konusunda yıllardır yüzey modifikasyonları üzerine odaklanılmıştır. Yüzey hidrofobikliği, hücre büyümesine cevap açısından kilit unsur olarak bilinir. Yüzeyde bir su damlacığının yayılması ile temas açısının ölçülmesi, yüzey hidrofobikliğin değerlendirilmesini sağlar. Önceki çalışmalar, malzemeye ait kaplamanın yüzeyi daha hidrofilik ise bu yüzeyde hücre adezyonu daha fazla olduğunu göstermiştir (Goddard and Hotchkiss 2007; Xu 2007). Örneğin; yüzeydeki temas açısı 0° den 106° ye çıktığında, kemik hücresi adezyonunun azaldığı görülmüştür. Bağ dokuya ait temel hücrelerin maksimum adezyonu ise, 60° ile 80° arasındaki temas açısı değerinde ölçülmüştür (Tamada and Ikada 1993; Wei *et al.* 2009).

Vogler'e göre; hidrofilik yüzey Madin-Darby Canine Kidney (MDCK) hücrelerinin bağlanması için uygun iken, daha hidrofilik yüzeyler kademeli olarak yüksek seviyede etkili bir bağlanma açısından verimsizdir (Vogler 1999). Dahası, yüzey hidrofobikliği

hücre ayrışması ve yayılma oranı ile ilgilidir. Genellikle hidrofilik yüzeylerde; iyi bir yayılma, ayrışma ve çoğalma görülmektedir. Fareye ait kemik hücresi (MC3T3-E1 hücre hattı) için yapılan bir çalışmaya göre; hidrofilik yüzeyde (temas açısı $\theta=0^\circ$) parçalı bir morfolojik yapı görülmüştür (Wei *et al.* 2009). Hidrofilik yüzeyde (temas açısı $\theta=24-31^\circ$) 7F2 fare kemik hücreleri için, komşu modifiye edilmemiş hücrelerle kıyasla, kemik farklılaşması ve hızlanmış metabolik aktivitelerin varlığı ispat edilmiştir (Yildirim *et al.* 2010).

Adsorpsiyon, komşu fazın yüzeyine diğer bir fazdan bir maddenin taşınmasıdır. Emici yüzeyler ve yüzeye tutanan atomların, iyonların, moleküler bölgenin arasında bağlanma kuvvetlerinin bir sonucudur. Protein adsorpsiyonunda ise benzer mekanizma işler ancak bu olaylar tersinir değildir (Toth 2005). Yüzey ıslanabilirliği, protein adsorpsiyonu ve hücre davranışını düzenleyebilen biyomalzemelerin önemli bir fizikokimyasal özelliğidir. Bir malzeme vücut sıvısı veya kültür ortamına maruz kaldığında, protein adsorpsiyonu ilk hücre bağında önemli rol oynar (Wei *et al.* 2009).

İmplant yüzeyine hücrelerin tutunması ile protein adsorpsiyonu kontrol edilir. Bu yüzden yüzey ıslanabilirliği implant malzemesinin biyouyumluluğu konusunda şart olan önemli kriterler arasındadır (Paital and Dahotre 2009). Yüzey ıslanabilirliği tutunan hücre moleküllerinin niteliği ve türünü değiştirdiğinden dolayı bu konuda yapılan çalışmalar; farklı hücre davranışı ile ilişkin, farklı yüzey ıslanabilirliğini incelemeye yönelmiştir. Düşük enerjili (hidrofobik) yüzeyler daha fazla protein adsorbe etme eğilimindeyken, daha yüksek enerjili (hidrofilik) yüzeyler protein adsorpsiyonuna karşı direnç gösterir. Bunun sebebi, bu yüzeylerde oluşan güçlü hidrofobik etkileşimlerdir diğer bir ifadeyle, hidrofilik yüzeyde kuvvetle bağlı sudan kaynaklanan itici çözme kuvvetlerine doğrudan zıt olarak oluşan etkileşimlerdir (Xu and Siedlecki 2007; Silva-Bermudez and Rodil 2013).

Yaygın bir şekilde, yabancı bir madde biyolojik bir ortamla temasa girdiğinde ortaya çıkan ilk olaylardan ilki bir protein tabakanın adsorpsiyonudur, yani hemen ardından malzeme yüzeyindeki su ve iyonların daha kısa sürede bile adsorbe edilmesi durumuyla açıklanır (Kasemo 2002). Adsorplanan proteinlerin konfigürasyonu materyalin

hücrelerle sonraki etkileşimini yönlendirir; adsorbe edilen proteinler materyalin ve hücre reseptörlerinin yüzey özellikleri arasında bir çevirmen olarak görev yaparlar ve implantın biyolojik çevredeki akıbetini belirlerler (Ferreira *et al.* 2015). Yabancı malzeme yüzeyleri ile hücrel etkileşimin araçları olarak adsorbe edilmiş proteinlerin rolü daha önce çokça incelenmiş ve bu etkileşimlerin farklı yönlerini tanımlayan mükemmel değerlendirmeler tanımlanmıştır (Bigerelle and Anselme 2005).

2.5. *In-vitro* Testler

2.5.1. Biyouyumluluk ve sitotoksisite testleri

Biyomedikal implant uygulamaları için bir malzemenin uygun olup olmadığını tanımlayan özellikler: korozyon direnci, biyofonksiyonel, biyoadezyon, biyouyumluluk özelliklerini içermektedir (Sidambe 2014). Biyouyumluluk, canlı dokularla temasta olan herhangi bir materyalin sistemik ve lokal toksisiteye neden olmaması, alerjik, mutajenik ve karsinojenik etki yapmaması, inert özellikleri ile vücudun yumuşak ya da sert dokularında doku reaksiyonu oluşturmaması ve konak dokularla önemli etkileşim yapmaması olarak adlandırılabilir (Wei *et al.* 2010; Kurt 2013). Biyouyumlu olmayan malzemelere karşı oluşan olumsuz doku reaksiyonları “toksisite” olarak adlandırılabilir. Tıbbi materyallerin biyouyumluluk performansları ve testleri ISO 10993 Tıbbi cihazların biyolojik değerlendirilmesi standart serisine bağlıdır. Tıbbi cihazların biyolojik değerlendirilmesi için yapılan testler ve standart bölümleri şu şekildedir;

- Sitotoksisite testi 10993-5
- Genotoksisite testi ISO 10993-3
- Kan uyumluluğu testi ISO 10993-4
- İmplantasyon testi ISO 10993-6
- İritasyon ve cilt sensitizasyonu testi ISO 10993-10
- Karsinojenisite testi ISO 10993-3
- Sistemik Toksisite testleri ISO 10993-11
- Malzeme ve kimyasal karakterizasyon testi 10993-18.

ISO 10993 standardın amacı yapılan çeşitli testlerle insanları korumayı hedef almıştır. Ayrıca, dünyanın her bölgesinde, tıbbi cihaz üreticileri ürünlerinin biyoyumluluk performansını kanıtlamakla yükümlüdür. ISO 10993-5 standardı ise *in vitro* sitotoksosite testleri için önerilen genel bir test protokolüdür. Sitotoksosite testleri bir materyalin vücut dokularına implantasyonu sonucu oluşan reaksiyonları taklit eden testlerdir (Dahl *et al.* 2006; Eyüboğlu 2011; Caughman *et al.* 1991). Tıbbi cihazların vücut teması ve temas süresine uygun olarak gereken biyoyumluluk testleri Çizelge 2.4’de (ISO 2009) gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. Biyoyumluluk test Matrisi (ISO 2009) (X = ISO 10993-1 standardında belirtilen testler)

Ürün kategorisi			Biyolojik etkiler							
Vücut temasının şekli		Temas Süresi A-Kısa (≤ 24sa) B-Uzun (24sa – 30 gün) C-Kalıcı (>30 gün)	Sitotoksosite	Duyarlılık	İritasyon veya derialtı reaksiyon	Sistemik toksisite (akut)	Subkronik toksisite (subakut toksisite)	Genotoksisite	İmplantasyon	Hemokompatibilite
Kategori	Temas									
Yüzey cihazı	Deri	A	X	X	X					
		B	X	X	X					
		C	X	X	X					
	Mukozal çeper	A	X	X	X					
		B	X	X	X					
		C	X	X	X		X	X		
	Yaralı yüzey	A	X	X	X					
		B	X	X	X					
		C	X	X	X		X	X		
Harici Teması Bulunan Cihazlar	Kan yolu, direkt olmayan	A	X	X	X	X				X
		B	X	X	X	X				X
		C	X	X		X	X	X		X
	Doku/ Kemik/ Dentin	A	X	X	X					
		B	X	X	X	X	X	X	X	
		C	X	X	X	X	X	X	X	
	Kan dolaşımı	A	X	X	X	X				X
		B	X	X	X	X	X	X	X	X
		C	X	X	X	X	X	X	X	X
İmplant Cihazları	Doku/Kemik	A	X	X	X					
		B	X	X	X	X	X	X	X	
		C	X	X	X	X	X	X	X	

Çizelge 2.4. (devam)

İmplant Cihazları	Kan	A	X	X	X	X	X		X	X
		B	X	X	X	X	X	X	X	X
		C	X	X	X	X	X	X	X	X

2.5.2. Sitotoksosite testleri

Sitotoksosite testleri yaygın *in vitro* toksikoloji çalışmalarında kullanılmaktadır. Bu testler 24'den 72 saate kadar 37°C'deki kullanılan çeşitli kitlerle yapılmaktadır. Malzemelerin klinik kullanımları ile ilgili sitotoksosite testleri için ISO 10993-5 ile doğrudan ilişkili olabilir. Malzemelerin fonksiyonu ve doğasına bağlı olarak (örneğin; kaplama veya yüzey yapısı modifikasyonu vb.), yüzey malzemesi üzerinde büyüyen hücrelerin olduğu standart olmayan bir doğrudan ilişkili çalışmaya, elverişli implantasyon verisi yoksa bu yöntemle ihtiyaç duyulabilir.

Doğası gereği, sitotoksik olan malzemeler için test çözeltisinin çeşitli seyreltisini kullanarak test yapma, artık oluşan sitotoksosite seviyesini belirlemek için gerekli olabilir. Bu bilgi diğer azaltıcı faktörlerin (örneğin; klinik ihtiyaç ve bağlantının sürekliliği vb.) yanı sıra klinik doz ile uyumlu olarak değerlendirilebilir. Bazı cihazlar için, örneğin dental asit dağlama, sitostatik/ sitotoksik ajan olarak bilinen cihazlar içeren bununla birlikte ABD tarafından pazarlanan yasal bir tıbbi cihaz kullanan ilave karşılaştırmalı sitotoksosite testi yeni cihazın aynı tip ve temas süresine sahip karşılaştırma cihazından daha fazla sitotoksik olmadığını göstermek için gerekli olabilir. (ISO 2009). Sitotoksosite testlerinde kullanılan bazı boyalar ve değerlendirme kriterleri Çizelge 2.5'de özetle verilmiştir.

Çizelge 2.5. Sitotoksosite değerlendirmesinde kullanılan bazı boyalar ve kriterler (Demirci 2013)

Değerlendirme	Ölçüm kriteri	Toksosite tipi değerlendirmesi
Nötral Kırmızı	Aktif endositoz, canlı lizozomdaki emilen boyayı ölçer	Hücre sayısı ve canlılığı değerlendirilir
MTT	Mitokondrial dehidrogenaz aktivitesini ölçer	Hücre sayısı ve canlılığı değerlendirilir

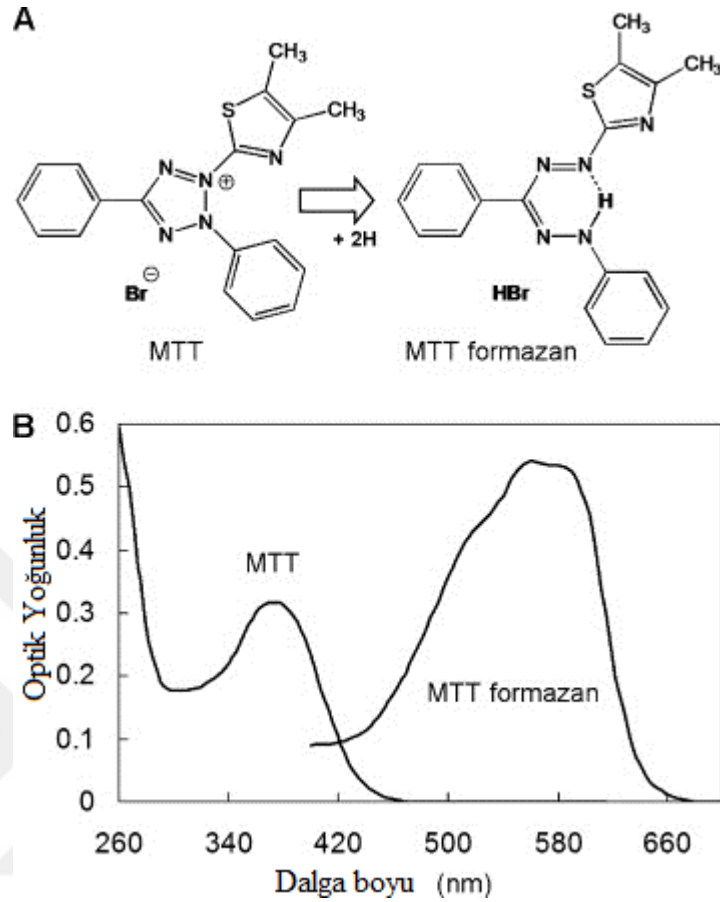
Çizelge 2.5. (devam)

XTT	Mitokondrial dehidrogenaz aktivitesini ölçerek canlılığı değerlendirir	Hücre sayısı ve canlılığını değerlendirilir
Kenasid mavisi	Boya emilimini ölçerek hücredeki total proteini tespit eder	Hücrelerin emdiği boya miktarındaki değişime göre toplam hücre sayısı değerlendirilir
Asit fosfataz	Hücre-zar asit fosfataz aktivitesiyle hücre kitlesini ölçer	Direkt hücre hasarı ölçülür
LDH	Hücre zarı geçirgenliğini ölçer	Hücre plazma zarı hasarı ölçülür

2.5.2.a. MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide) testi

MTT deneyi, hücre canlılığı deneyi olup, genellikle toksik maddelere maruz kaldıktan sonra sitotoksosite belirlemek için kullanılır. MTT'nin kimyasal yapısı ve redüklenmiş formazan ürünü Şekil 2.33'de verilmiştir. MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromide) bir suda çözülebilen tetrozilin tuz olup, mitokondri içinde süksinat dehidrogenaz tarafından bir tetrozilin halkasının ayrılması ile çözülmez bir mor formazan'a dönüştürülür. Formazan ürünü hücre membranlarına geçirmez ve böylece sağlıklı hücreler toplanır (Sjögren *et al.* 2000; Saravanan *et al.* 2003; Fotakis and Timbrell 2006).

Hücrelerde uygulanan maddenin sitotoksik etkisi nedeniyle dehidrogenaz aktivitesinin etkilendiği koşullarda mavi renkli formazan oluşmaz ve aktif mitokondrinin bulunduğu canlı hücrelerde yalnızca formazan oluşumu görülmektedir. Formazan oluşumu, spektrofotometre ile optik yoğunluğun ölçülmesi veya test örneğinin çevresindeki formazan ışık veya elektron mikroskopuyla belirlenmesi yöntemleriyle değerlendirilmektedir (Powers and Sakaguchi 2006; Şahin 2012; Popescua *et al.* 2015).



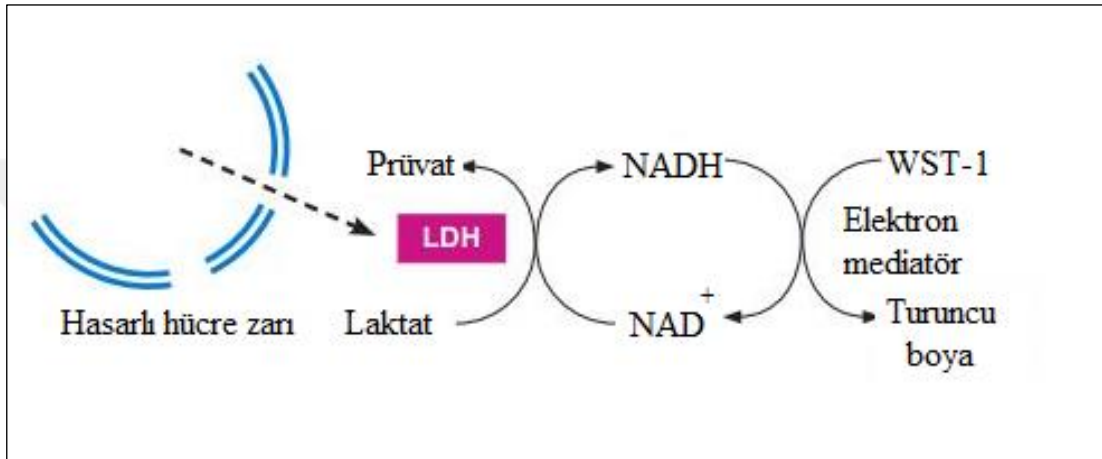
Şekil 2.33. (A) MTT'nin kimyasal yapısı ve redüklenmiş formazan ürünü, (B) saf su içinde MTT absorpsiyon spektrumları ve her ikisinde aynı konsantrasyonda (0.016 mg/ml) olan ayçiçeği yağı içinde MTT formazan (Stockert *et al.* 2011)

Suda çözünmeyen mor-mavi formazan veren metabolik aktif hücreler içinde mevcut bulunan redüksiyon ajanlar ve dehidrogenazlar tarafından redüklenmesiyle, MTT sarımsı bir sulu çözelti verir (Şekil 2.27). Lipid çözülebilir formazan ürünü organik çözücü ile ekstre edilip, spektrofotometri ile tahmin edilebilir. MTT formazanların miktarı canlı hücre sayısı ile doğru orantılı olduğu yaygın olarak düşünülmektedir (Stockert *et al.* 2011; Van Meerloo *et al.* 2011).

2.5.2.b. LDH (Laktat Dehidrogenaz) testi

Hücre ölümünü tanımlayan en önemli yöntemler arasında, membran bütünlüğü bozulmuş hücrelerden hücresel içeriklerin kültür ortamına geçtiği, enzimatik yöntemler

kullanılmaktadır. Bu yöntemin ilkesi ölü hücrelerden açığa çıkan LDH miktarının kolorimetrik saptanmasıdır (Şekil 2.34). Bu test hücre dışı ortam içinde laktat dehidrogenaz aktivitesinin ölçülmesine dayanır. Güvenilirlik, hız ve basit bir değerlendirme bu testin özelliklerinden bazılarıdır (Fotakis and Timbrell 2006; Durkaya 2013).



Şekil 2.34. LDH testi prensibi şematik gösterimi

LDH (Laktat Dehidrogenaz) bütün hücre tiplerinde mevcut olan ve NAD⁺ (koenzim)'in varlığındaki prüvata laktatın oksidasyon katalizörüdür. Bir defaya mahsus hücreler kimyasallar veya hücreler arası sinyaller, yaralanmalar, gerilimler tarafından hasara uğrar. LDH hızlı bir şekilde hücrelerden yayılır. Bu yüzden hücrelerden LDH miktarı ölü hücre değerlendirme yöntemlerinin en önemlilerinden biridir. Elverişli kolorimetrik mikropilaka testine izin veren ve LDH katalizinden oluşan NADH'ın bir indikatör olarak WST-1 boyası LDH test kitinde kullanılır (Fotakis and Timbrell 2006; Zhang *et al.* 2010).

2.6. *In-vivo* Testler

2.6.1. Hayvan deneyleri

Hayvanlar ve insanlar biyolojik olarak benzerdirler. Bu benzerlikten dolayı bilim adamları, insanların ilaçlara, kozmetik ürünlerine, kimyasallara ve diğer ürünlere karşı nasıl tepki verdiklerini öğrenebilmek için bu ürünleri ilk olarak hayvanlarda test ederler. Yirmi beş milyondan fazla hayvan her yıl eğitim, test araştırma için kullanılmaktadır. Hayvan testlerinde üç ana konu vardır. Bunlar; biyomedikal araştırma, eğitim ve ürün güvenliğidir.

Bilim adamları, hastalıkların vücuda nasıl etki ettiğini ve insan vücudunun kesin olarak nasıl çalıştığını anlamak amacıyla hastalıklar için etkili tedaviler üretmeyi hedeflerler. Hastalığın tedavisini saptamak için, hayvanlara bakteri, virüs ya da hastalığa sebep olabilecek diğer maddeleri enjekte ederler. Ardından farklı tedavi ve terapilerle hayvanlarda ne tür olayların geliştiği takip edilir (Watson 2009).

Bilimsel çalışmalarda özellikle biyomedikal alanda hayvan deneylerinin önemi çok büyüktür. Çeşitli amaçlar için hayvanlar kullanılmaktadır. Medikal bilimi, hedefi insan sağlığını ve yaşam kalitesini koruma olan canlı biliminin bir dalıdır. Bu bilimde insanlar yalnızca araştırmaya odaklı değil aynı zamanda deneysel faaliyetlere de önem verme zorunluluğunu taşımaktadırlar. İnsan sağlığının çalışma konusu olduğu bir bilim dalında deneysel faaliyetlerin canlı organizmalarda yürütülmesi kaçınılmazdır. Hayvanlar ile insanlar arasındaki genetik benzerliklerin kayda değer derecede olması bu faaliyetlerin hayvanlar üzerinde gerçekleştirilmesine imkân vermiştir. Çoğu laboratuvar hayvanları insanlarda benzer şekilde çalışan kalp, akciğer, karaciğeri kemikler, kaslar gibi organ ve dokulara sahiptir. Sonuçlar tartışma götürmez ve yeniden tekrarlanabilir olursa, yapılan deneyler her insan için kabul edilebilir bir hal alır.

Deneysel hayvan araştırmalarının temeli 19. yüzyılın başlarına dayanır. Sağlıklı ve patolojik koşullar altında canlı sistemleri fonksiyonlarının nasıl çalıştığı öğrenilinceye

kadar tıp adamlarının hastalıkları yenme ümidi çok azdı. Bu dönemde hayvanlar kullanılarak yapılan araştırmalar çok etkileyici sonuçlar vermiştir. Bu durumun farkına ilk varan bilim adamlarından Macar Ignác Semmelweis kendi başına yürüttüğü hayvan deneyleri ile lohusalık hummasının önüne geçen ilk etkili metodu icat etmiştir. 1850 den sonra mikrobiyolojinin gelişmesinde ve kuruluşunda hayvanların kullanımı çok önemli bir rol oynamıştır (Nagy *et al.* 2007).

Kemirgenler (örneğin; fare vb.) laboratuvar hayvanlarının büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır (Maher 2002). Laboratuvar fareleri ve ratlar bugünün araştırma ortamında çok iyi karakterize edilebilir. Ayrıca genetik olarak insan yapısına çok yakındırlar (Maher 2002). Son dönemde yapılan çalışmalara bakıldığında balıkların kullanıldığı görülmektedir. Bazı balık türlerinin özellikle çok sık ve fazla sayıda yumurta üretmesi ve bu yumurtaların saydam olması bu yüzden erken gelişim aşamalarının ve olayların rahatlıkla incelenmesi ya da gözlemlenmesi büyük bir avantaj sağlar. Kemirgenler ve balıklar dışında (örneğin; köpek, maymun, kedi vb.) diğer türler laboratuvar hayvan modellerinin de bugün ve gelecekte önemli fonksiyonlar sunacağı aşikârdır. Ayrıca bu hayvanlar pek çok farklı araştırmada tamamlayıcı ve kıyaslayıcı anlamda alanlarında bilimsel olarak kabul görmüş kritik avantajlar sağlamaktadırlar. Deney hayvanının türünün seçimine karar verirken bazı etkenler dikkate alınmalıdır. Bu etkenler Schimandle ve Boden'a göre şunlardır: hayvanların bakımı ve elde edilmesi için gerekli maliyet, hayvanın bulunma durumu, toplum için kabul edilebilirlik, hayvanın tutsaklık kapasitesi ve barınağının kullanım kolaylığı. Özel çalışmalar için örneğin; kemik-implant etkileşimi, kemik-doku etkileşimi, implantın mekanik performansı gibi konular inceleniliyorsa, implantın sayısı ya da büyüklüğüne göre hayvan büyüklüğü ve türünün seçimi önem arz eder (Schimandle and Boden 1994).

2.6.2. Hayvan deneyleri ve implantasyon

İmplantasyon olayında implant malzemesi ile kemik ya da kas doku arasındaki adezyon veya mekanik bağlanma implantın performansını belirler. Bu ilişkinin çözülebilmesi ve implantasyon başarısına etkilerinin anlaşılabilmesi için canlı dokularda çalışma şarttır.

Böyle bir çalışma için hem pratik hem de etik sebeplerden ötürü fizyolojik bir uygulamanın çok sayıda insan üzerinde denenmesi imkânsızdır (Lee and DeMayo 2004). Bu yüzden deney hayvanları, implantasyonla alakalı mekanik ve moleküler olayların her ikisinin de çözülebilmesi için büyük önem taşır. Böyle bir çalışma sonucu implantasyonun parçası olan moleküler ve hücrel etkiler hakkında bir görüş kazanılması, benzer genetik özellik taşıyan başka bir memeli canlının (örneğin; insan vb.) aynı çalışma şartları altında biyolojik ve biyomekanik uyumu konusunda yorum yapma fırsatını verir.

İmplantasyon yapılacak hayvan türünün seçimi, çalışılacak anatomik bölgeye ve bu bölgeye ilişkin eksikliğin ya da bozukluğun hangi yöntemlerle giderileceğine bağlıdır. Buna göre seçilen hayvanın kemik ve kas yapısının, kullanılacak implant türüne göre biyomekanik açıdan sorun teşkil etmeyecek şekilde güçlü olmalıdır.

Köpekler, diş ve kas/iskelet sistemi araştırmaları için sıklıkla kullanılan önemli bir deney hayvanı grubudur. İnsanın ortopedik koşulları için model olarak ve dişlerinin dental implant alanında deney için kullanımı literatürde geniş bir biçimde yer almaktadır. Martini ve arkadaşlarına göre 1970 ve 2001 yılları arasında ortopedi alanındaki çalışmalarda köpeğin hayvan modeli olarak kullanım oranı %9 dur. Köpeklerin uysal yapısı ameliyat sonrası iyileşme süresine yardımcı bir etkidir (Fini *et al.* 2001).

Koyun kemiği insan kemiğini benzer şekilde temsil edebilir. Ancak histolojik açıdan bakıldığında oldukça farklıdır. Ancak yetişkin koyunların insanlara benzer ağırlıkta olmaları sebebiyle, insanlar için geliştirilen implant ve protezlerin uygulanması için uygun ölçülerde kemiklere sahiptirler (Newman *et al.* 1995). Daha küçük hayvan türleri için (örneğin; tavşan, kedi vb.) böyle bir avantajın elde edilmesi mümkün değildir. Keçiler tıpkı koyunlarda olduğu gibi çoklu implantların uygulanması için yeterli vücut büyüklüğüne sahiptirler. Kıkırdak, meniskal ve bağsı yapıların onarılması için yapılan çalışmalarda sıklıkla kullanılırlar. Koyunlarla kıyaslandıklarında, çok meraklı ve hareketli doğaları sebebiyle uzun süreli kafeste barınmaları daha zordur. Yüksek

sıcaklık ve nemli ortamlara olan toleransları koyunlara göre daha yüksektir (Leung *et al.* 2001).

Domuzlar, yeni dental implant çalışmalarında, kırık ve kemik kırıklarında, kemikte femoral başın osteonekroz bölümünü içeren çeşitli çalışmalarda kullanılır (Buser *et al.* 1991; An and Friedman 1999; Sun *et al.* 1999). Kemik anatomisi, morfolojisi, iyileşmesi ve yeniden modellenmesi açısından insan kemiğine yakındır (Thorwarth *et al.* 2005). Ticari domuz ırkları genellikle aşırı vücut ağırlıkları ve çok yüksek doğum oranları nedeniyle ortopedik araştırmalarda kullanılmaz. Ancak daha küçük ırkların gelişimi ile bu problemlerin bir kısmı aşılmıştır. Bu türü idare etmek zor, gürültücü ve agresif oluşu nedeniyle daha uysal olan koyun ve keçi gibi türler tercih edilir (Swindle *et al.* 1988; Newman 1990).

Tavşanlar bakımı ve büyütülmesi kolay olduğundan kas/iskelet araştırmalarının yaklaşık %35 ini oluşturur (Neyt *et al.* 1998). Tavşanlar iskelet olgunluğuna 6 aylık süreden sonra ulaşır. Tavşan modelindeki eksiklik, çoklu implant değerlendirilmeleri için gerekli olan büyüklüğün sınırlı olmasıdır. Her tavşan için kullanılabilecek maksimum implant sayısı 6'dır. Bu sayı koyun, keçi, köpek ve domuzlarda iki katıdır. Yine implante edilecek enstrümanın büyüklüğü de tavşanlar için sınırlıdır. Çapı 2mm'den daha geniş uzunluğu 6mm den fazla olan silindirik implantlar tavsiye edilmez (ISO 10993-6, 1994). Tüm bu kısıtlamalara rağmen tavşanlar özellikle kemikte implantların testi için çok tercih edilen bir tür olmaya devam etmektedir.

İnsan hastalıklarının modeli olarak ratlar, diğer organizmalar dışında pek çok avantaj sunar. Ratlar, kalp damar hastalıklarında, genetik ile ilgili çalışmalarda ve özellikle insan fizyolojisine benzer özellikler gösterdiğinden yumuşak doku implant arasındaki etkileşimin incelendiği uygulamalarda sıkça kullanılır (Iannaccone and Jacob 2009). Ayrıca bu hayvanların maliyeti ve bakım şartlarının diğer hayvanlara göre daha az sorun teşkil etmesi, sınırlı alan içerisinde kolayca yaşayabilmeleri diğer tercih sebepleri olarak kabul edilebilir. Ancak yapılan deneyde seçilen implantın mekanik özelliklerinin

incelenmesi amaçlanıyorsa fare ya da ratlar uygun modeller olmayabilir (Lee and DeMayo 2004).

2.7. Akut İnflamasyon (Yangı)

Akut inflamasyon görece olarak kısa sürelidir, yaralanmanın genişliğine bağlı olarak dakikalar ile günler içinde gerçekleşir. Akut inflamasyonun başlıca özellikleri sıvı ile plazma proteinlerinin eksudasyonu (ödem) ve lökositlerin (baskın olarak nötrofillerin) migrasyonudur. Nötrofiller ve diğer motil akyuvarlar kan damarlarından perivasküler dokulara ve yaralanma (implant) yerine doğru migrasyon yaparlar veya hareket ederler (Henson and Johnston 1987).

Lökositlerin, özellikle nötrofillerin ve monositlerin birikmesi inflamatuvar reaksiyonun en önemli özelliğidir. Lökositler marginasyon, adhezyon, migrasyon, fagositoz ve lökosit ürünlerinin ekstrasellüler salınımı gibi bir dizi işlem aracılığıyla birikirler (Jutila 1992). İnflamasyondaki artmış lökositik adhezyon, lökositler ile endotelial yüzeyler üzerinde bulunan komplemantuar adhezyon molekülleri arasındaki spesifik etkileşimleri içerir (Pober and Cotran 1990).

Lökositlerin migrasyonunda veya hareket etmelerinde önemli olan nokta lökositlerin hücre membranlarının üzerindeki kemotaktik ajanlar için bulunan spesifik reseptörlerin varlığıdır. Bu ve diğer reseptörler lökositlerin aktivasyonlarında da rol oynuyor olabilirler. Yaralanma implant bölgesinde lökositlerin lokalizasyonunu takiben, nötrofillerin ve makrofajların aktivasyonu sonrası fagositoz ve enzim salınımı gerçekleşmektedir. Akut inflamasyonda nötrofillerin başlıca rolü mikroorganizmaların ve yabancı materyallerin fagositozudur. Fagositoz zararlı ajanın tanınarak nötrofile bağlanması, yutulması ve öldürülmesi ya da yıkılması şeklinde gelişen üç aşamalı bir süreç olarak görülmektedir. Biyomateriyaller açısından, yutma ve yıkma aşamaları gerçekleşebilir de gerçekleşmeyebilir de. Her ne kadar boyut uyumsuzluğundan (yani biyomateriyalin yüzeyinin hücrenin büyüklüğünden fazla olmasından) dolayı biyomateriyaller genel olarak fagosit edilmeseler de, fagositozdaki belirli olaylar

gerçekleşebilir. Hasar verici ajan opsonin adı verilen ve doğal yollardan oluşan serum faktörleri ile kaplandığında tanıma ve bağlanma işlemleri hızlanır. En önemli iki opsonin IgG ve komplemanla aktive edilen parça C3b'dir. Bu plazma-kaynaklı proteinlerin her ikisinin de biyomateryalleri adsorbe edebildiği bilinmekte olup, nötrofiller ve makrofajlarda bu opsonizasyon proteinlerine karşılık gelen hücre membran reseptörleri bulunmaktadır. Bu reseptörler aynı zamanda bağlı nötrofil ve makrofajın aktivasyonunda da bir rol oynayabilirler. Biyomateryalin yüzeyi ile bağlı hücrenin boyutlarındaki uyumsuzluktan dolayı fagositoz başarılı olmayabilir (Henson 1971; Hawkins 1972; Henson 1980).

Bu işlem biyomateryalin yutulmasını kapsamamakla birlikte, biyomateryalin yıkımına yönelik lökosit ürünlerinin salınmasına neden olur. Komplemanla kaplanmış ve immunoglobulinle kaplanmış fagozite edilemeyen yüzeylere bağlanan nötrofiller doğrudan ekstrüzyonla veya hücre içinden ekzositozla enzim salgılayabilirler (Henson 1980; Mrsny and Daugherty 2009). Bu işlem süresince salınan enzim miktarı polimer partikülünün büyüklüğüne bağlıdır, daha büyük partiküller daha fazla miktarda enzim salınmasına yol açarlar. Buna göre, dokudaki inflamasyon sırasındaki hücre aktivasyonun spesifik şekli implantın büyüklüğüne bağlı olup ve fagosite edilebilir bir formda (yani toz veya partikül halinde) olan materyal aynı materyalin fagosite edilemeyen formuna göre bir dereceye dek inflamasyon yanıtı oluşturabilmektedir (Anderson 2001).

2.7.1. Erken inflamasyon

Erken enfeksiyon nadir görülür; cerrahi sırasında yara yerinin çapraz kontaminasyonunu takiben oluşur ve genellikle iyatrojeniktir. 1968 ile 1980 arasında Koçin'de görülen bu tür 28 olguyu inceleyerek erken inflamasyonu inceleyeceğiz.

Enfeksiyon çok erken dönemde görülebilir, postoperatif 4 gün içinde veya kısa bir süre sonra, ilk ayın sonunda ortaya çıkabilir. Daha nadiren, geç dönemde, 30 ile 90 günleri arasında da oluşabilir (Çizelge 2.6) . En tipik olgularda klinik tablo hızla akut duruma

doğru ilerleme gösterir. Akut bir ağrı ile birlikte yüksek ve dalgalanmalı bir ateş mevcuttur, bunlara sistemik belirtiler de eşlik edebilir. Muayenede lokal olarak kasıkta kırmızı, sıcaklığı artmış ve ağrılı şişlik bulguları saptanır. Suture hattından gelen akıntı olabilir, kültür antibiyogram için sürüntü alınabilir. Bir ya da seri halde kan kültürü de alınmalıdır. Erken subakut enfeksiyon daha nadirdir; 28 olgunun beşi daha geç dönemde, 10. veya daha sonraki postoperatif günlerde ortaya çıkmıştır. Enfeksiyon belirtileri daha az belirgindir; ateş sadece 38°-38.5°C civarında olup lokal belirtiler minimaldir, hatta hiç bulunmayabilir. Kalçanın ateşin gerçek nedeni olup olmadığının net olarak saptanamadığı zor olgularda zaman kaybetmeksizin eklemde aspirasyon yapılmalıdır.

Çizelge 2.6. Erken enfeksiyon başlangıç tarihi

İlk ayda 23	→ Hemen hemen 18
	→ 12.-26. gün arasında 5
1. ve 3. aylar arasında 5	

Çizelge 2.7. Erken enfeksiyon bakteriyolojisi

Staphylococcus aureus enfeksiyonu (yaralarda enfeksiyona yol açabilen bakteri)	16
Staphylococcus epidermidis (zaman zaman insan ve hayvan cildinin mukoz membranlarında görülen bakteri)	4
Streptokokus (boğazda oluşan enfeksiyona neden olan bakteri)	3
Psödomonas aeruginosa (bağışıklık yetersizliği olan hastalarda solunum ve idrar yollarının, yanıkların ve açık yaralara neden olan bakteri.)	1
Koli basili (kalın bağırsakta enfeksiyona neden olan bakteri)	2
Anaeroblar (klostridium perfringens, hastalık süreci, anoksi (oksijen eksikliği) ya da hipoksi (düşük oksijen basıncı) koşullarında gelişen anaerobik bakteri neden olan maddelerdir.)	4
Diğer gram negatif organizmalar	3

Bakteriyolojik araştırmalar sayesinde çalışmada yer alan tüm olgularda etken organizma tanımlanmış olup (izelge 2.7), altı hastada iki organizma bulunmuştur. Etken organizmaların en sık görülenleri gram-pozitif olup, başlıca *Staphylococcus aureus* suşları izole edilmiştir. Daha az olguda *Staphylococcus epidermidis* ve *Streptococcus* ile birkaç anaerob (iki *Clostridium perfringens*) da izeole edilmiştir. Gram-negatif enfeksiyonlar oluştuğunda genellikle yukarıda bahsedilen organizmaların biriyle beraber görülmüşlerdir. Başarılı olan işlemlerin çoğu bu şekilde gerçekleştirilmiştir. Bunun aksine, proteze maruz kalmaksızın, sürekli irrigasyonun takip etmediği veya çok geç uygulandığı eksik temizlik genellikle enfeksiyonun tekrarlamasına yol açmıştır. Tekrarlayan enfeksiyon protezin er ya da geç çıkarılmasını veya değiştirilmesini gereklı kılmıştır.

Revizyon sonrasında, antibiyotik tedavisi sedimentasyon hızına bağlı olarak aylarca sürdürülür (en az 2-3 ay). Gram pozitif enfeksiyonların (*Staphylococcus* ve *Streptococcus*) gram negatiflere göre daha sık tedavi edilebilmesinin nedeni muhtemelen bu antibiyotik tedavisinin etkinliği sonucudur. Bu durum bizim kronik olarak enfekte protezleri debride ederken edindiğimiz deneyimden farklı olup, büyük olasılıkla bu seriye özgüdür (Postel *et al.* 1985).

2.7.2. Geç başlangıçlı akut inflamasyon

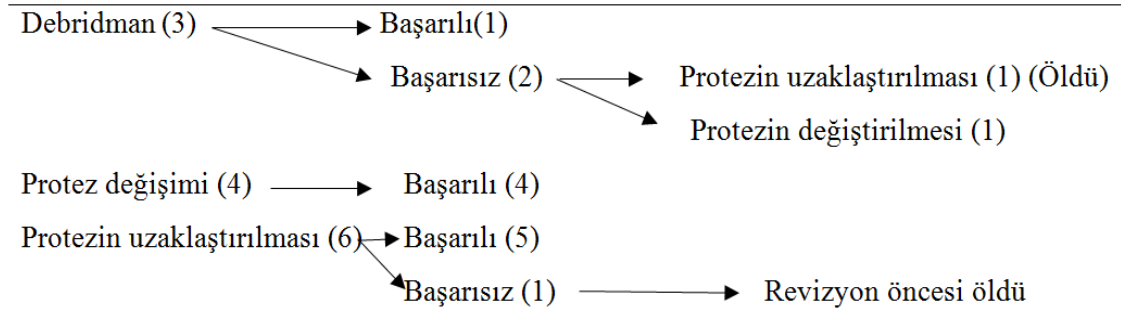
ngrlemeyen bir şekilde ortaya çıkan ve nadir rastlanan bir enfeksiyon türüdür. Bu tür gerçek geç enfeksiyonlar cerrahi sırasında oluşabilen herhangi bir kontaminasyon ile tamamen bağlantısızdır. Septisemi veya basit bakteremi ile hematogen olarak (kan yoluyla) yayılım gösterirler ve bu olguda protez olan- yoğun yabancı cismi etkilerler. O zamana dek mükemmel işlev görmekte olan bir artroplastide ani başlayan lokal enfeksiyon ile karakterize on üç tane geç başlangıçlı akut enfeksiyon olgusu saptadıık. Artroplasti implantasyonu ile enfeksiyonun görülmesi arasındaki asemptomatik aralık tanı için mutlaka gereklidir. İki olgunun birinde kan kültürü pozitif olarak gelmişti. Tipik bir olguda organizma primer lezyonda, kanda ve daha sonra protez yerinde saptanmıştı.

Diğer olgularda tanının konmasını sağlayan faktör enfeksiyonun başlangıç şeklidir. Tipik klinik tablo önceden mükemmel olarak işlev gören bir kalça protezinde cerrahiden yıllar sonra oluşan akut bir artrit aniden şekilde belirmesidir. Biri hariç bütün olgularda bakteriyolojik bir tanı konabilmiştir. Üç hastada başvuru sırasında etken organizmanın saptandığı fistül bulunmaktaydı. Diğer on hastadan kalça aspirasyonu yapılmış, sekizinde ise pozitif sonuç elde edilmiştir. Kalça explore edildiğinde genellikle aynı organizma bulunmuş, önceki aspirasyon sonuçları negatif olan iki hastanın birinde ise organizmalar saptanmıştır. Çizelge 2.8’de izole edilen organizmaların listesi verilmiştir. Bu organizmalar erken akut enfeksiyonda bulunanlardan oldukça farklıdır (Postel *et al.* 1985).

Çizelge 2.8. Geç akut enfeksiyon bakteriyoloji

Staphylococcus aureus enfeksiyonu (yaralarda enfeksiyona yol açabilen bakteri)	3
Staphylococcus epidermidis (zaman zaman insan ve hayvan cildinin mukoz membranlarında görülen bakteri)	2
Streptokokus (boğazda oluşan enfeksiyona neden olan bakteri)	4
Psödomonas aeruginosa (bağışıklık yetersizliği olan hastalarda solunum ve idrar yollarının, yanıkların ve açık yaralara neden olan bakteri.)	1
Koli basili (kalın bağırsakta enfeksiyona neden olan bakteri)	1
Klebsiella (ağız, deri ve bağırsakta olmasına rağmen, aspire edilmesi durumunda, akciğerde yıkıcı hasarlara neden olan bakteri)	1
Tanımlanamayan	1

Daha sonra ortaya konacak nedenlerden dolayı farklı türden çeşitli tedaviler kullanılmıştır (Çizelge 2.9). Tüm olgularda spesifik antibiyotik tedavisine başlanmış ve buna uzun süre devam edilmiştir. Sadece üç olguda bakteriyoloji negatif bulunmuş, peroperatif alınan örnekler de steril kalmıştır.

Çizelge 2.9. Geç akut enfeksiyonlar: tedavi ve sonuçları

2.8. Biyomalzemerde Meydana Gelen Yangısal Tepkiler

Vücut içerisine bir implantın uygulanması sonucunda implantasyon bölgesinde şu aşamalar meydana gelmektedir:

- Yara
- Akut inflamasyon
- Kronik inflamasyon
- Doku granülasyonu
- Vücudun yabancı maddeye reaksiyonu (Anderson 1994)

Vücut içine yerleştirilen yabancı malzemelerin türüne ve konumuna bağlı olarak, bağ dokusunun reaksiyon modeli farklıdır, ancak her durumda tahrik edilen reaksiyon; reddetme, çözünme, yeniden emilim veya sınırlandırma yoluyla materyali yok etme eğilimi gösterir. Bu malzemeler endojen (içten) veya eksojen (dıştan) olabilir; Endojen maddeler, mukoseller veya keratin gibi epitel ürünleri içerir. Dıştan yabancı maddeler organik veya inorganik kökenli olabilir, örneğin diş implantları olarak titanyum, tantal veya alümina seramikleri olarak kullanılan malzemeleri içerir (Gardner 1987). Biyomalzemelerin implantasyonun ardından oluşan ana reaksiyonlar arasında yaralanma, kan-madde etkileşimleri, geçici matris oluşumu, akut inflamasyon, kronik inflamasyon, granülasyon dokusu gelişimi, yabancı cisim reaksiyonu ve fibroz / fibröz kapsül gelişimini içerir (Anderson 2000; Anderson 2001; Gretzer *et al.* 2006;

Luttikhuisen *et al.* 2006). İmplantasyonun çok erken aşamasında, kan/materyal etkileşimleri biyomateryal yüzeyine protein adsorpsiyonu ile oluşur. Protein adsorpsiyonu ve fibrin baskın geçici matris oluşumu mekanik tepkileriyle yakından bağlantılıdır. Vaskülarize bağ dokusunun yaralanması, sadece inflamatuvar yanıtları (doğuştan gelen bağışıklığı) başlatmakla kalmaz aynı zamanda dıştan ve içten gelen pıhtılaşma sistemlerini, kompleman (tamamlayıcı) sistemi, fibrinolitik sistemi, kinin üreten sistemi ve trombositlerin aktivasyonunu da içeren trombüs (kan pıhtısı) oluşumuna yol açar (Horbett 2004). Yara iyileştirme perspektifinden bakıldığında, biyomalzeme yüzeyinde kan proteini birikimi, geçici matris oluşumu olarak tanımlanmaktadır. Geçici matris yara iyileşmesi ve yabancı cisim reaksiyonu süreçlerine yapısal, biyokimyasal ve hücrel bileşenler sağlar. Başlangıç kan/materyal etkileşimleri ve geçici matris oluşumunu takiben akut ve kronik inflamasyon beklendiği gibi ardışık bir şekilde ortaya çıkar. Bu tepkilerin kapsamı veya derecesi; implantasyon prosedüründeki yaralanma, cihazın implante edildiği doku veya organ, geçici matris oluşumunun derecesine göre kontrol edilir. Nötrofiller akut enflamatuvar yanıtı karakterize eder. Biyomateryal aracılı inflamatuvar cevaplar adsorbe edilen konak fibrinojen tarafından modüle edilebilir. Yabancı cisim reaksiyonunda protein adsorpsiyonu ve monosit / makrofaj yapışması önemli bir konudur. Biyomalzemelerle oluşan akut yangı genellikle implant alanındaki hasarın boyutuna bağlı olarak bir haftadan az sürede çabucak giderilebilir. Ratlara implante edilen titanyum malzemelerin 1, 7 ve 21 gün sonra sitokinler, canlılık, hücrel yanıt, hücrelerin farklılaşması, fibröz kapsül oluşumu ve vaskülarizasyon, araştırılan bir çalışma da, yangısal ve fibröz yanıtlar değerlendirilmiştir. Fibröz kapsül içerisindeki fibroblastların sayısı, implantasyondan sonraki ilk hafta boyunca arttığı gözlemlenmiştir (Gretzer *et al.* 2006). Akut yangıyı takiben, kronik yangı implant alanında mononükleer hücrelerin, yani monositlerin ve limfositlerin varlığı ile tespit edilir. Kronik inflamasyon akut inflamasyona göre histolojik olarak daha az düzensizdir ve bu terim geniş bir yelpazedeki hücrel tepkileri tanımlamak için teşhis amaçlı kullanılmıştır. Biyomalzemelere yapılan bu kronik yangı genellikle kısa sürelidir ve implant alanı ile sınırlıdır. Biyoyumlu materyallerle, akut ve kronik yangıların erken çözünümü oluşan kronik enflamatuvar yanıt ile genellikle iki haftadan fazla sürmez. Akut veya yangısal yanıtların üç haftalık bir sürenin ötesinde devam etmesi genellikle bir enfeksiyona işaret

eder. Akut ve kronik enflamatuar cevapların çözümlenmesinden sonra makrofajların varlığı, fibroblastların infiltrasyonu ve yeni iyileştirme dokusunda neovaskülarizasyon ile tanımlanan granülasyon dokusu tanımlanır. Granülasyon dokusu fibröz kapsül oluşumunun öncüsüdür ve granülasyon dokusu, yabancı vücut reaksiyonunun hücresel bileşenleri ile implant veya biyomateryalden ayrılır; Bir ile iki hücreli monosit tabakası, makrofajlar ve yabancı cisim dev hücreleri (Anderson *et al.* 2004).



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

UV ile sertleştirme yönteminde kaplama prosesi için gerekli kimyasallar; epoksiakrilat oligomer, 1-hidroksi-sikloheksil-fenil-keon (Irgacure 184), tetraetil ortosilikat, 1H,1H,2H,2H- perfloroheksan-1-ol, N,N-dimetil formamid, P-toluensülfonik asit monohidrat, hekzametilen diizosiyanat ve polietilen glikol Sigma-Aldrich'ten temin edilip, hiçbir işleme maruz bırakılmadan alındığı gibi kullanılmıştır. Sol-jel yönteminde ise kullanılacak solün hazırlanmasınca: Titanyum (IV) bütoksit $[Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4]$, 1H,1H,2H,2H-perflorooktiltrimetoksisilan, etanol (C_2H_6O), etilen glikol ($HOCH_2CH_2OH$) ve nitrik asit çözeltileri kullanılmış ve bu çözeltiler de Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Ticari saf 2. kalite titanyum numuneler (15 x 15 x 4 mm), borosilikat cam plakalar (15 x 15 x 1 mm) yerel tedarikçilerden temin edilmiştir. CP-Ti numunesinin kimyasal bileşimi ve mekanik özellikleri Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir. Borosilikat cam malzemenin kimyasal bileşimi ve mekanik özellikleri Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4'de verilmiştir. CP-Ti ve cam numuneler ultrasonik temizleme cihazında 60°C'de 10 dakika süreyle sırasıyla aseton, etil alkol ve saf su ile yıkanıp, alkolle kurutulmuştur.

Çizelge 3.1. Ticari saf 2. kalite titanyumun kimyasal bileşimi (% ağırlık)

N	C	H	Fe	O ₂	Ti
0.03	0.10	0.015	0.03	0.25	99.58

Çizelge 3.2. Cp-Titanyum malzemesinin mekanik özellikleri

Akma Gerilmesi (MPa)	Çekme Gerilmesi (MPa)	Young Modülü (GPa)	Poisson Oranı	Kırılma Birim Uzaması (%)	Sertlik HV _{0,1}
275	345	103	0.37	20	140

Çizelge 3.3. Borosilikat cam malzemenin kimyasal bileşimi (% miktar)

SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	K ₂ O
80	13	4	2	1

Çizelge 3.4. Borosilikat cam malzemenin mekanik özellikleri

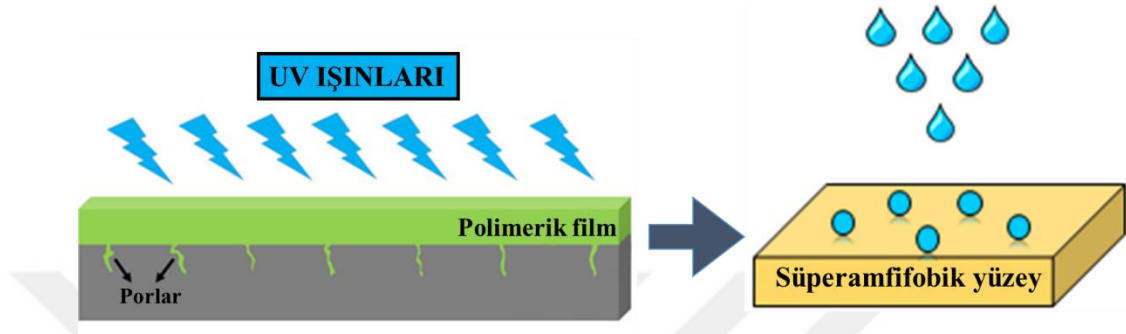
Özellik	Birimi	Değer
Yoğunluk (25 °C)	ρ	2.2 gr/cm ³
Young modülü	E	64 kN/mm ² (DIN 13316)
Poisson Oranı	μ	0.2 (DIN 13316)
Knoop Sertliği	HK _{0.1/20}	480 (ISO 9385)
Eğilme mukavemeti	σ	25 MPa (DIN 52292 T1)

3.2. UV Işınları Yardımıyla Sertleştirilerek Kaplama Yöntemi

Florlama Deneyi: OH:OCN=1:2 oranı olacak şekilde 1H,1H,2H,2H- perfloroheksan-1-ol ile 3.24 ml Hekzametilen diizosiyanat 60°C’de azot gazı altında yaklaşık 3 saat karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma N-N dimetilformamit karışım berraklaşana kadar eklenmiştir. Sonra karışıma toplam katı içeriği %85 (w/v) olacak şekilde epoksi akrilat ilave edilmiştir. 12 saat boyunca ısıtma olmadan karıştırılmaya devam edilerek florlama tamamlanmıştır. TEOS’un hidroliz işlemi ise; 1.69 gr etanol içerisinde, 3.28 ml TEOS (tetraetoksisilan), 0.77 gr su ve bir miktar P-toluensülfonik asit (katalizör) 25°C’de karıştırılmıştır. Hazırlanan karışım oda sıcaklığında 12 saat boyunca karıştırılarak hidroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kürleştirme Deneyi: Elde edilen Florlu Epoksi Akrilattan 3,36 gr, 1,44 gr HDDA (1-6 heksandiol diakrilat), hidrolizlenen TEOS’tan 1.2 gr, fotobaşlatıcı olarak Irgacure 184 (1-hidroksisikloheksil fenil keton)’dan 0,144 gr eklenerek homojen hale gelene kadar manyetik karıştırıldı. Hazırlanan reçine numune yüzeylerine homojen bir şekilde uygulanıp, numuneler dalga boyu 365 nm olan ve 350 W’lık civa lambasıyla donatılmış sistemde UV ışığına maruz bırakılmıştır (Şekil 3.1). Numuneler sertleştirme reaksiyonu

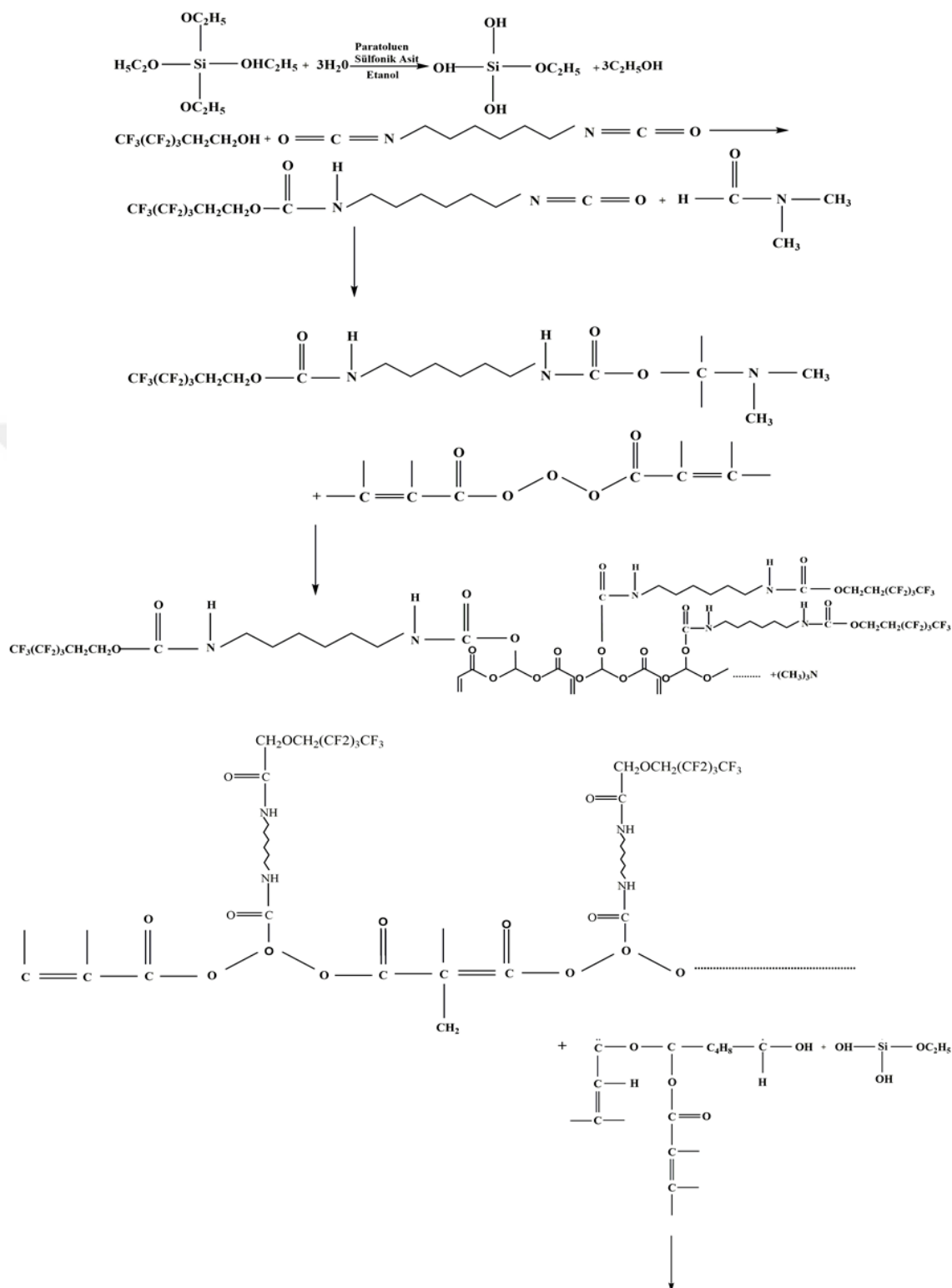
esnasında çözeltiden yaklaşık 20 cm uzaklıkta yerleştirilmiştir. 100°C'deki etüvde 1 saat boyunca post kürleştirme işlemi yapıldı. Filmler oda sıcaklığında 12 saat boyunca bir çeker ocakta bırakılmıştır.



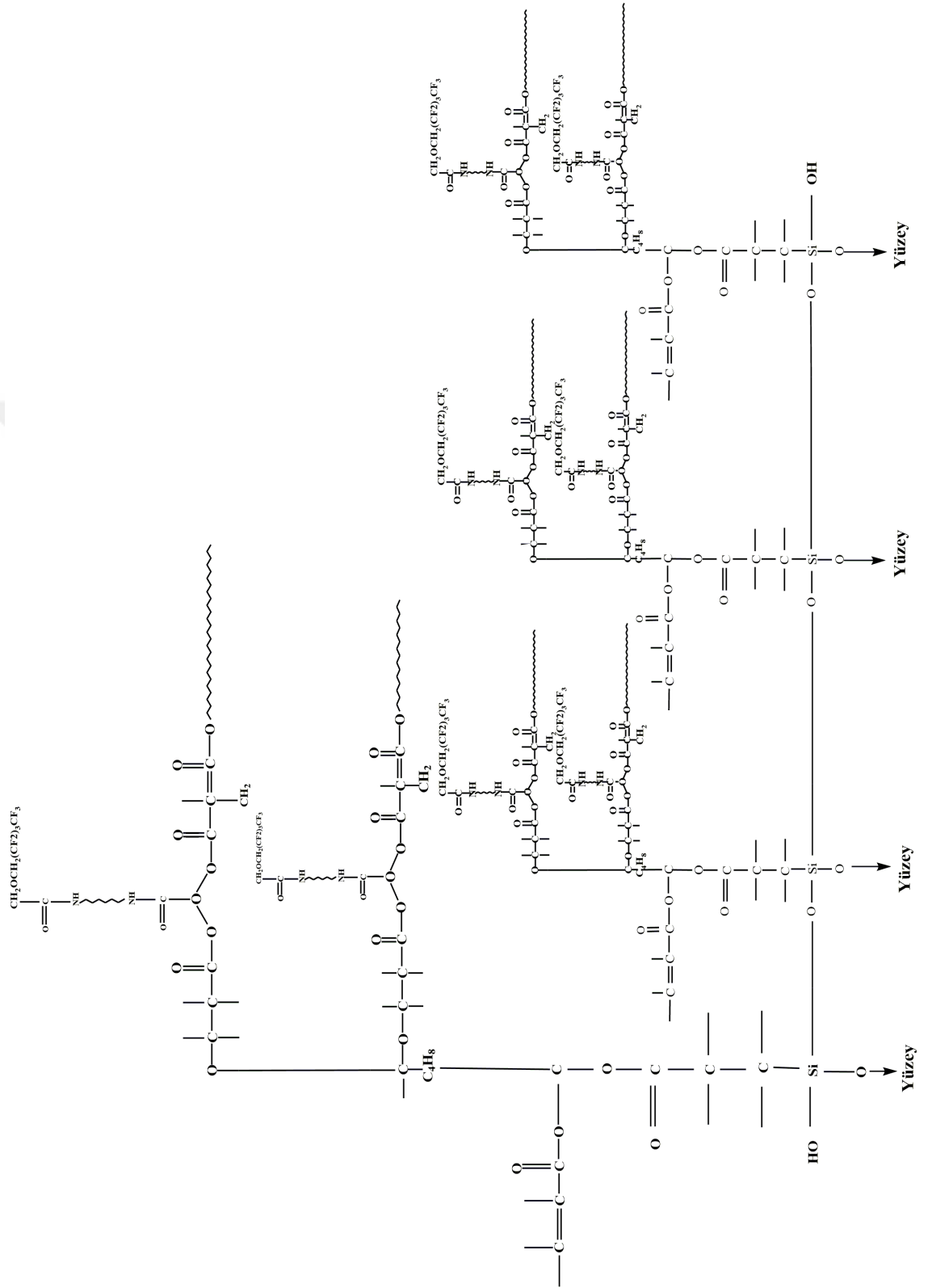
Şekil 3.1. UV ışınlarıyla kaplama yöntemi şematik resmi

Kaplama Bileşiğinin Sentezi:

Kaplama için hazırlanan çözelti sentezi için kullanılan bileşiklerin denklemleri ChemDraw Professional 16 kullanılarak düzenlenmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. (devam)



Şekil 3.2. Üretilen kaplama için sentez yöntemi

3.3. Sol Jel Kaplama Yöntemi

Sol'ün Hazırlanması: Çözeltiyi hazırlarken çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Kaplama işleminde kullanılacak solün hazırlanma aşamasında: 8.2 ml Titanyum IV bütoksit $Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$ etonalde çözülür. Beher içine bir manyetik karıştırıcı konulup çözelti homojen hali alıncaya kadar karıştırılmıştır. Diğer bir tarafta, 5.8 ml etanol 0.4 ml su ve 0.25 ml'lik nitrik asit içinde karıştırılır. 0.9 gr TiO_2 tozu eklenir ve çözelti içindeki tozun çözünmesi için ultrasonik cihazda karıştırılarak tozun tamamen çözünmesi sağlanır. Bu çözelti soğuk buz ortamında bekletilip sıcaklığının aniden düşürülmesi ile ilk çözeltiye damla damla eklenir. Karışım sıcaklığı $0^\circ C$ olduğunda 0.5 gr etilen glikol eklenir. Polietilen glikolün tamamen çözünmesi için çözeltinin üzeri kapatılarak 24 saat çözelti karıştırılır.

Kaplama Prosesi: Sol-jel yöntemi kullanarak yapılan kaplama işleminde daldırma (dipping) yöntemi kullanılmıştır. İşlemsiz titanyum malzemeler cihazın numune tutucusuna yerleştirildikten sonra TiO_2 solüsyonuna 3 dakika daldırılıp ve 3 mm/sn hızda geri çekildi. Atmosfer ortamında kuruyan numunelere aynı işlem tekrar iki kez uygulandı. Numuneler $5^\circ C/dk$ hızına sahip atmosfere açık Protherm marka fırın (Şekil 3.3) ile $450^\circ C$ 'de 60 dakika sinterlendi.



Şekil 3.3. Atmosfere açık kalsinasyon fırını

1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooktiltrimetoksisilan'ın %1'lik etanol çözeltisinde sinterlenmiş numuneler 1 saat bekletilir. Sonra numuneler su, alkol ve asetonda yıkanıp kurutulur. Son olarak, önceden sıcaklığı 140°C'de olan fırında numuneler 1 saat tutuldu. Daldırma yönteminde PTL-MMBO2 Dip Coater marka cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Daldırmalı kaplama cihazı

3.4. Karakterizasyon

FTIR Analizi: Hazırlanan malzemelerin fonksiyonel grup analizi FTIR Spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi için hazırlanan çözelti Erzincan Üniversitesi bünyesinde bulunan THERMO SCIENTIFIC (Nicolet 6700) FT-IR spektrometresiyle analiz edilmiştir.

XRD Analizi: İşlemsiz ve işlem görmüş numunelerin faz analizleri Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan GNR-Explorer model X-ışını kırınım ölçer (XRD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. XRD ölçümlerinde $\lambda=1,7903000 \text{ \AA}$ dalga boyuna sahip Co-K α ışınımı kullanılmış ve elde edilen sonuçlar The International Centre for

Diffraction Data (ICDD) standart kartları ile karşılaştırılarak oluşan fazların kimyasal kompozisyonları tespit edilmiştir.

SEM ve EDS Analizi: Kaplama sonrası yüzeyde üretilen filmin kalınlığı, yüzey görüntüsü, filmin kesit görüntüleri ve korozyon analizi sonrası yüzey görüntülerinin morfolojik analizi Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan taramalı elektron mikroskobu (SEM; FEI QUANTA 250) ile yapılmıştır. Kaplama sonrası yüzeydeki filmin elementel kompozisyonunu tanımlamak için Enerji dağılımlı x-ışınları analizi (EDS; FEI QUANTA 250) yapılmıştır.

3D profilometre ile analiz: Yüzeydeki filmin yüzey pürüzlülüğü 3D profilometre (Bruker Contour GT-K profilometer) ile ölçülmüştür. Hidrofobik kaplama işlemi uygulanarak üzeri polimerik film ile kaplanmış CP-Ti numunelerin mikrosertlik ölçümleri için Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Buehler Micromet 2001 mikrosertlik cihazı kullanılmıştır. Vickers mikro sertlik ölçümleri yüzeyler için 10 g yük altında 10 s yükleme süresinde gerçekleştirilmiştir.

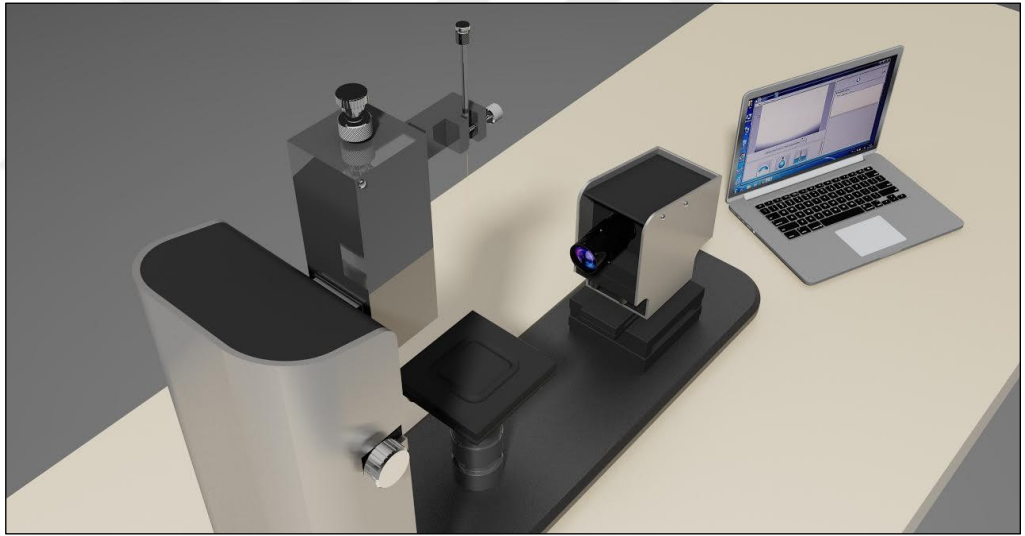
UV-Vis spektrofotometresi ile analizleri: Kaplanmış borosilikat cam yüzeylerin optik ışık geçirgenliğini belirlemek için Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan UV-VIS-NIR spektrofotometresi (Shimadzu marka UV-3600 model cihazı) kullanılmış ve analizleri 400 ile 1900 nm dalga boyları aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında referans olarak temizlenmiş cam numune kullanılmıştır. Metal numunelerde ise ışık geçirgenliği aynı cihazın reflaktans aparatı kullanılarak tayin edilmiştir. Analizler 220 ile 2600 nm dalga boyları aralığında gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında referans olarak temizlenmiş metal numune kullanılmıştır.

3.5. Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi Ölçümleri

Su ile statik temas açısı ölçümleri (WCA) ve üç farklı sıvı kullanılarak serbest yüzey enerjileri Erzurum Teknik Üniversitesi bünyesinde bulunan Attension Theta Lite tensiometer (Şekil 3.5) ile ölçülmüştür. Temas açıları sessile drop tekniği (5 µl damla hacmi) ile

ölçülmüştür. Her bir numune için farklı noktalardan 3'er ölçüm alınıp bunların ortalamaları kullanılmıştır. Numune üzerine yerleştirilen damla hacmi ve temas açısı, katının serbest yüzey enerjisine bağlıdır (Bertola and Wang 2015). Temas açısı ve yüzey gerilimi hesaplamak için çekilen görüntü damla profiline uydurulan bir metod ile analiz edilir. Young denkleminde (Denklem 3.1) göre yüzey gerilimi ne kadar az ise temas açısı o kadar büyüktür. Bu denklemde γ_{SA} , γ_{SL} ve γ_{SA} sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar ara yüzeylerindeki yüzey gerilimleridir. Bu çalışmada yüzey enerjilerinin ölçülmesinde (OWRK/Fowkes Metodu) ise; saf su, n-hekzadekan ve etilen glikol çözücüler kullanılmıştır.

$$\gamma_{LA} \cos \theta = \gamma_{SA} - \gamma_{SL} \quad (3.1)$$



Şekil 3.5. Temas açısı ölçüm cihazı

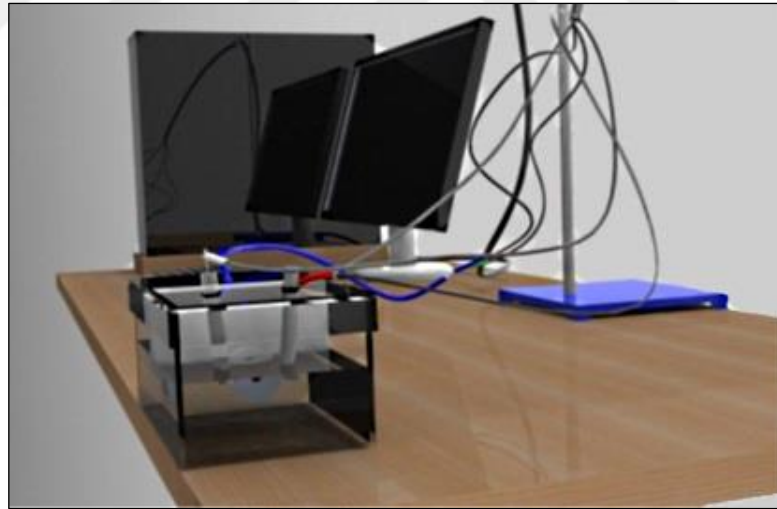
3.6. Korozyon Testleri

UV ile sertleştirilerek kaplanmış CP-Ti numunelerin elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için korozyon deneyleri yapılmıştır. Korozyon deneyleri Atatürk Üniversitesinde, GAMRY firmasının Series G750TM Potansiyostat /Galvanostat/ ZRA cihazında (Şekil 3.6), Tafel Tekniği ve OCP (Açık Devre Potansiyel) Tekniği

kullanılarak, deney öncesinde hazırlanan yapay vücut sıvısı içerisinde (SBF) yapılmıştır. Hazırlanan SBF çözeltisinin bileşimi Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5. SBF ile kan plazması karşılaştırmalı iyon değerleri (Kokubo and Takadama 2006)

Sıra	İyon	Kan Plazması (mM)	SBF
1	Na^+	142.0	142.0
2	Cl^-	103.0	147.8
3	HCO_3^-	27	4.2
4	K^+	5.0	5.0
5	Mg^{2+}	1.5	1.5
6	Ca^{2+}	2.5	2.5
7	HPO_4^{2-}	1.0	1.0
8	SO_4^{2-}	0.5	0.5
9	pH	7.2-7.4	7.4



Şekil 3.6. Korozyon test cihazı

3.7. *In-vitro* testler

Hücre Kültürlerinin Kurulması

Araştırmalarda 3T3 fare fibroblast hücre hattı kullanılmıştır.. Hücreler flasklarda tek katman olacak şekilde %10 FBS (Fetal Bovine Serum), %1 penisilin/streptomisin, %1 L-glutamin içeren Dulbecco's Modified Eagle Medium (DMEM) besiyeri içinde 37°C'de, pH dengesinin korunması için %5 CO₂ içeren ortamda büyütülmüştür. %70-80 konfluense ulaşan hücreler haftada en az iki kere pasajlanarak çoğaltılmıştır. Flasktaki besiyeri uzaklaştırılarak PBS (Phosphate-buffered saline) ile üç kez yıkanmıştır. %0.1 tripsin ve %0.04 EDTA solüsyonu eklendi. Flasklar inkübatöre kaldırılarak 5 dk beklenmiştir. Hücreler flask tabanından tamamen ayrılınca tripsini inhibe etmek amacıyla besiyeri eklenmiştir. Hücreler 15 ml'lik santrifüj tüpleri içerisinde 1500 rpm'de 3 dakika santrifüj edilerek süpernatant atılmış ve besiyeri ile yeniden süspansiyon edilmiştir.

In-vitro sitotoksikite testleri

Metal ve Cam Plakaların Fikse Edilmesi

Metal veya cam plaka içeren 12'lik plate'in her bir kuyusuna 2 ml kültür besiyeri içerisinde 4×10^5 hücre bulunacak şekilde ekim yapılmış ve hücreler CO₂ etüvünde 37°C'de 24 saat ve 48 saat süre ile inkübe edilmiştir. İnkübasyonun ardından metal ve cam plakalar platelerden çıkarılarak önce 0.1M PBS ile sonra distile su ile yıkandı. Yıkama işlemlerinin ardından %2,5 glutaraldehit ile 1 saat süre fikse edilmiş ve 0.1M PBS ile 3 kere yıkama yapılmıştır. Örnekler sırasıyla %50, 75, 90 ve 100 alkol ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakılmıştır. Plakalarda tutunan hücreler SEM (Quanta 600, FEI) kullanılarak görüntülenmiştir.

MTT Analizi (Hücre Canlılığının Belirlenmesi)

Metal veya cam plaka içeren 12'lik plate'in her bir kuyusuna 1 ml kültür besiyeri içerisinde 4×10^5 hücre bulunacak şekilde ekim yapılmış ve hücrelerin CO₂ etüvünde 37°C'de 24 saat ve 48 saat süre ile kültürü yapılmıştır. İnkübasyon sonunda her bir kuyuya pipet aracılığı ile 100 µL MTT karışımı eklenmiştir.

Dairesel karıştırıcıda 1 dakika hafifçe karıştırılmıştır. Hücreler CO₂ etüvünde 3-4 saat 37°C'de inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonucunda oluşan formazan kuyuların dibinde koyu kristaller halinde görülmüştür. Kültür besiyeri hücre tabakasını dağıtmadan dikkatli bir şekilde her bir kuyudan aspire edilmiştir. Her bir kuyuya 1 ml dimetilsülfoksit (DMSO) eklendi ve formazan kristallerinin çözünmesi amacıyla orbital karıştırıcıda hafifçe karıştırılmıştır. Her bir örnek spektrofotometrede 570 nm dalga boyunda okutularak absorbans değerleri elde edilmiştir. Referans dalga boyu olarak 630 nm dalga boyu kullanılmıştır.

Uygulanan her doz için formüle göre yüzde canlılık ve sitotoksosite değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Canlılık} = (\text{absorbans örnek} / \text{absorbans kontrol}) \times 100$$

$$\% \text{ Sitotoksosite} = [1 - (\text{absorbans örnek} / \text{absorbans kontrol})] \times 100$$

LDH Salınımı Testi

LDH yönteminde hücre ölümüyle ilgili olarak hücre zarı bütünlüğü değerlendirilmektedir. Bu amaçla ölü veya hasar görmüş hücrelerden salınan sitoplazmik laktat dehidrogenaz (LDH) enzim seviyesi kolorimetrik olarak saptanmaktadır. Bu çalışmada LDH analizi için Cell Biolabs firması tarafından üretilen CytoSelect™ LDH Cytotoxicity Assay kiti kullanıldı. Kitte yer alan prosedür uygulanarak analiz gerçekleştirilmiştir. Metal veya cam plaka içeren 12'lik plate'in her bir kuyusuna 1 ml kültür besiyeri içerisinde 4×10^5 hücre bulunacak şekilde ekim

yapılmış ve hücrelerin CO₂ etüvünde 37°C'de 24 saat ve 48 saat süre ile kültürü yapılmıştır. Pozitif kontrol olarak kitte bulunan Triton X-100 solüsyonu kullanıldı. İnkübasyonun ardından platedeki besiyerinin 90 µl'si yeni bir plate alınmıştır. Her bir kuyucuğa LDH bileşeninden 10 µl eklendi ve 37°C'de %5 CO₂'de 30 dakika inkübasyona bırakılmıştır. Plate spektrofotometrede 450 nm dalga boyunda okutularak absorbens değerleri elde edilmiştir.

Uygulanan her doz için formüle göre yüzde canlılık ve sitotoksosite değerleri hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Canlılık} = (\text{absorbans örnek} / \text{absorbans kontrol}) \times 100$$

$$\% \text{ Sitotoksosite} = [1 - (\text{absorbans örnek} / \text{absorbans kontrol})] \times 100$$

3.8. *In-vivo* testler

3.8.1. Gereç ve yöntem

Sprague-Dawley ratlar üzerinde yapılan deneysel çalışma 01.09.2016 tarihli Atatürk Üniversitesi Veterinerlik hayvan deneyleri yerel etik kurulun 75296309-050.01.04-E.1600201434 sayılı izin ile kabul edilmesinden sonra Erzurum, Atatürk Üniversitesi Veteriner Fakültesi ATADEM labotuarlarında gerçekleştirilmiştir (EK 1). Çalışma için 350-400 g ağırlığında 30 adet yetişkin erkek, Sprague-Dawley ratlar kullanıldı. Ratlar, pelet yemi ve suyu serbest yemleme programına göre (ad-libitum) beslendi ve 12 saat aydınlık ve 12 saat karanlık zamanlamayla kontrollü ortam sıcaklığında (22.0 ± 1.0 ° C) muhafaza edilmiştir. Cerrahi işlemler öncesinde, ratlar her grupta 6 adet olacak şekilde her kafese 3 adet yerleştirilerek gruba ayrılmıştır (Çizelge 3.6).

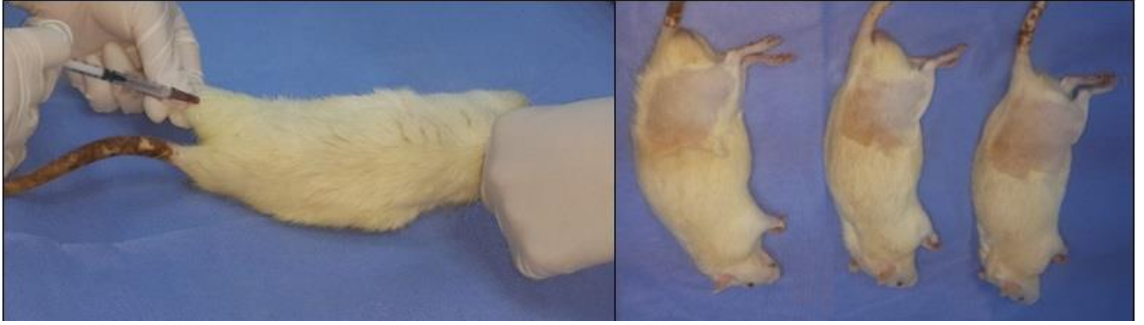
Çizelge 3.6. İmplantasyon öncesi ratların gruplara ayrılması

Deney ve kontrol grupları	Grup başına hayvan adedi
1. Grup (İşlemsiz cam)	6
2. Grup (Polimerik kaplı cam)	6
3. Grup (İşlemsiz Ti)	6
4. Grup (Polimerik kaplı Ti)	6
5. Grup (TiO ₂ kaplı Ti)	6

İmplantasyon işlemi için önce ratlara Ketamin HCl 60mg/kg (%10 Ketamol, Richter Pharma, Wels, Avusturya)ve Ksilazin HCl 8 mg/kg (%2 Rompun, Bioveta, Ivanovice na Hane, Çek Cumhuriyeti) ile operasyon süresince anestezi edilmiştir.

3.8.2. Cerrahi prosedür

Anestezi altında önce her bir hayvanın diz altından uyluğa kadar tüyleri tıraş edilmiş ve sıvı povidone iodine ile (Poviodexs, Kim-Pa, İstanbul, Türkiye) ekstremiteleri boyanarak uygulama alanın streil olması sağlanmıştır. Anestezi protokolü tamamlandıktan sonra, her bir deneğin sol arka bacaklarında, femurun anterior yüzünde yaklaşık 2 cm genişliğinde insizyon yapılmıştır. Deri altı fascialar retrakte edildikten sonra, musculus biceps femoris kası (uyluk arka bölgesi kası) açığa çıkarılmıştır. Kas fasciasında implantın sığabileceği genişlikte cep oluşturulduktan sonra gruplara göre implantlar yerleştirilmiştir. Kas fascialar dikildikten sonra deri altı fascialar ve bağdoku 2/0 numaralı polyglactin 910 (Ethicon, Vicryl, US) ile kapatılmıştır. Son olarak insizyon hattı 2/0 ipek iplik (Ethicon silk, US) ile kapatılmış ve bandaj altında korunmuştur. Postoperatif dönemde deneklere günlük olarak yara ve bandaj kontrolü yapılmıştır. Postoperatif 14. günde bütün ratlar CO₂ ünitesinde ötenazi edildikten sonra, implant bölgesi diseke edilerek örnekler toplanmıştır. Cerrahi prosedürde izlenen yola ait resimler aşağıdaki şekillerde verilmiştir (Şekil 3.7–3.11).



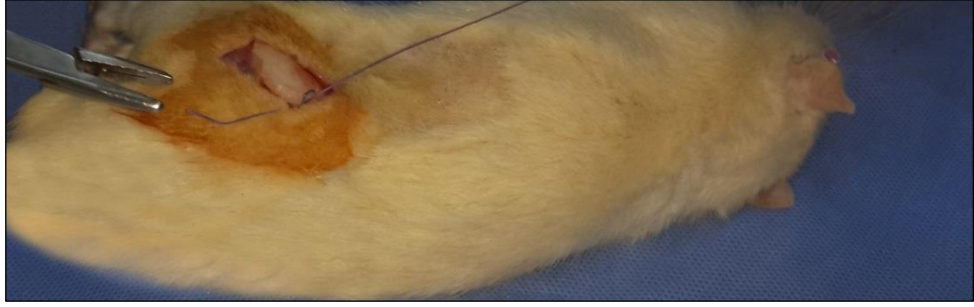
Şekil 3.7. a)Deneklerin anestezi edilmesi b)Uygulama yapılacak bölgenin tıraş edilmesi



Şekil 3.8. Uygulama yapılacak bölgede cilt-cilt altı dokuların geçilerek musculus biceps femoris kasına ulaşılması



Şekil 3.9. Kas dokusuna malzemelerin implantasyonu



Şekil 3.10. Uygulama bölgelerindeki dokuların cerrahi dikişlerle kapatılması



Şekil 3.11. Deneklerin anesteziden sorunsuz çıkarılmaları

3.8.3. Patolojik araştırmalar

Histopatolojik İncelemeler

Sıçanların ötenazi sonrası nekropsileri yapılarak implantlar yerlerinden çıkarılmıştır. İmplantın temas ettiği çevre dokular %10'luk tamponlu formalin solüsyonuna alınmıştır. Alınan örnekler daha sonra rutin alkol-ksilol serilerinden geçirilerek parafin bloklara gömülmüştür. Bloklardan alınan 5 µm'lik kesitler hematoksilin-eozin ile incelenmiştir. Değerlendirme Lehle *et al.* (2004) kullandığı yöntemin modifikasyonuna

göre yapılmıştır. Bu amaçla nötrofil lökosit, fibroblast varlığı, fibröz kapsül oluşumu gibi aktiviteler yok (0), hafif (1), orta (2) ve şiddetli (3) olarak değerlendirilmiştir.

İmmunohistokimyasal incelemeler

Polilizinli lamlara alınan 5 µm'lik kesitlerin üzerindeki parafin 1 saat etüvde bekletilerek giderildikten sonra preparatlar ksilol ve alkol serilerinden geçirilmiştir. 5 dk distile suda bekletildikten sonra, kesitler %3'lük H₂O₂'de 10 dk. tutularak endojen peroksidaz inaktivasyonu sağlanmış ve daha sonra 2 kez PBS ile yıkanmıştır. Dokulardaki antijeni açığa çıkarmak için antijen retrieval solüsyonu ile 2x5 dk 500 watt'da muamele edildi ve PBS ile 3 kez yıkanmıştır. Non-spesifik bağlanmaları önlemek amacıyla dokuların etrafı PAP pen ile çizilerek üzerlerine protein block damlatıldı, 10 dakika bekletilmiş ve PBS ile 1 kez yıkanmıştır. Daha sonra PBS ile yıkanan dokular Anti-Collagen I antibody (dilüsyon oranı: 1/2000, Abcam, Katalog no. ab90395) ve Anti-Collagen III antibody (dilüsyon oranı: 1/2000, Abcam, Katalog no. ab6310) primer antikorları ile oda ısısında 1/100 dilüsyon oranında 30 dk süreyle inkubasyona bırakılmıştır. İnkubasyon sonunda PBS ile 3 kez yıkanan dokulara sırasıyla biyotinlenmiş sekonder ve HRP konjugat damlatılarak 15'er dakika bekletilmiştir. HRP konjugat sonrası 4 kez PBS ile yıkanan dokulara kromojen olarak 3,3 diaminobenzidine (DAB) 1 ml'e DAB Substrata 30 µl olacak şekilde damlatıldı. Yaklaşık 30 sn. kromojende bekletilen kesitler distile su ile yıkandıktan sonra Mayer's hematoksilin ile zıt boyama yapılmıştır. Tekrar alkol-ksilol serisinden geçirilen kesitlerin üzerine entellan damlatılarak ışık mikroskobunda incelenmiştir.

İstatistiksel analiz

İstatistiksel değerlendirmede SPSS 16.0 programı kullanılmıştır. Histopatolojik incelemede semikantitatif olarak elde edilen nötrofil lökosit, fibroblast aktivitesi, fibröz kapsül oluşumu ile immunohistokimyasal incelemelerde elde edilen kollajen tip I ve kollajen tip III'e ait verilerin incelenmesinde gruplar arası farklılık Kruskal Wallis testi

ile farklılığı oluşturan grupların tespiti ise Mann Whitney U testi ile belirlenmiştir. $p<0.05$ değeri istatistiksel açıdan anlamlı olarak kabul edilmiştir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

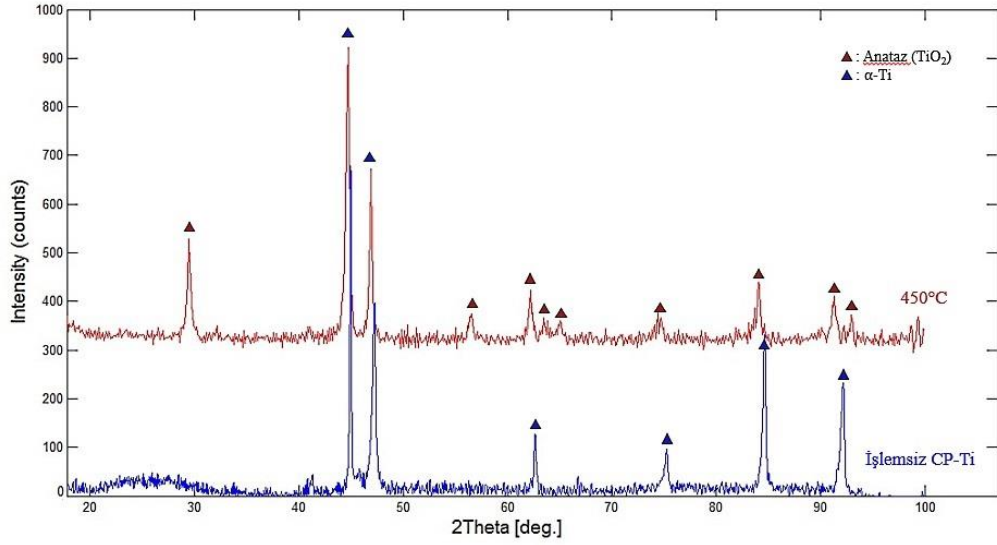
Bu tez çalışmasında borosilikat cam ve CP-Ti malzemelerine UV ışınları ile sertleştirme yöntemi ve sol-jel yöntemi kullanılarak hidrofobik, oleofobik, süperhidrofobik ve süperoleofobik kaplamalar üretilmiştir. Daha sonra elde edilen kaplamanın karakterizasyonu yapılmıştır.

4.1. İç Yapı ve Yüzey Analizleri

4.1.1. XRD analizleri

Kaplanmış tabakaların kristal yapısı hakkında bilgi edinmek için X-ışını kırınımı ölçümleri kullanılmıştır. İşlemsiz ve sol-jel yöntemi ile TiO_2 ince film kaplanmış CP-Ti numunelerden elde edilmiş XRD grafikleri Şekil 4.1’de verilmektedir. İşlemsiz CP-Ti alfa titanyum yapıda olduğundan α -Ti pikleri görülmektedir. Yüzeyde oluşturulan titanyumdioksit; rutil, anataz ve brokit olarak üç tür kristal yapıda bulunmaktadır. Titanyum dioksitin her bir kristal yapısı enerji seviyeleri farklıdır. Rutil için bu enerji aralığı 3 eV iken anataz için 3.2 eV’tur. Bu enerji seviyelerine karşılık gelen ışığın dalga boyu miktarları ise 420 nm ve 385 nm’dir (Hanaor and Sorrell 2011).

Sol-jel ile kaplama sonrası yüzeyde oluşan TiO_2 film kalınlığı düşük olduğu için yansımalar taban malzemeden gelen pikleri de içermektedir. Doğrudan yüzeye ait yansımaları tespit edebilmek için XRD deneyleri düşük gerilim ve akım değerlerinde yapılmıştır. XRD sonuçlarına göre 450°C’de hazırlanan TiO_2 filmlerin anataz yapıda olduğu görülmüştür.



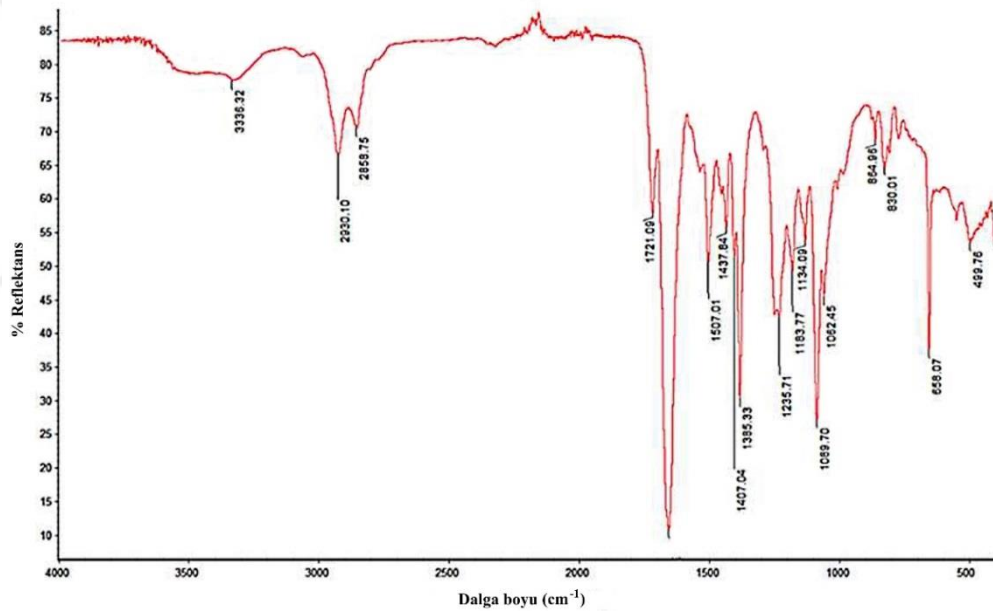
Şekil 4.1. İşlemsiz CP-Ti ve CP-Ti üzerine hazırlanmış 450°C’de ısıtıl işlem görmüş TiO₂ ince filmlerin XRD grafiği

Anataz yapıdan rutil yapısına dönüşüm sıcaklığı yaklaşık 600°C olduğundan XRD sonuçlarında rutil yapıya rastlanmamıştır. Anataz TiO₂’nin karakteristik difraksiyon pikleri, 10° ile 60° arasında 2θ aralığı içinde 28.2°, 62.3°, 63.4°, 64.2°, 75.3°, 62.3°, 83.6, 92.0° ve 93.2°’de gözlemlenmiştir. En güçlü kırınım pikleri yaklaşık olarak 28.2° ve 83.6° ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar, TiO₂ filmlerinin ağırlıklı olarak, mükemmel bir fotokatalist olarak bilinen TiO₂ anataz kristallerinden oluştuğunu göstermektedir. Fotokatalitik sistemlerin kullanım amaçları bakteri önlemek (antibakteriyel özellik), suların temizlenmesi, hava temizlenmesi, kendi kendini temizleme ve kokunun giderilmesi olarak söylenebilir. Çalışma da elde ettiğimiz süperhidrofobik kaplamalarında kendi kendini temizleme ve antibakteriyel özellikleri mevcut olduğundan, hem fotokatalitik sistemlerde hem de süperhidrofobik kaplamalarda TiO₂ anataz kristallerinden oluşan film elde edilmiştir.

4.1.2. Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopik analizi (FTIR)

UV ile sertleştirme yöntemi için hazırlanan kaplama çözeltisinin FTIR spektrumları Şekil 4.2’de gösterilmiştir. 1730-2800 cm⁻¹ de spektrum pikinin olmaması izosiyanat gruplarının (-NCO) pikinin kaybolması ile çözeltinin ilk aşamasının sentezlendiğini

göstermektedir. FTIR Spektrumu incelendiğinde; NH gruplarının gerilme pikinin 3336 cm^{-1} 'de, asimetrik ve simetrik CH gruplarının gerilme piklerinin 2930 ile 2858 cm^{-1} 'de, karboksil gruplarından ester grubunun ($-\text{OC}=\text{O}$) ve amit grubunun ($-\text{NHC}=\text{O}$) gerilme piklerinin 1600 - 1750 cm^{-1} arasında, $\text{C}=\text{C}$, CH_2 (eğilme), CO , $\text{C}-\text{C}$ gruplarının gerilme piklerinin sırasıyla 1507 , 1437 , 1407 ve 1385 cm^{-1} 'de, $\text{C}-\text{N}$ gruplarının gerilme pikleri 1235 cm^{-1} 'de, CF_2 ile CF_3CF_2 gruplarının gerilme piklerinin 1183 - 1134 ve 658 cm^{-1} 'de, $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ ve $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ gerilme piklerinin 1089 ve 1062 cm^{-1} 'de, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 864 ve 830 cm^{-1} 'de ve SiO gruplarının eğilme piklerinin ise 400 ile 500 cm^{-1} arasında oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.2. UV ile sertleştirme yönteminde kullanılan kaplama çözeltisinin FTIR spektrumu

4.1.3. Temas açısı ve yüzey enerjisi ölçümleri

Flor atomu düşük serbest yüzey enerjisine sahiptir. Flor içeren polimerik kaplamalar, düşük yüzey enerjisi ve düşük ıslanabilirlik özelliklerini yüzeylere kazandırarak, yüzeylere hidrofobik ve oleofobik özellik (su temas açısı değerlerini 90° 'den daha yüksek değerlere çıkararak) kazandırmaktadır (Cansoy ve Cengiz 2014). Temas açısı

ölçümünde 5 kez ölçüm alınıp, ortalamaları alınarak elde edilen değerler Çizelge 4.1’de verilmiştir. İşlemsiz cam yüzeylerin statik temas açıları ölçülmüş ve kaplama öncesi numunelerin suyu emdiği görülmüştür (Şekil 4.3a). Kaplama sonucunda florlanmış monomer ve oligomerler, flor atomlarının kendine özgü özellikleri nedeniyle yüzeye hidrofobiklik ve kimyasal stabilite özelliklerini kazandırır (Lin *et al.* 2010).

UV sertleşebilir florlanmış epoksi akrilat oligomerler 1H,1H,2H,2H- perflorohekzan-1-ol, hekzametilen diizosiyanat (HDI) ve epoksi akrilat (EA) ile sentezlenmiştir. Tasarlanan florlanmış epoksi akrilat ile yan zincirdeki floroalkil birimleri, yüzeyde polimerik filmin 148° ile süperhidrofobiklik özelliğini oluşturmuştur. Şekil 4.3 (d)’de UV ile sertleşebilir kaplama sonrası cam numunelerde ortalama su CA (temas açısı) değeri 148° ölçülmüş ve kaplamanın süperhidrofobik özellikte olduğu açıkça görülmüştür. Yüzeye bırakılan su ve yağ damlaları ile yüzeylere süperhidrofobik ve süperoleofobik özelliklerinin kazandırıldığı Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3’de açıkça görülmektedir. Kaplanmış cam numunelerin maximum statik temas açıları ölçülmüş olup; saf su ile 63° ’den 148° ’ye, etilen glikol çözeltisi ile 94° ’den 141° ’ye, hegzadekan çözeltisi ile 22° ’den 33° ’ye arttığı görülmüştür.

Yüzey enerjisi, iki yüzeyi bir arada tutan güç aralığının ötesinde iki yüzeyin ayrılması için gerekli iş olarak tanımlanır ve birim alan başına düşen enerji olarak verilir ve arayüzey üzerinde moleküler içi kuvvetlere bağlıdır. Yüzey enerjisi ölçümünde kullanılan birçok yaklaşım vardır. Kaplama yapılan çalışmalarda genellikle Fowkes metodu kullanılmaktadır. Bu teori, yüzey enerjisini dağıtıcı (dispersive) ve polar bileşenlere ayırıp, geometrik ortalama yaklaşımıyla serbest yüzey enerjisini hesaplamaktadır (Mülazim 2011) . Yüzey enerjisi analizleri için çalışmamızda polar bir sıvı olan su, apolar bir sıvı olan hegzadekan ve yağ tutma özelliğini incelemek için etilen glikol çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

OWRK/Fowkes metoduyla belirlenen yüzey enerjileri incelenecek olursa, işlemsiz CP-Ti malzemeden 15.6 mN/m ölçülürken, polimerik kaplama sonrası numuneden ölçülen yüzey enerjisi 7.9 mN/m ’dir. Ayrıca, işlemsiz cam numunede yüzey enerjisi 29.0 mN/m

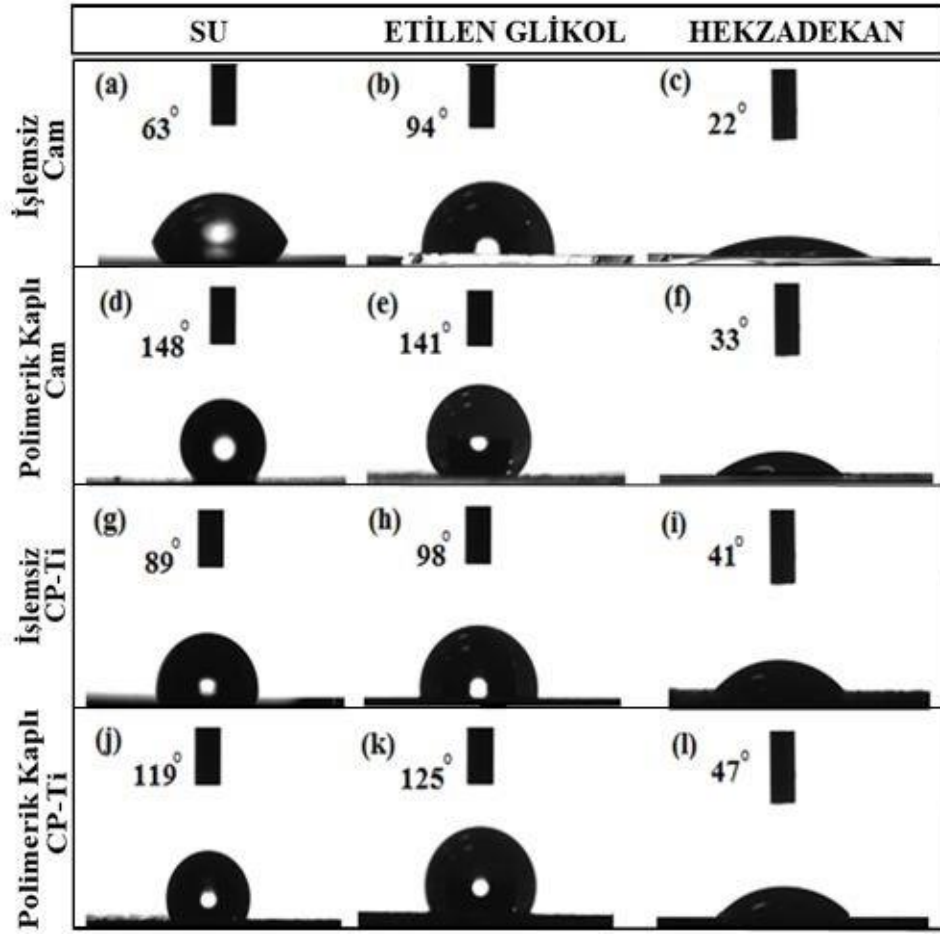
ölçülürken, polimerik kaplı cam numunede 14.1 mN/m yüzey enerjisine sahiptir. En yüksek yüzey enerjisine sahip işlemsiz cam numunede en düşük temas açısı elde edildiği Çizelge 4.1’de görülmektedir.

Polimerik kaplama içerisindeki C-F bağları yüzey enerjisini düşürerek, süperhidrofobik ve süperoleofobik karakterin ortaya çıkmasına neden olduğu düşünülmektedir. Yüzeyde çok düşük yüzey enerji istenildiğinde, uygun bir triflorometil grubu ($-CF_3$) ile yüzey kaplanabilir. Flor içeren yüzeylerin aktivitesi florun çözelti içerisindeki konsantrasyonuna bağlıdır (Zhang 2001).

Flor içeren solüsyon ile yüzey enerjisinin düşürüldüğü bir çalışma da, silika nanopartikülleri içeren iki silan öncüsü tetraetilortosilikat (TEOS) ve tridekaflorooktil trietoksisilan (FAS) $NH_3.H_2O$ -etanol çözeltisi içinde solüsyon hazırlanıp ve bu solüsyonu çeşitli yöntemlerle pamuk ve yünlü kumaşlar, cam lamalar, silikon levha, filtre kağıdı ve nanofiber keçe malzemelerine kaplamışlardır. Kaplı olan malzemelerde en düşük 170.2° temas açısı, en yüksek 174.6° temas açısı değerlerini bulmuşlardır (Wang *et al.* 2008). Ding *et al.* (2011), uzun ömürlü bir süperhidrofobik kendi kendini temizleyen kaplamayı sertleştirilmiş florlanmış polisiloksan bağlayıcının titanyumdioksit nanopartikülleriyle birleştirilmesiyle imal edilmiştir (CA:168.7°). Yapılan çalışmalarda olduğu gibi, bu çalışmada UV ışını ile kaplama yönteminde kullanılan flor bileşiğinin süperhidrofobik özellikli kaplama üretiminde önemi ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 4.1. UV ile sertleştirilmiş numunelerin su, etilen glikol ve hekzan ile ölçülen temas açısı ve yüzey enerji değerleri

Malzeme	Su CA (°)	Etilen Glikol CA (°)	Hekzadekan CA (°)	γ (mN/m) 20 °C		
	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	γ^p	γ^d	γ
İşlemsiz cam	63	94	22	22.8	6.23	29.0
Polimerik kaplı cam	148	141	33	3.16	10.9	14.1
İşlemsiz CP-Ti	89	98	41	7.38	8.24	15.6
Polimerik kaplı CP-Ti	119	125	47	0.06	7.82	7.9

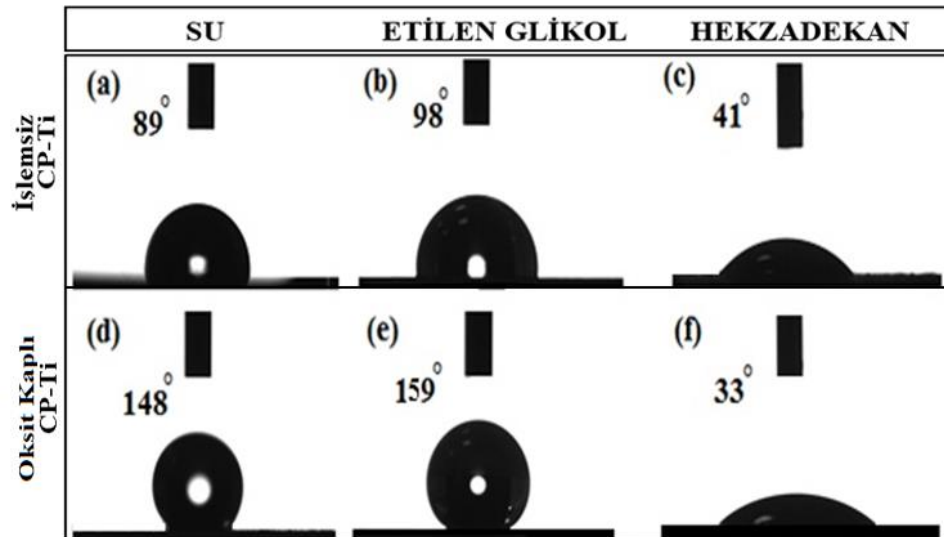


Şekil 4.3. (a,b,c) İşlemsiz cam numunelerin (d,e,f) Kaplanmış cam numunelerin (g,h,i) İşlemsiz CP-Ti numunelerin (j,k,l) Kaplanmış CP-Ti numunelerin sırasıyla su, etilen glikol ve hekzan ile temas açısı görüntüleri

İşlemsiz CP-Ti numunesinin su için temas açısı 89°'dir. TiO_2 ise esasen hidrofiliktir, TiO_2 'in pürüzsüz kristali üzerinde su damlasının yaptığı temas açısı 72-74°'dir (Xu *et al.* 2013). 1H,1H,2H,2H- perfluorooktiltrimetoksilan ise hidrofobik bir malzemedir. Bu iki malzemenin birleşiminden pürüzlü bir süperhidrofobik yüzey elde edilmiştir. 450°C'de ısıtılma işlemi görmüş TiO_2 kaplı CP-Ti numunesinin düşük yüzey enerjili 1H,1H,2H,2H- perfluorooktiltrimetoksilan'ın modifiye edilmesinden sonra yüzeyin su ile temas açısı 148° olup, yüzey üzerinde üretilen film süperhidrofobik özellik sergilemiştir (Şekil 4.4d).

Sol jel yöntemi ile kaplanan numunenin oleofobik özelliklerini belirlemek için etilen glikol ile yağ temas açısı ölçümleri de yapıldı. Polimerik kaplama ve sol jel kaplama sonrası en yüksek yağ temas açısı değeri titanyumdioksit kaplı CP-Ti numunesinden 159° 'lık temas açısı değeri ile elde edilmiştir (Şekil 4.4e). Elde edilen bu geliştirilmiş oleofobiklik, kullanılan titanyumdioksit tozunun kaplamada rasgele dağılımıyla oluşturulan pürüzlülüğe ve sonrasında kullanılan 1H,1H,2H,2H-perfluorooktiltrimetoksisilan'ın düşük yüzey enerjisi ile etkilerinin birleşmesine bağlıdır. Yüzeylerde oluşturulan filmin hem süperhidrofobik hem de süperoleofobik özellikte olacak şekilde elde edilmesi oldukça güçtür.

Kaplama sonrası yüzeyde oluşturulan bu filmler; kendi kendini temizleme özelliği, kirlenmeye karşı direnç, anti-bakteriyel ve anti-korozyon özellikleri de bir arada getirmektedir. UV ışınlarıyla sertleştirerek kaplama ve sol-jel kaplama sonrası hem borosilikat cam numunelerde hem de CP-Ti numunelerde süperhidrofobik ve süperoleofobik özellikler elde edilmiştir.



Şekil 4.4. (a,b,c) İşlemsiz CP-Ti (d,e,f) TiO_2 kaplı CP-Ti numunelerin sırasıyla su, etilen glikol ve hekzan ile temas açısı görüntüleri

Çizelge 4.2. TiO₂ kaplı CP-Ti numunelerin su, etilen glikol ve hekzan ile ölçülen temas açısı ve yüzey enerji değerleri

	WCA (°)	Etilen Glikol CA (°)	Hekzadekan CA (°)	γ (mN/m) 20 °C		
Malzeme	$\emptyset$	$\emptyset$	$\emptyset$	γ^p	γ^d	γ
İşlemsiz CP-Ti	89	98	41	7.38	8.24	15.6
TiO ₂ kaplı CP-Ti	148	159	37	2.87	8.56	11.43

UV ışınlarıyla sertleştirilerek kaplanmış polimerik filmler ve sol jel yöntemi ile elde edilen TiO₂ filmler üzerinde hidrofilik/hidrofobik geçişin yüzey pürüzlülüğü ile kontrol edilip edilemeyeceği Wenzel ve Cassie modellerine göre yorumlanacak olursa;

- Wenzel modelinde yüzey üzerinde kaplama ile elde edilen film sonucu ortaya çıkan pürüzlülük 90° altındaki temas açılarını daha da küçültmekte, 90° üzerindeki temas açılarını ise daha da büyütmektedir. Cassie-Baxter modelinde ise artan yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak, her zaman ölçülen temas açısı da artmaktadır. Her iki modele göre işlemsiz numuneye göre artan yüzey pürüzlülüğüne bağlı olarak, hidrofiliklikten hidrofobikliğe geçiş sağlanmış ve temas açıları da artmıştır.

Yüzeydeki temas açısı ölçümleri, sıvılar ve katılar arasındaki adezyonun bir göstergesidir (Yuan ve Lee 2013). Bu yüzden iki yüzey arasındaki adezyon Young-Dupre eşitliği ile açıklanabilmektedir. Genel olarak, bu denklem bazı yazarlar tarafından polimer-sıvı sistemleri için uygun bulunmuştur. Teorik olarak, sıvı ve katı arasındaki tersinir adezyon işi, sıvı ve katı arayüz arasındaki temas kuvvetinin bir ölçüsüdür. Bu bilgilere göre CP-Ti ve borosilikat cam malzeme üzerine UV ile sertleştirme sonucunda yüzeyde elde edilen polimerik filmin işlemsiz numunelere göre adezyonu hakkında yorum yapılabilmektedir. Young esitligi 1869 yılında Dupre tarafından termodinamik etkileri de açıklamak üzere Denklem 4.1 geliştirilmiştir (Zisman 1964; Hejda *et al.* 2010).

$$W_A = \gamma (1 + \cos\emptyset) \quad (4.1)$$

W_A : sıvı ve katı arasındaki tersinir adezyon işi

Young eşitliğine göre temas açısı arttıkça yüzey enerjisi azalır. Ayrıca, yüzey enerji miktarı azaldığında yüzeyin sıvı ve katı arasındaki tersinir adezyon işi (W_A) azalır (Denklem 4.1). İşlemsiz ve UV ile sertleştirilme işlemi yapılmış CP-Ti ve borosilikat cam numunelerden elde edilen yüzey enerjisi ve temas açısı değerleri (Çizelge 4.1) alınarak Denklem 4.1 kullanılarak polar/apolar etkileşimleri yani tersinir adezyon iş miktarları hesaplanmış ve Çizelge 4.3’de verilmiştir. En yüksek değer olarak işlemsiz cam numunede ve suyun adezyon iş miktarı 42.2 mJ/m^2 olarak bulunmuştur. Polimerik kaplama sonrası yüzey enerjisinin azalmasına bağlı olarak adezyon iş miktarı oldukça azalmıştır (2.14 mJ/m^2). Polimerik kaplı CP-Ti malzemesinde ise suyun adezyon iş miktarı 4.07 mJ/m^2 değerinde olup, işlemsiz CP-Ti numunesine göre yaklaşık %75 kadar azalmıştır. Sol-jel kaplı CP-Ti ve işlemsiz CP-Ti yüzey enerji ve temas açısı değerlerine (Çizelge 4.2) bakılarak Denklem 4.1’e göre yüzeyin adezyonunun kaplama sonrası azalacağı sonucuna varılır. Sol jel kaplama sonrası CP-Ti yüzeyinde oluşturulan oksit kaplama sonrası suyun adezyon iş miktarı, en yüksek su ile ölçülen temas açısına bağlı olarak, en düşük 1.74 mJ/m^2 değerinde hesaplanmıştır. Süperhidrofobik malzemeler bilindiği üzere su tutmaz yüzey olarak tanımlanmaktadır. Yüzey üzerindeki sıvının katı yüzeyle tutunma miktarlarına bakacak olursak, bulunan değerler elde edilen film sonrasında yüzeyde adezyonun azaldığını gösterdiği sonucuna varılmaktadır.

Çizelge 4.3. UV ile sertleştirilmiş numunelerin su, etilen glikol ve hekzan ile elde edilen adezyon işi

	Su	Etilen Glikol	Hekzadekan
Malzeme	$W_A(\text{mJ/m}^2)$	$W_A(\text{mJ/m}^2)$	$W_A(\text{mJ/m}^2)$
İşlemsiz cam	42.2	27	56
Polimerik kaplı cam	2.14	3.14	26
İşlemsiz CP-Ti	16	13.4	27.4
Polimerik kaplı CP-Ti	4.07	3.37	13.3

Çizelge 4.4. TiO₂ kaplı CP-Ti numunelerin su, etilen glikol ve hekzan ile elde edilen adezyon işi

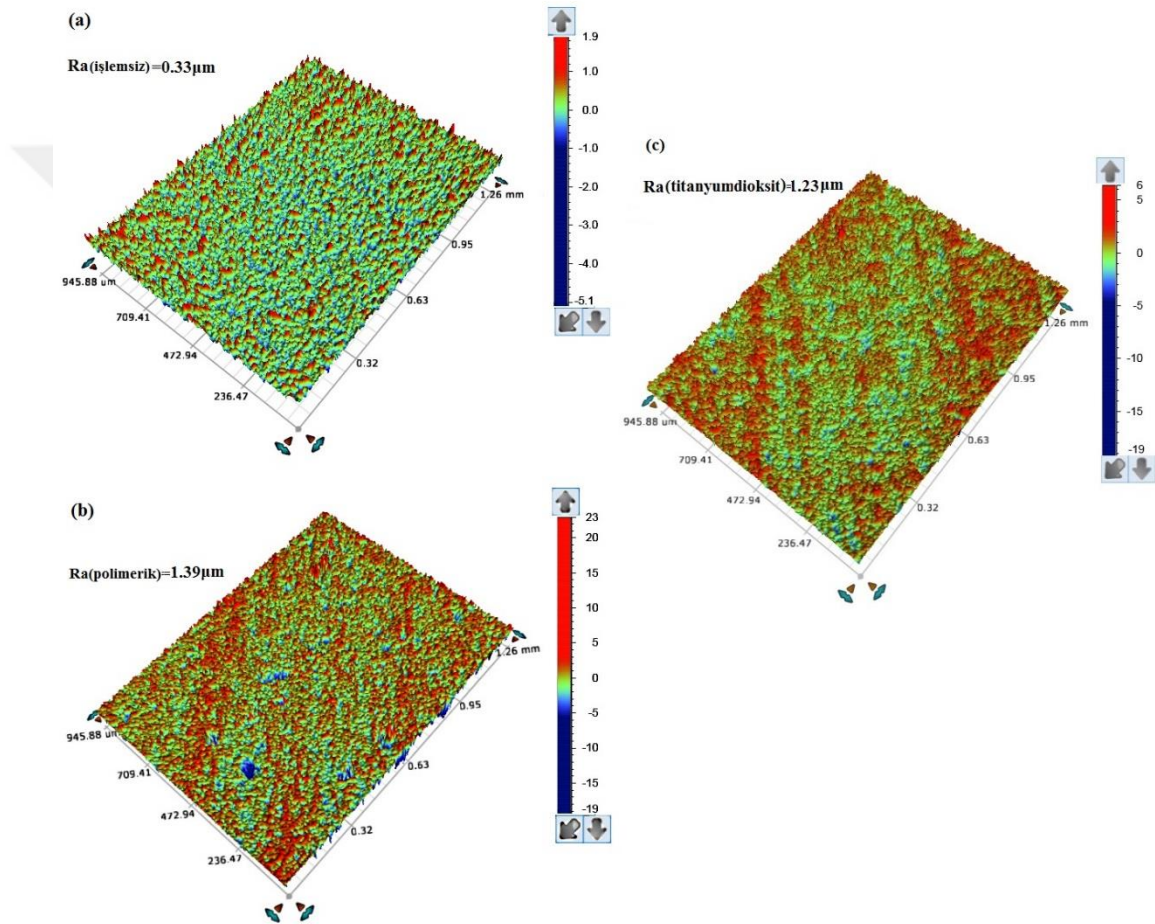
	Su	Etilen Glikol	Hekzadekan
Malzeme	$W_A(\text{mJ/m}^2)$	$W_A(\text{mJ/m}^2)$	$W_A(\text{mJ/m}^2)$
İşlemsiz CP-Ti	16	13.4	27.4
TiO₂ kaplı CP-Ti	1.74	0.76	20.5

4.1.4. Yüzey pürüzlülük analizi

Hidrofobik ve oleofobik kaplama işleminden sonra ölçülen temas açısını etkileyen en kritik parametreler yüzey enerjisi ve pürüzlülüğüdür (Sharifi *et al.* 2016). Kaplama filminin pürüzlülüğü, yüzeyde oluşan damlanın yayılma yerine küresel biçiminde kalmasına neden olur (Al-Sharafi *et al.* 2016). 3D yüzey profili içeren optik profilometre analizinin görüntüleri Şekil 4.5’de verilmiştir. İşlemsiz, süperamfifobik polimerik film ve süperamfifobik oksit tabakasının taban malzemesi titanyum olan numunelerin sırasıyla 0.33, 1.39 ve 1.23 μm ortalama yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. İşlemsiz numuneye göre kaplanmış numunelerde pürüzlülük artmıştır. Şekil 4.6 ve 4.7 incelendiğinde, kaplanmış yüzeylerde yüzey topografyaları ile pürüzlülükleri görülmektedir.

Süperhidrofobik yüzeylerde pürüzlülüğüne paralel olarak statik su temas açısındaki artış, kaplamadan sonra yüzeyde oluşturulan mikroskopik gözeneklerin oluşturduğu hava cepleri tarafından sağlanır (Erbil *et al.* 2003). Polimerik kaplama sonrası yüzeylerde oluşan taneler arasında boşluklar olduğu yüzey görüntüsünden açıkça görülmektedir (Şekil 4.5). Yüzeyde oluşturulan bu pürüzlülüğe bağlı olarak yüzey üzerine bırakılan su taneciği yüzeyde tutunamayıp, küresel halde yüzeyden ilerleyerek uzaklaşmaktadır. Bu durum süperhidrofobikliğin en önemli özelliklerinden biri olan kendi kendine temizleme özelliğinin yüzeyde kazandırılmış olduğu sonucuna varılmıştır.

Titanyum dioksit kaplı numunelerde ise, pürüzlülük değeri polimerik kaplı numuneye göre düşük çıkmasına rağmen temas açısı daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebi ise, pürüzlülük değeri daha düşük olmasına rağmen yüzey görüntüsünde oksit kaplı numunenin hava boşluklarının veya taneler arası boşlukların daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.5. 3D yüzey profilleri

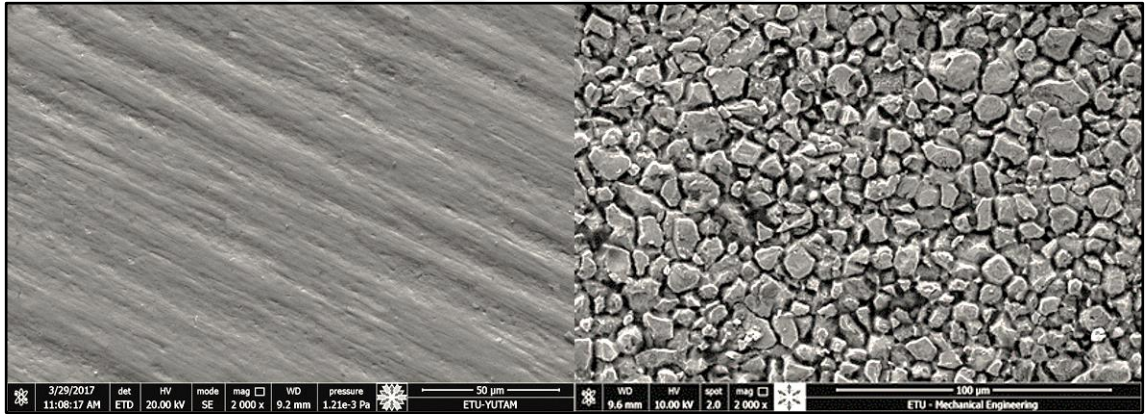
(a) İşlemsiz titanyum (b) süperamfifobik polimerik film (c) süperamfifobik titanyumdioksit film

4.1.5. SEM ve EDS analizi

UV ile sertleştirilerek elde edilen süperamfifobik (hem süperhidrofobik hem de süperolefobik) özellikteki yüzeyde üretilen polimerik filmin morfolojik analizi Şekil 4.12’de görülmektedir. Whyman *et al.* (2008), hidrofobik yüzeylerde pürüzlü yüzey

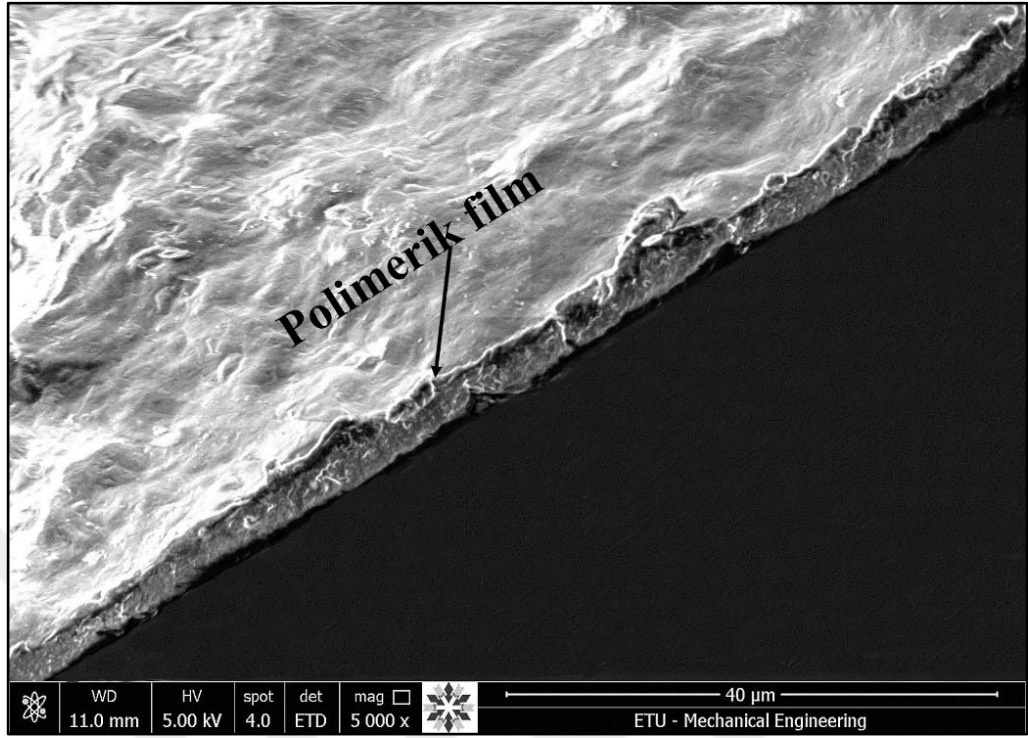
üzerindeki boşlukların ortamdaki hava ile dolup, yüzeye bırakılan sıvıyı yukarıya doğru ittiği kabul edilmektedir (Cassie-Baxter Eşitliği).

Yüzeylerin hidrofobik özelliğini artırmak için yüzey pürüzlülüğü artırılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü artırılan yüzeyin iç yapısında mikro oluklar ve bu olukların içerisinde hapsolmuş hava vardır. Yüzeye bir sıvı temas ettiğinde yüzey geriliminden dolayı sıvı giremez. Sıvının temas ettiği yüzey bölgesi az olduğundan, sıvı ile katı yüzey arasında çekim kuvveti azalmaktadır. Bu şekilde yüzey üzerindeki mikro oluklar yüzeydeki süperhidrofobikliği de göstermektedir. Elde edilen görüntüde işlemsiz numuneye göre taneler arası boşlukların oldukça yoğun olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.6b).



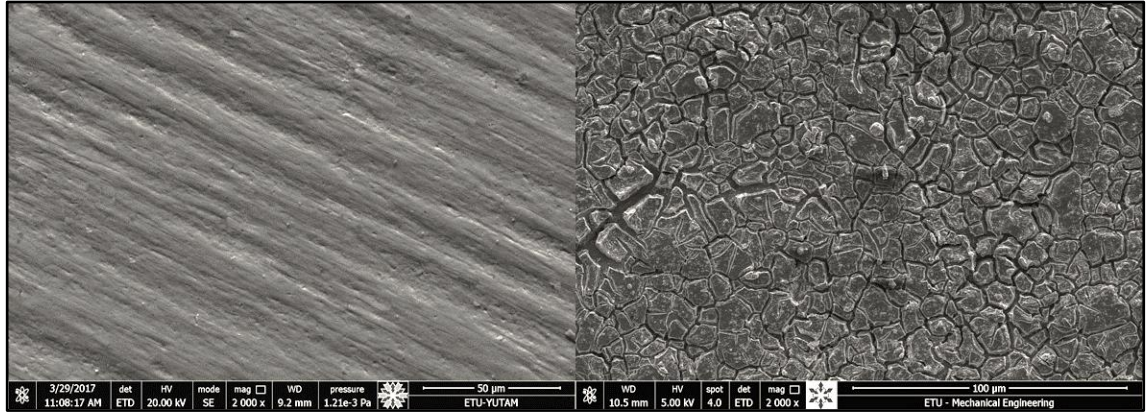
Şekil 4.6. Süperamfifobik polimerik yapının yüzey morfolojisi
a) İşlemsiz CP-Ti, b) Polimerik kaplı CP-Ti

İşlemsiz CP-Ti ve UV ışınlarıyla kaplanmış polimerik kaplamaya ait kesit SEM görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Kesit resimleri incelendiğinde sürekli ve belirgin bir tabakanın yüzeyde oluştuğu görülmektedir. Kaplama sonrası yüzeyde oluşan tabaka kalınlığının 3-4 µm arasında olduğu görülmüştür.



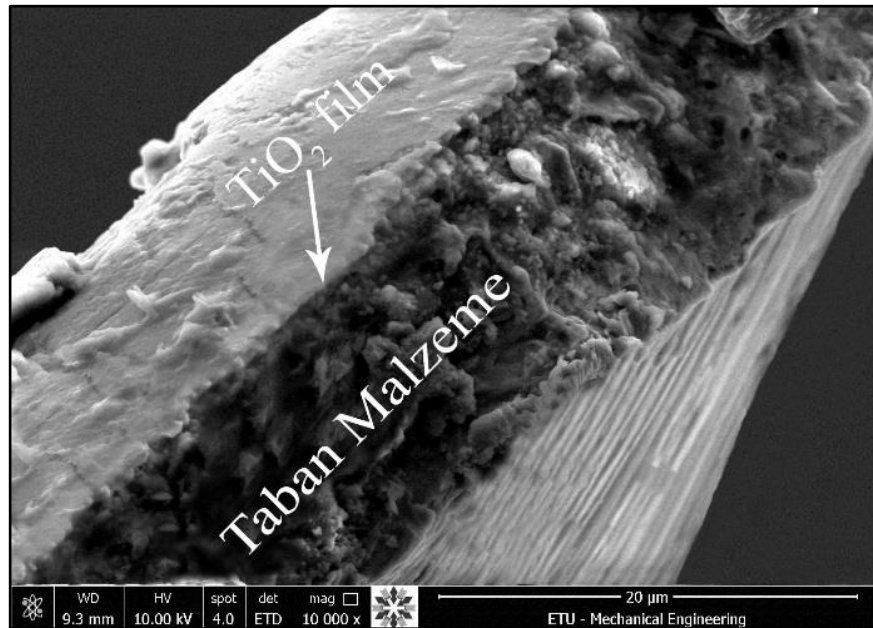
Şekil 4.7. UV kaplama sonrası süperamfifobik polimerik filmin kesit resmi

Şekil 4.8’de işlemsiz CP-Ti’un ve süperamfifobik özellikte elde edilen TiO_2 ince filmlerinin yüzey topografyasının SEM resimleri görülmektedir. Daldırma yöntemi ile kaplanıp, 450°C ’de ısıtılma işlemi görmüş CP-Ti numunesinin yüzey morfolojisinin işlemsiz numuneye göre değiştiği açıkça görülmektedir (Şekil 4.8). Sol jel yöntemi ile kaplanmış numunelerde poroz TiO_2 tabakasının yüzeyi tamamen kaplandığı görülmektedir. Yüzeyde oluşan bu tabakanın pürüzlü olmasının süperhidrofobikliği artırdığı gözlemlenmiştir. Bilindiği gibi, anataz TiO_2 filmi yüzeyde süperhidrofobikliği sağlamak için perfluorooktiltrimetoksilan ile birleştirilen rutil fazına göre daha kolay hidroksil oluşturabilmektedir (Hu *et al.* 2012). Bu sebeple yüzeyde 450°C ’de oluşan anataz fazı oluşturulmuştur.



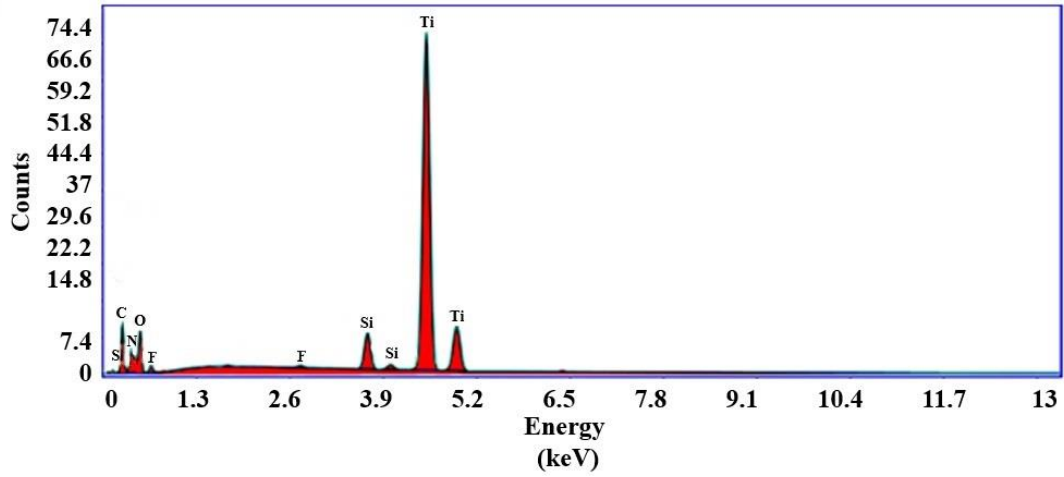
Şekil 4.8. İşlemsiz CP-Ti'un ve süperamfifobik TiO₂ filmin yüzey morfolojisi

Süperamfifobik özellikli TiO₂ ince filmine ait kesit SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Büyütülen filmin oldukça belirgin ve poroz yapıda olduğu açıkça görülmektedir. Düşük yüzey enerjili 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooktiltrimetoksisilan'ın TiO₂ ince filmine modifiye edilmesinden sonra yüzeyde çok yüksek derecede 159°'lik yağ ile temas açısıyla çok yüksek derecede süperoleofobiklik yapıda elde edilmiştir. Elde edilen bu filmin kalınlığının yaklaşık 460 nm olduğu görülmektedir.



Şekil 4.9. Sol jel kaplama sonrası süperamfifobik TiO₂ filmin kesit resmi

UV ile polimerik kaplama sonrası yüzeydeki filmin elementel kompozisyonunu tanımlamak için Enerji dağılımlı x-ışınları analizi (EDS) yapılmıştır. Şekil 4.10'da numune yüzeyinden alınmış polimerik filmin EDS analizi sonuçları verilmiştir. Şekilde verilen geçiş enerjilerinin (K, K_{α} , K_{β} , L) farklı türdeki değerleri Enerji Dağılımlı X ışını analizi (EDS, FEI Quanta 250) veritabanı içerisinde bulunabilmektedir. Yüzeyde oluşan filmde oluşması beklenen C, O, F, Si, N'un kaplama tabakasında olduğu EDS sonuçlarında görülmektedir (Çizelge 4.5). Sonuçlara göre, polimerik kaplama bileşenlerinin; oksijen (%23.31), karbon (%11.16), flor (%3.7) ve silisyum (%3.29) diğer azot elementi olduğu tespit edilmiştir.

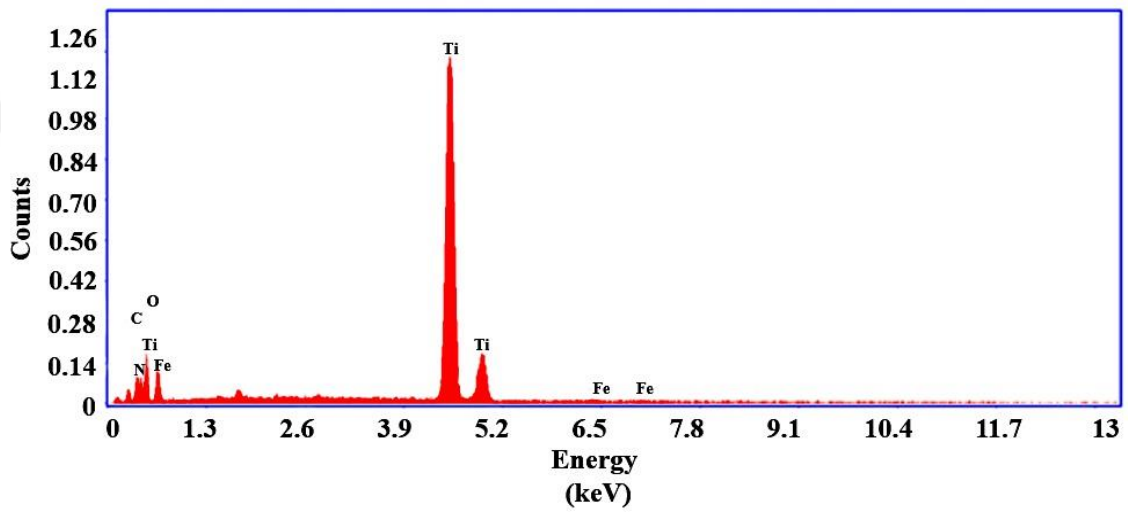


Şekil 4.10. Polimerik kaplı CP-Ti örneğinin EDS analiz sonuç grafiği

Çizelge 4.5. Kaplama sonrası süperhidrofobik ve süperoleofobik CP-Ti numunesinin elementel analizi

Element	% Ağırlık oranı	% Atomik ağırlık
C	11.16	23.29
N	2.28	4.08
O	23.31	36.52
F	3.7	2.33
Si	3.29	4.34
Ti	56.27	29.45

Sol jel ile yüzeylere oluşturulan TiO_2 filminin elementel kompozisyonunu tanımlamak için Enerji dağılımlı x-ışınları (EDS) analizi Şekil 4.11 ve Çizelge 4.6’da verilmiştir. EDS grafiklerinde titanyum, oksijen, karbon, azot ve demir piklerinin meydana geldiği görülmüştür. Analiz sonuçlarına göre oksijen (%27.77), azot (%1.23), karbon (%3.85) ve demir (%0.69) kalan miktarda da titanyum elementi olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara göre TiO_2 fazının meydana geldiği söylenilebilir.



Şekil 4.11. Sol jel ile kaplı TiO_2 filminin EDS analiz sonuç grafiği

Çizelge 4.6. Kaplama sonrası süperhidrofobik ve süperoleofobik CP-Ti numunesinin elementel analizi

Element	% Ağırlık oranı	% Atomik ağırlık
C	3.85	9.05
N	1.23	2.49
Fe	0.69	0.35
O	27.77	48.97
Ti	66.45	39.14

4.1.6. Mikrosertlik analizleri

Bir malzemenin temel mekanik özelliği, sertliğidir (Poondla *et al.* 2009). Hidrofobik ve oleofobik filmlerin pratik olarak yüksek dirence sahip olmaları beklenmektedir. Bu amaçla büyütülen filmlerin sertlik değerleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. İşlemsiz CP-Ti numunesinin sertliği 140 HV_{0,1} iken polimerik kaplama sonrası sertlik değeri yaklaşık olarak 2.5 kat artmıştır. UV ile sertleştirme yöntemiyle yüzeylere polimerik kaplama sonrası kaplamalı yüzeylerin plastik deformasyona karşı direnci sertlik ile doğru orantılı olarak artmıştır. Kaplamadan sonra artan sertliğin nedeni silikon varlığıdır. Ayrıca, silika varlığı, kaplama ile film arasında daha iyi bir yapışma sağlar. Flor ve silikon içeren polimerik kaplı yüzeyler dayanıklılık özelliklerinin yanında yüzeysel olarak süperhidrofobik ve süperoleofobik özellik gösterdikleri deneyler ile kanıtlanmıştır. Sol jel yöntemi ile kaplanmış titanyum yüzeyinde anataz yapıda TiO₂ filmi oluşturulmuş ve bu filmin etkisiyle yüzey sertliği işlemsiz numuneye göre yaklaşık 2.5 kat artmıştır.

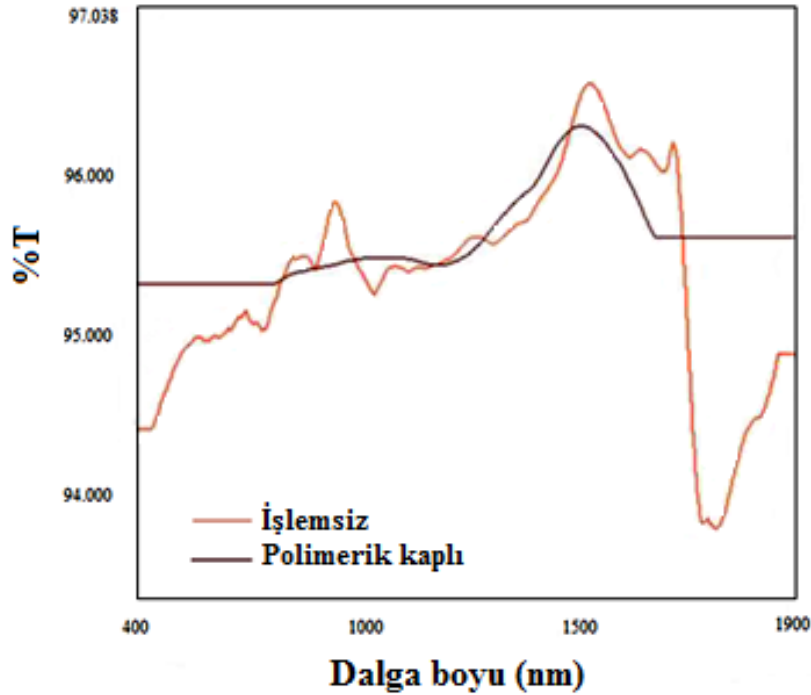
Çizelge 4.7. Uygulanan yüzey işlemleri sonrası elde edilen mikrosertlik değerleri

Uygulanan Yüzey İşlemi	Yüzey sertliği HV _{0,1}
Sol jel yöntemi ile kaplanmış CP-Ti	360
UV ile sertleştirmiş CP-Ti	380
İşlemsiz CP-Ti	140

4.1.7. Optik analizleri

UV ışınlarıyla sertleştirme yöntemi tekniği ile cam plakaların üzerinde oluşan ince filmin UV-vis spektrumları Şekil 4.12'de görülmektedir. 562-940 nm UV aralığında süperhidrofobik cam malzemesinin ortalama geçirgenliği yaklaşık olarak %95'tir. İnce filmin UV-VIS-NIR spektrumu UV ile sertleştirme yöntemi vasıtasıyla cam plakalarda oluşturulmuştur. Süperhidrofobikliği kanıtlayan ve optik özellikleri için alınan su damlalarının optik görüntüsü bir dijital video kamera (Sony, DCRSR100) kullanılarak fotoğraflanmıştır. UV ile kaplama sonrası cam yüzeylerde oluşan su damlalarını

gösteren bu fotoğraf Şekil 4.13’de verilmiştir. Süperhidrofobik cam yüzeyinin altındaki yazılar açıkça görülmektedir. Bu sonuçlara göre, ortaya çıkan süperhidrofobik yüzeylerin açıkça şeffaf olduğu sonucuna varılmaktadır. Saydam ve süperhidrofobiklik özelliklerin aynı yüzeyde oluşturulması kolay elde edilen bir sonuç değildir. Süperhidrofobiklik için gereken yüzey pürüzlülüğü, yüzey üzerine gelen ışığın saçılmasına neden olacaktır. Görünür ışığın saçılmasını önlemek için kullanılan epoksi akrilatın miktarını doğru kullanmak gerekmektedir. Yapılan bu çalışmada, elde edilen pürüzlü polimerik filmin hem süperhidrofobik hem de saydamlık özellikleri kullanılan çözelti içeriğindeki belirlenen kimyasallar ve miktarlarıyla sağlanmıştır. Benzer saydamlığı Levkin *et al.* (2009), hazırladıkları gözenekli poli (bütil metakrilat-ko-etilen dimetakrilat)’ın içindeki partiküllerin gözenek boyutunu azaltarak, elde ettikleri süperhidrofobik polimerik filmden elde etmişlerdir.

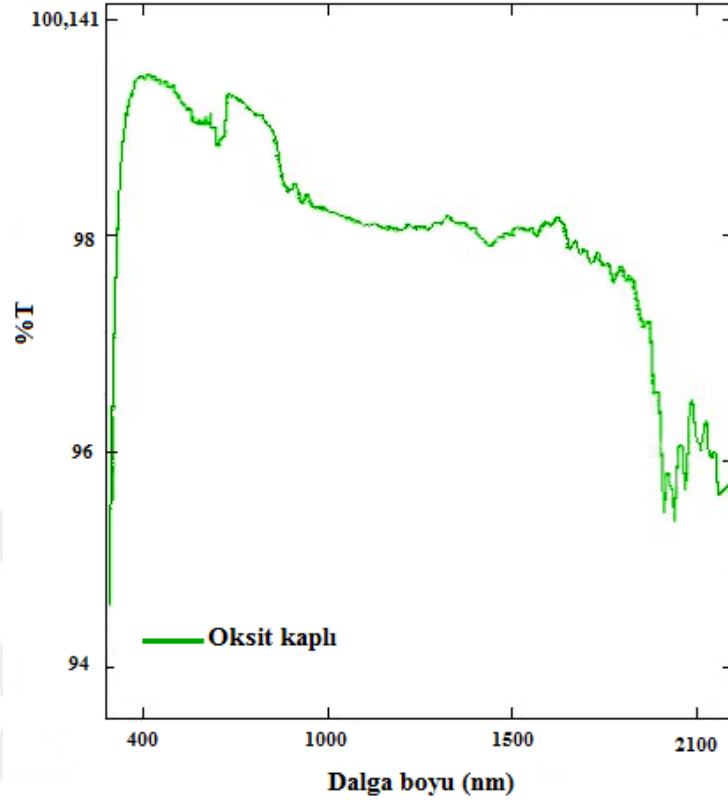


Şekil 4.12. İşlemsiz ve süperhidrofobik polimerik kaplı cam malzemesinin optik ışık geçirgenliği

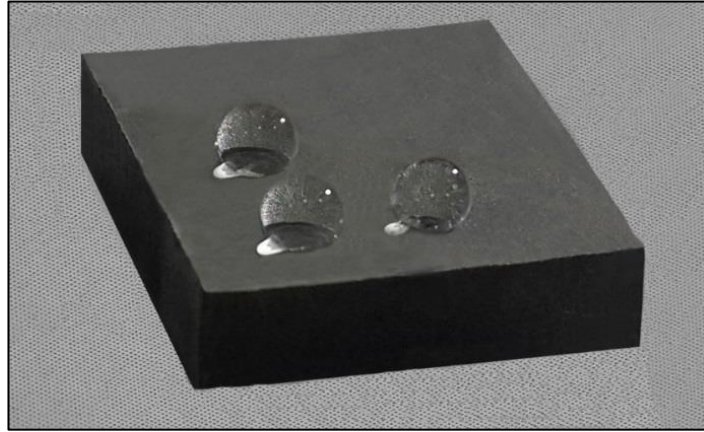


Şekil 4.13. UV kaplı süperhidrofobik cam yüzeyinde su damlacıkları

450°C’de 1 saat sinterlenmiş TiO_2 filminin geçirgenlik eğrisi Şekil 4.14’de görülmektedir. Sol jel yöntemi ile titanyum üzerine kaplanan TiO_2 filminin deneysel geçirgenlik değeri (% T) yaklaşık 340 nm’den sonra hızlı bir artış göstermiştir. Bu artış 390 nm dalga boyunda en büyük değerine ulaşmıştır. 620 nm’den sonra ilk artış kadar olmasa da tekrar hızlı bir artış meydana gelmiştir. En büyük geçirgenlik değerine 390 nm’de gözlemlenmiştir. Bu noktadaki geçirgenlik yaklaşık %98’dir. Yüzeyde oluşturulan TiO_2 film sonrası su damlaların optik görüntüsü Şekil 4.15’de görülmektedir. Şekildeki su damlacığı yüzeyde şeffaf bir top gibi görünmektedir. UV ışını ile sertleştirilerek kaplanmış polimerik film ile sol jel yöntemiyle kaplanmış titanyumdioksit filmin optik özellikleri kıyaslanacak olursa, yüzey pürüzlülüğü polimerik filme göre az olan oksit filmin ortalama yüzde geçirgenlik miktarı polimerik filme göre artmıştır. Buna göre yüzey üzerinde oluşturulan pürüzlülük miktarı arttıkça ışığın geçirgenlik miktarı da azalır (Levkin *et al.* 2009) . Bu duruma göre bu çalışmada elde edilen optik sonuçlar kaplamaların pürüzlülükleriyle ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.14. Süperhidrofobik titanyumdioksit kaplı titanyum numunesinin optik ışık geçirgenliği



Şekil 4.15. Süperhidrofobik titanyumdioksit kaplı titanyum yüzeyinde su damlacıkları

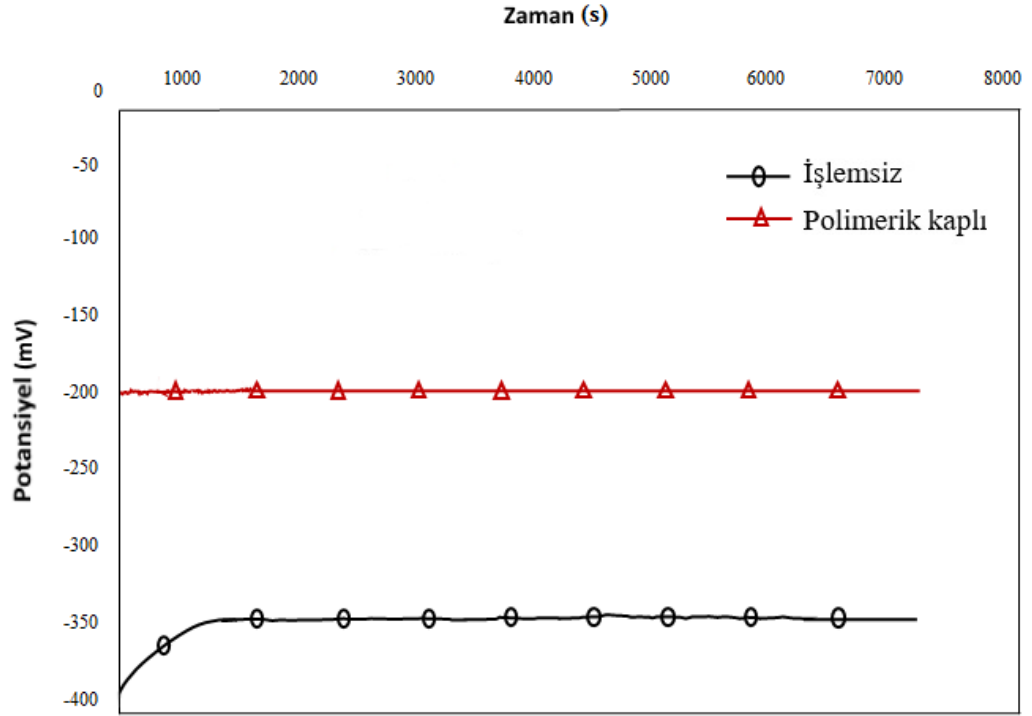
4.2. Elektrokimyasal Analizler

4.2.1. Açık devre potansiyeli (OCP) ölçümleri

Serbest korozyon potansiyeli olarak da adlandırılan açık devre potansiyeli (OCP), aralarında sıfır akım akışı bulunan belirli bir elektrolitte iki iletken arasındaki elektriksel potansiyel farkıdır (Aramaki *et al.* 1995).

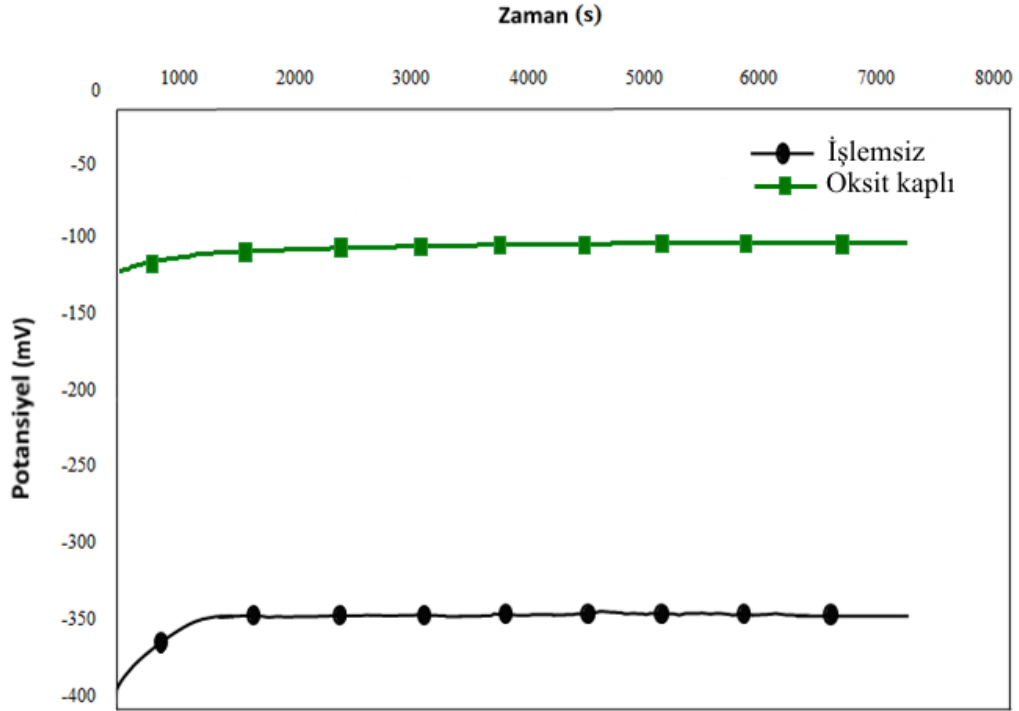
Sistemin ne zaman sabit bir hâle geldiğini, pasif ve aktif davranış gibi farklı durumlar arasındaki geçişlerin ne zaman olacağını belirlemek için OCP analizi önemlidir. Numunelerin denge potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla SBF (yapay vücut sıvısı) içerisindeki 7200 saniye boyunca açık devre şartlarında tutularak, işlemsiz ve UV ile kaplanmış CP-Ti numunelerinin OCP eğrileri Şekil 4.16'de görülmektedir.

Açık devre potansiyeli (OCP) değerlerinin daha pozitif olması malzemenin korozyona karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir. Süperhidrofobik ve süperoleofobik özellikteki polimerik kaplı numuneden elde edilen OCP eğrisinin işlemsiz numuneye göre daha soy bir karaktere sahip olduğu grafikte gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, malzemenin korozyon direncinin belirlenmesinde sadece açık devre potansiyelinin kullanılması yeterli değildir, ayrıca Tafel eğrileri de incelenmelidir (Ghosh *et al.* 2006).



Şekil 4.16. İşlemsiz ve polimerik CP-Ti malzemesinin OCP eğrisi

CP-Ti malzemesinin işlemsiz ve oksitlenmiş numunelerine ait açık devre potansiyeli ölçümleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Başlangıçta oksit kaplı numunenin açık devre potansiyel değeri -126 mV iken, 7200 saniye sonunda SBF içerisinde açık devre potansiyeli -118.5 mV değerine ulaşmıştır. İşlemsiz numunede ise açık devre potansiyel değerleri başlangıçta - 385 mV iken bu değer 2 saat sonunda -345 mV değerindedir. Oksit kaplı numunenin OCP eğrisi stabil halde ilerlemesi numune yüzeyindeki filmin pasif davranış sergilediğini göstermektedir. Açık devre potansiyeli ölçümleri genel olarak bakılacak olursa, hem polimerik kaplı CP-Ti hem de oksit kaplı CP-Ti numuneleri kararlılığa hızlı bir şekilde ulaşmıştır. En soy numune sol jel yöntemiyle kaplanmış titanyumdioksit filminden elde edilmiştir.



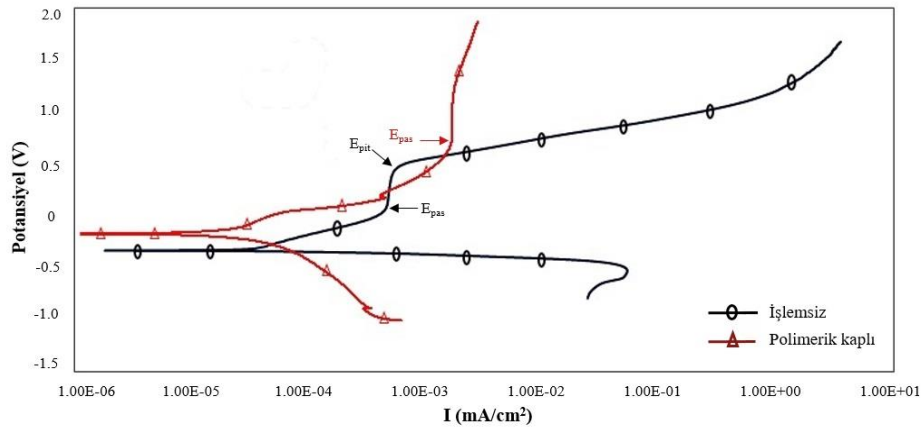
Şekil 4.17. İşlemsiz ve TiO₂ kaplı CP-Ti malzemesinin OCP eğrisi

4.2.2. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri

Potansiyodinamik polarizasyon elektrot potansiyelinin sürekli olarak tarandığı ve ilgili akım yoğunluğunun kaydedildiği bir elektrokimyasal tekniktir. Bu yöntemde korozyon hızı, Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile değerlendirilir (Aramaki *et al.* 1995). Potansiyodinamik polarizasyon ölçümleri, işlemsiz ve polimerik film ile kaplı titanyum numunelerinin aktif-pasif davranışların karşılaştırıldığı grafik Şekil 4.18'de görülmektedir. Korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akımı (I_{corr}), korozyon direnci (R_p), anodik akım ($I_{\text{corr,a}}$) ve katodik akım ($I_{\text{corr,c}}$) değerleri gibi korozyon parametreleri Çizelge 4.8'da verilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon deneyleri 1 (mV/sn) tarama hızında, açık devre potansiyeline karşı, potansiyel tarama aralığı -1 (V) ile 2 (V) arasında gerçekleşmiştir. Şekil 4.18'den anodik ve katodik sabitler (β_a ve β_c), eğrilerin polarizasyon direnci (R_p) ise Stern-Geary denklemi (Denklem 4.2) kullanılarak belirlenmiştir.

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_c}{2.3 \times I_{corr}(\beta_a + \beta_c)} \quad (4.2)$$

Polimerik kaplamadan sonra işlemsiz numuneye göre, polimerik kaplı numunenin korozyon potansiyeli pozitif olarak değişmiş ve eğrinin anodik kısmı daha düşük akım yoğunluğuna gelmiştir. Çizelge 4.8 incelendiğinde, SBF elektrolitinde uygulanan korozyon sonrası polimerik kaplı numunenin korozyon akım yoğunluğu, işlemsiz numuneye göre düşmüştür. İşlemsiz CP-Ti'un korozyon potansiyel (E_{corr}) değeri -335 mV/Ag/AgCl, korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri 1.43×10^{-4} mA/cm²'dir. Polimerik kaplı CP-Ti'un korozyon akımı değeri ise 1.05×10^{-5} mA/cm²'dir. Metal yüzey üzerindeki polimer kaplamaları bariyer etkisini gösterir, böylece metale anodik bir koruma sağlar (Sangaj and Malshe 2004). Polimerik kaplı numune, işlemsiz numuneye göre daha düşük akım değerlerine sahiptir. Bu sonuç, süperhidrofobik polimerik kaplama için, işlemsiz CP-Ti'dan daha iyi bir korozyon direncine sahip olduğunu gösterir. $I_{corr,a}$ ve $I_{corr,c}$ değerleri, potansiyodinamik polarizasyon eğrisi ile anodik ve katodik kollarının ekstrapolasyonu ile bulunmuştur. Numunenin kaplanmasından sonra, $I_{corr,a}$ ve $I_{corr,c}$ değerleri işlemsiz titanyumdan daha düşüktür. Yüzey tabakasında, filmin stabilitesi ve pasifleştirilmesi oranı Şekil 4.18'de açıkça görülmektedir. E_{pit} ve E_{pass} değerleri potansiyodinamik polarizasyon eğrisinden elde edilmiş ve sırasıyla polimerik kaplı numune için 682 mV iken işlemsiz numunede 75.3 mV değerindedir. İşlemsiz titanyumun E_{pit} değeri 434.2 mV olarak bulunmuştur.

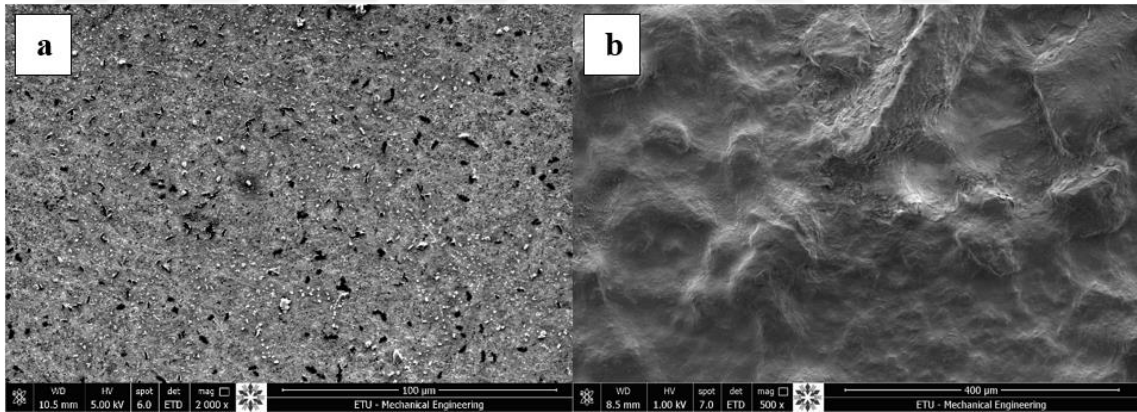


Şekil 4.18. İşlemsiz ve süperamfifobik polimerik kaplı CP-Ti malzemesinin potansiyodinamik polarizasyon eğrisi

Çizelge 4.8. İşlemsiz ve UV ışını ile sertleştirilerek kaplanmış CP-Ti numunesinin korozyon test sonuçları

Malzeme	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	$I_{corr,a}$	$I_{corr,c}$	E_{pit} (mV)	E_{pass} (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	R_p (k Ω cm ²)	Kozoryon Miktarı (mm/yıl)
İşlemsiz	-335	1.43 e-4	1.68e-4	0.62e-4	434.2	75.3	328.6	29.7	84.59	0.254
Polimerik kaplı	-180	1.05 e-5	1.28e-5	0.82e-4	-	682	452.3	232.1	6351.47	0.0033

Şekil 4.19’da korozyona uğramış işlemsiz ve süperamfifobik polimerik kaplı CP-Ti numunelerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. İşlemsiz CP-Ti numune yüzeyinde oluşan korozyon hasarının çukurcuk tipi olduğu görülmektedir. UV ile sertleştirilmiş polimerik filmin korozyon sonrası işlemsiz numuneye göre çukurcukların kaybolarak, korozyonun lokal olarak gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.19b). Bunun ise, elde edilen yüzeyin korozyon dayanımı yüksek olmasına karşın, kaplama kalınlığının yeterince kalın olmamasından ileri geldiği düşünülmektedir.



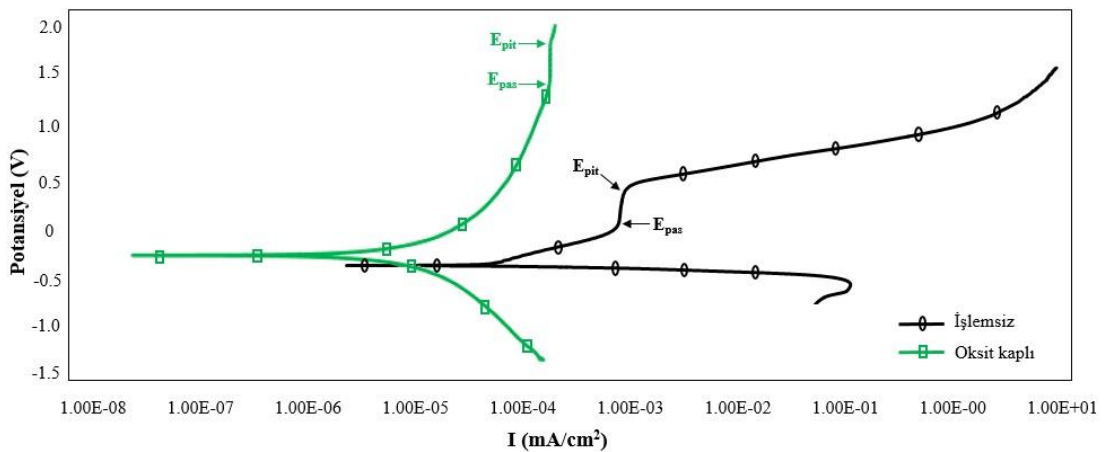
Şekil 4.19. Korozyon sonrası SEM görüntüleri

a) İşlemsiz CP-Ti, b) Süperamfifobik polimerik kaplı CP-Ti malzemesi

İşlemsiz ve TiO₂ kaplı numunelerin korozyona karşı koruma özelliklerinin incelendiği potansiyodinamik polarizasyon analizi sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.20’de verilmiştir. Korozyon potansiyeli (E_{corr}), korozyon akımı (I_{corr}), korozyon direnci (R_p), anodik akım ($I_{corr,a}$) ve katodik akım ($I_{corr,c}$) değerleri gibi korozyon parametreleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Numunelerin polarizasyon direnci (R_p) Stern-Geary

denkleminde (Denklem 4.2) istenilen ve analiz sonucunda grafikten elde edilen anodik ve katodik sabitler (β_a ve β_c) kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.9’da sonuçlar verilmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrisinin (Şekil 4.20) anodik bölgesinde işlemsiz titanyum numunesine göre titanyumdioksit ile kaplanmış numune için korozyon akım yoğunluğunda (I_{corr}) azalış ($1.03e-5 \text{ mA/cm}^2$), korozyon potansiyelinde (E_{corr}) ise artış (-120 mV/Ag/AgCl) gözlemlenmiştir.

TiO₂ kaplama sonrası işlemsiz CP-Ti numunesinde görülen erken anodik çözünme işlemini yüzeydeki pasif tabaka ile açıkça geciktirdiği ve korozyon direncini arttırdığı açıkça görülmektedir. İşlemsiz numunede E_{pass} değeri 75.3 mV iken, sol jel ile kaplama sonrası bu değer 1441 mV olarak bulunmuştur. CP-Ti malzemesi üzerindeki oksit filmin varlığı kırılma potansiyelini (E_{pit}) 434.2 mV’dan 1878 mV’a kaydırmıştır. Pasifleştirme aralığı ve kırılma potansiyeli bakımından oksit kaplı numunenin korozyon direnci, işlemsize göre oldukça iyidir. Oksit kaplı numunenin pasif bölgesi yaklaşık 1440 mV değerlerinde oksit filmin doğasındaki değişim ile pasif tabaka oluşturup ve bu tabaka 1878 mV değerinde bozulmaya başlamıştır. Sol jel kaplama sonrası süperhidrofobik kaplama ile elde edilen filmin düşük serbest yüzey enerji değerlerine bağlı olarak, yüzeyin korozyon akımına karşı gösterdiği direnç oldukça artmıştır.

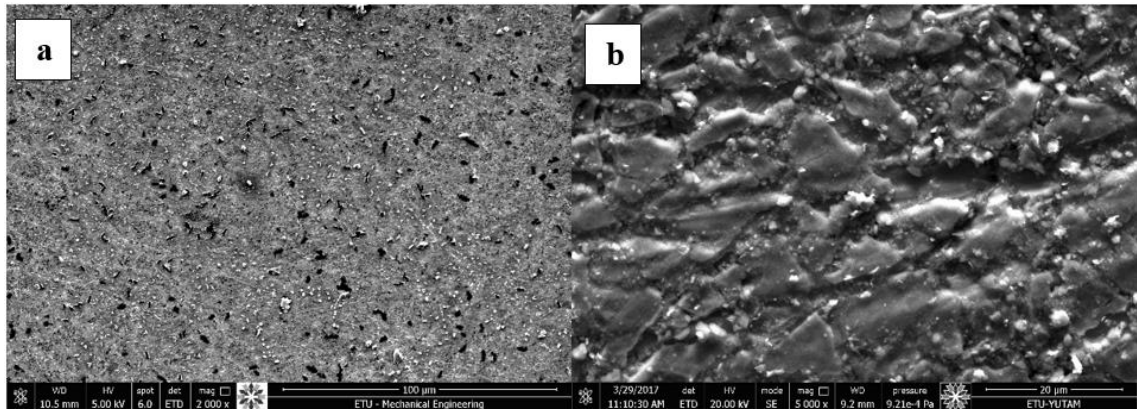


Şekil 4.20. İşlemsiz ve TiO₂ kaplı CP-Ti malzemesinin Potansiyodinamik polarizasyon eğrisi

Çizelge 4.9. İşlemsiz ve süperamfifobik TiO₂ kaplı CP-Ti numunesinin korozyon test sonuçları

Malzeme	E _{corr} (mV)	I _{corr} (mA/cm ²)	I _{corr,a}	I _{corr,c}	E _{pit} (mV)	E _{pass} (mV)	β _a (mV/dec)	β _c (mV/dec)	R _p (kΩ cm ²)	Kozoryon Miktarı (mm/yıl)
İşlemsiz	-335	1.43 e-4	1.68e-4	0.62e-4	434.2	75.3	328.6	29.7	84.59	0.254
Oksit kaplı	-120	1.03 e-5	-	-	1878	1441	443.3	244	6646.08	0.0012

Yüzey morfolojilerinin korozyon direnci üzerinde büyük bir etkisi olduğu bilinmektedir ve özellikle daha pürüzsüz bir yüzeyin daha yüksek bir korozyon direnci sağladığı düşünülmektedir (Geng *et al.* 2015). İşlemsiz ve oksit kaplı CP-Ti numunelerinin SBF içerisinde polarizasyon testi sonrasında alınan yüzey görüntüleri Şekil 4.21’de verilmiştir. Sol jel kaplama sonrası elde edilen filmin korozyon sonrası elde edilen eğriden 1441 mV’dan sonra oluşan pasif tabakadan sonra çok az pitting oluşumu görülmektedir. Korozyon sonrasında hem işlemsiz numune yüzeyinde hem de sol jel kaplama sonrası elde edilen filmin yüzeyinde pitting korozyonu olduğu gözlenmiştir. Fakat oksit kaplı numunelerde pitting oluşumunun daha az olduğu belirlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon analizi sonrası alınan sonuçlar ve görüntülerden oksit kaplı yüzeyin korozyon dayanımının çok iyi olduğu ve çok az miktarda pitting korozyonuna uğradığı sonucuna varılmaktadır.

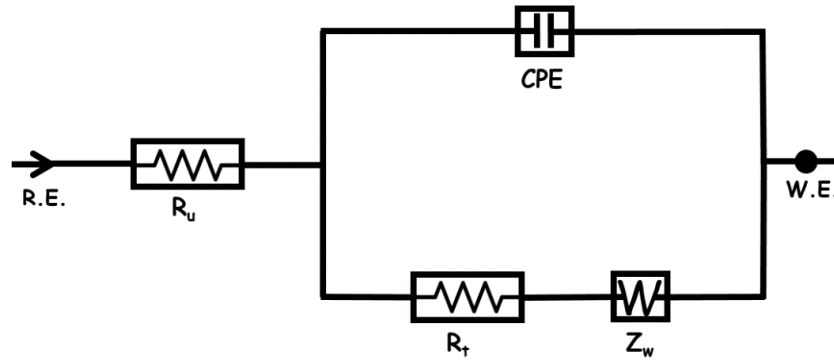


Şekil 4.21. Korozyon sonrası SEM görüntüleri

a) İşlemsiz CP-Ti, b) Süperamfifobik polimerik kaplı CP-Ti malzemesi

4.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) analizleri

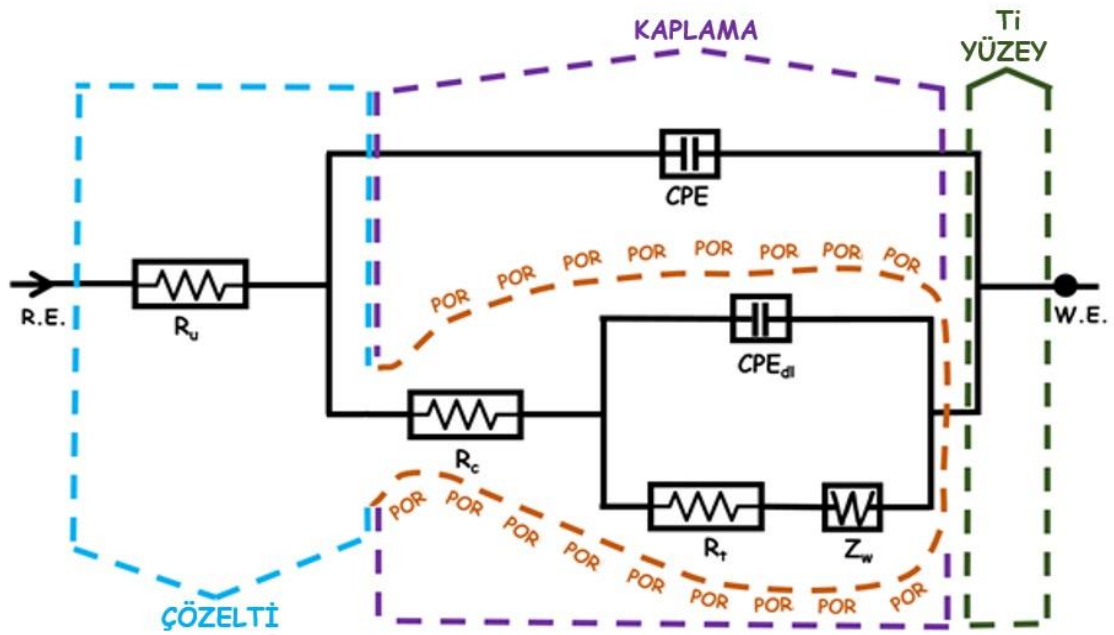
Bu çalışmada, eşdeğer elektrik devre empedansı elektrokimyasal empedans spektroskopisi yoluyla elde edilmiştir (EIS). İşlemsiz CP-Ti numunesinin empedans verileri Şekil 4.22’de verilen Randle devresinden elde edilmiştir. Devre çözelti (elektrolit) direnci, sabit kapasitans elemanı ve Warburg difüzyonel empedansından oluşmaktadır. Çalışma ve referans elektrotu arasında yer alan çözelti (elektrolit) direnci, elektrokimyasal hücrenin empedansına ait dirençtir. Bu direnç; iyon konsantrasyonuna, iyonların türüne, sıcaklığa ve yüzeyin geometrisine bağlıdır. Faradik yük transfer direnci, elektrokimyasal sistemdeki çok küçük akım yoğunluğunun değişimini açıklar ve korozyon akımı ile ters orantılıdır. Warburg difüzyonel empedansının varlığı, Nyquist grafiğinde difüzyon kuyruğu olarak adlandırılan kısım ile tespit edilir ve taşınan yük kütlesini taklit eden elemandır. Sabit kapasitans elemanı oksit elektrolit arayüzünde ve oksit fazının altında mikroskopik homojen olmayan varlıkların bir sonucu olarak CPE kullanımı gereklidir (Amirudin and Thieny 1995).



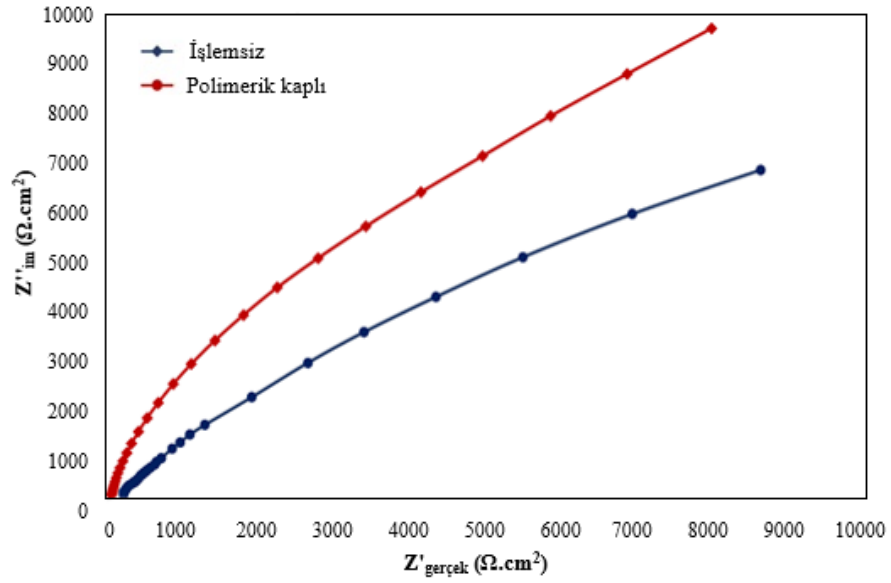
Şekil 4.22. İşlemsiz numuneye ait Randle devresi

Numunelerin insan vücuduyla olan biyolojik etkileşimini simüle eden koşullar altında elektrokimyasal gelişimi analiz edilmiştir. Bu amaçla, 37 ° C’de SBF’de işlemsiz CP-Ti ve kaplanmış CP-Ti numunelerin EIS ölçümleri alınmıştır. İşlemsiz CP-Ti ve polimerik kaplı CP-Ti numunesinin Nyquist eğrisi Şekil 4.24’de gösterilmiştir. Bu eğri başlangıçta yarım daire şeklinde bir yaya benzer (tek zaman sabitli proses) ve ardından eğrinin doğrusal bir hal aldığı gözlemlenmiştir. Yaylar büyüdükçe korozyon direnci

iyileşmektedir. Bu nedenle, kaplı numunenin korozyon direnci daha yüksektir (Waters *et al.* 2005). Polimerik kaplı numuneye ait devre Şekil 4.23’de gösterilmiştir. Alınan ölçümlere göre uydurulan devreden elde edilen R_u , R_c , CPE , CPE_{dl} , R_t ve Z_w değerleri Çizelge 4.10’da verilmiştir. Devrede kaplama kapasitansı, çevreden metal yüzeyini korur. Por direnci kaplamanın etkisini belirler. Porlar oluşmaya başladığında, direnç değeri değişir (Mansfeld 1994).

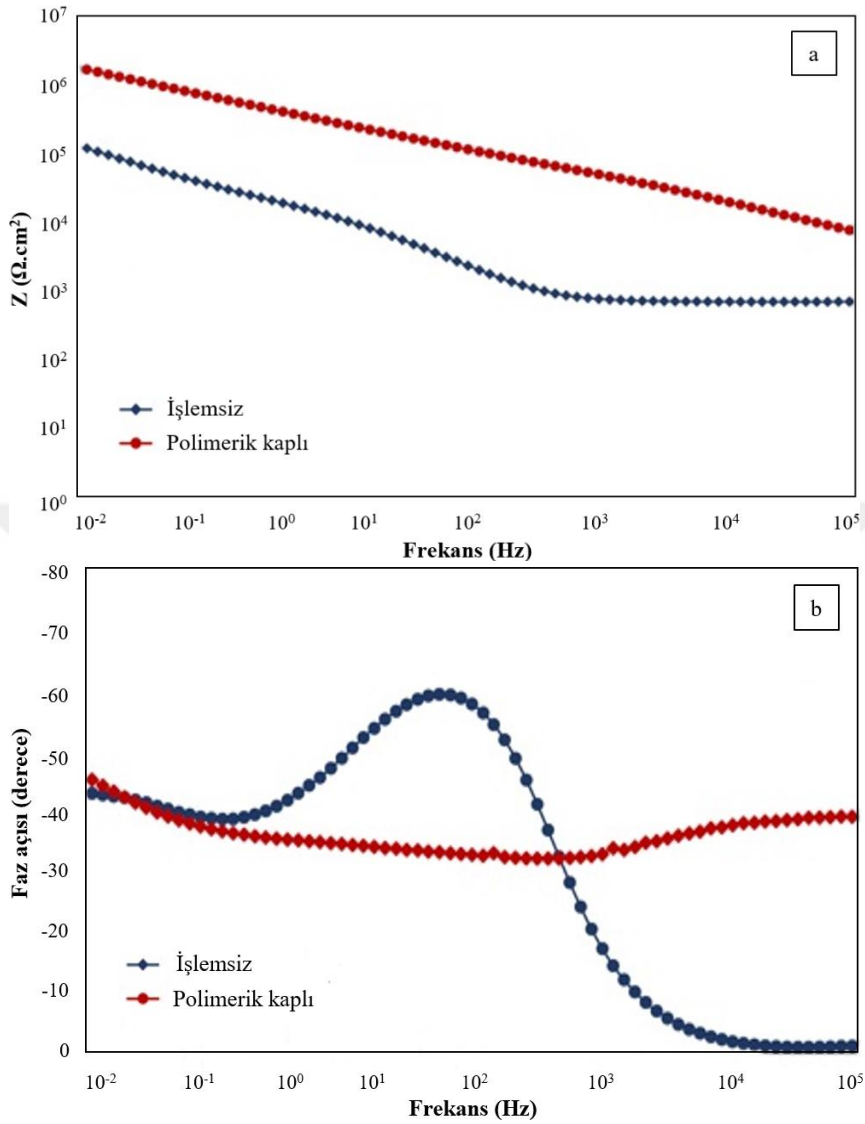


Şekil 4.23. Süperamfifobik polimerik kaplı numuneye ait devre



Şekil 4.24. Nyquist eğrileri (İşlemsiz ve polimerik kaplama)

Bode eğrileri Şekil 4.25’de gösterilmiştir. 10^{-2} - 10^5 Hz aralığında, işlemsiz numuneye ait faz açısı kararsızdır. Polimerik kaplı numuneye bakıldığında bu değerler oldukça stabildir. Bu bölgede polimerik kaplı numune için en yüksek faz açısı yaklaşık -44° ’dir. Bu durum kaplı numune üzerinde koruyucu ve önleyici pasif bir tabaksının oluştuğunu gösterir (Velasco *et al.* 2014). Ayrıca, kaplı numunenin empedans değerleri işlemsiz numunenin değerlerinden daha yüksektir (Şekil 4.25). Kaplı numunedeki pasif film, yüksek empedans verilerinin elde edilmesine neden olmuştur.



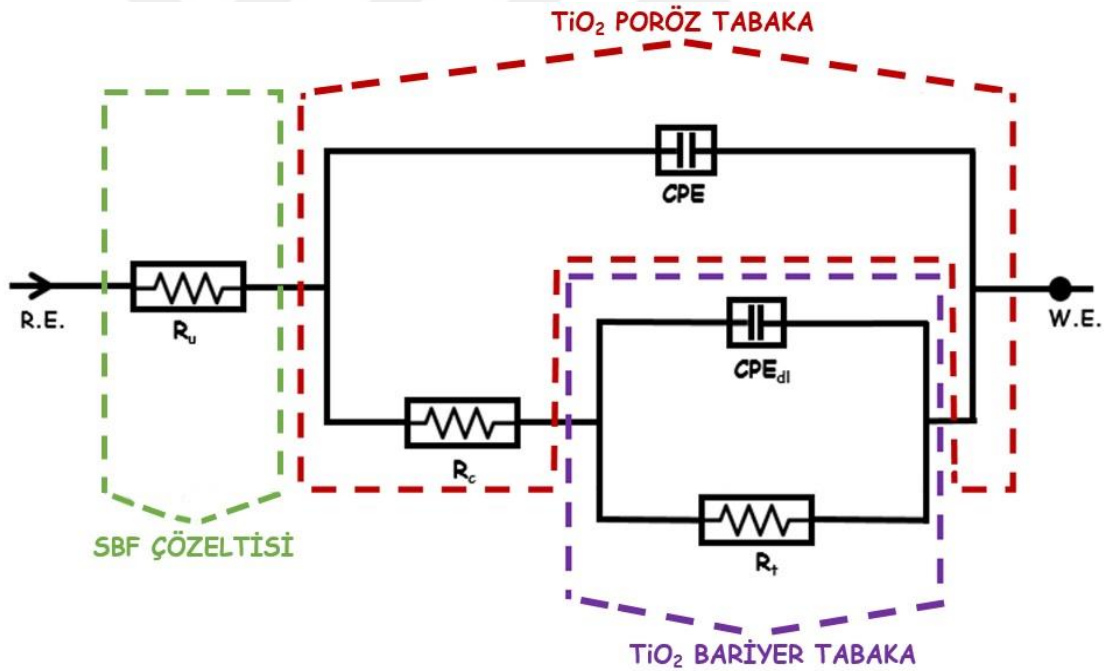
Şekil 4.25. Bode eğrileri (İşlemsiz ve polimerik kaplama)

Çizelge 4.10. SBF içerisinde işlemsiz ve polimerik kaplı CP-Ti'un EIS sonuçları

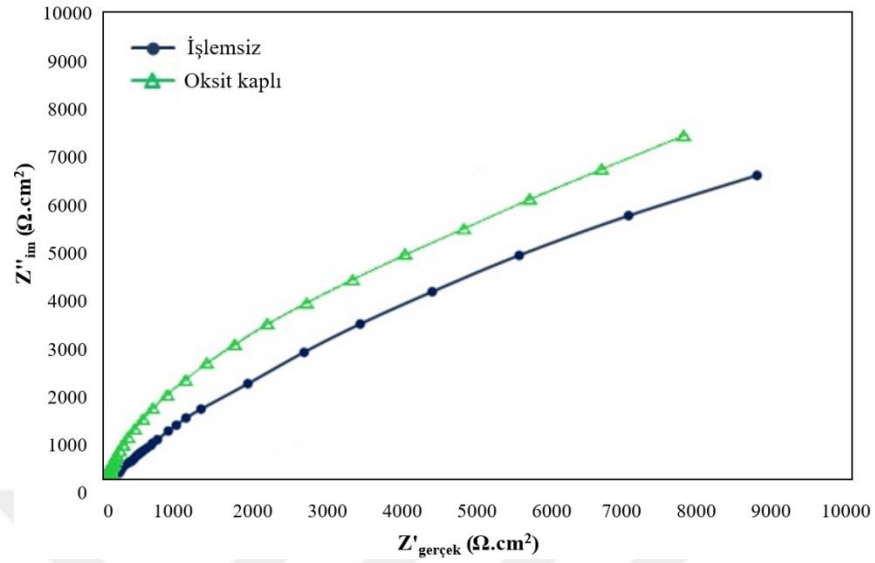
	R_u [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$]	R_c [$\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$]	CPE [$\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$]	CPE_{dl} [$\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$]	R_t [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	Z_w [$\Omega \cdot \text{s}^{0.5}$]
İşlemsiz	170.8	-	4.54×10^{-6}	-	36.59×10^2	3.095×10^{-5}
Polimerik kaplı	255	1.331×10^4	1×10^{-6}	1×10^{-6}	3.173×10^4	7.094×10^{-7}

R_u : Solüsyonun direnci; R_c : Kaplamanın por direnci; CPE: Sabit faz elemanı kapasitansı; CPE_{dl} : Elektrod çift katmanlı kapasitansı; R_t : Faradik yük transfer direnci; Z_w : Warburg difüzyonel empedans

İşlemsiz ve oksit kaplanmış numunelerin SBF çözeltisi içinde elektrokimyasal mekanizmasını araştırmak için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) deneyleri yapılmıştır. Bu malzemelerin Nyquist eğrisi Şekil 4.27’de görülmektedir. Nyquist grafiğine göre kapasitif daireler karşılaştırıldığında kaplanmış numunenin işlemsiz CP-Ti’a göre daire genişliği daha yüksektir. Korozyon karakteristiğinin önemli bir parametresi olan korozyon direnci (yük transfer direnci) kapasitif daire çapından elde edilir. Kapasitif daire çapı arttıkça, korozyon direnci artacaktır (Sunada *et al.* 2016). Elde edilen kapasitif daire tek yarı-daire şeklinde hem işlemsiz CP-Ti hem de oksit kaplı CP-Ti numunesinden elde edilmiştir. Oksit kaplı CP-Ti malzemesinin eşdeğer devresi Şekil 4.26’da gösterilmiştir. Devreden elde edilen R_u , R_c , CPE, CPE_{dl} ve R_t değerleri Çizelge 4.11’de verilmiştir.

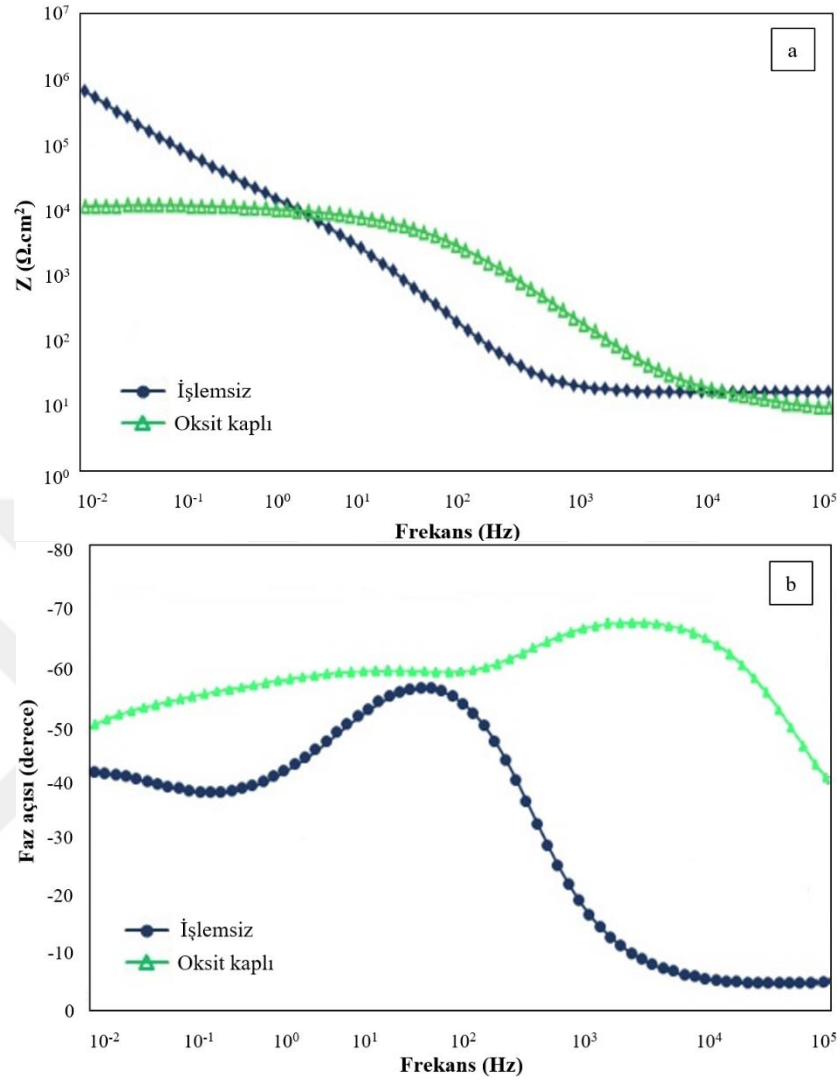


Şekil 4.26. SBF çözeltisinde süperamfifobik TiO₂ kaplı CP-Ti malzemesine ait EIS analizlerinde kullanılan devre



Şekil 4.27. Nyquist eğrileri (İşlemsiz ve TiO₂ kaplı CP-Ti)

Şekil 4.28’de işlemsiz ve oksit kaplanmış numunelerin Bode eğrileri verilmiştir. İşlemsiz numune için korozyonunun tek kapasitansı ve yük transfer direncine dayanarak, bu malzeme tek zaman sabiti sergilemektedir. Bu bölgede işlemsiz numunede en yüksek faz açısı yaklaşık -65° ’dir. Ayrıca oksit kaplı numunenin çift zaman sabitine sahiptir ve en yüksek faz açısı değeri -80° ’dir. Bode açısı grafiği tek zamanlı faz açısı olduğunda devrede R_u ’nun değeri yanında tek direnç kullanılırken, iki zamanlı faz açısında devrede 2 farklı direnç kullanılmıştır. Sonuçlara göre, 37°C ’de SBF’ye daldırıldıktan sonra polimerik kaplı numune yüzeyindeki film ile elektrolit arasındaki yük transfer direnci (R_t) değerlerini karşılaştırdığımızda oksit kaplı numunenin işlemsiz numuneye göre 200 kat arttığı gözlemlenmiştir (Çizelge 4.11).



Şekil 4.28. Bode eğrileri (İşlemsiz ve TiO₂ kaplı CP-Ti)

Çizelge 4.11. SBF içerisinde işlemsiz ve polimerik kaplı CP-Ti'un EIS sonuçları

	R_u [$\Omega.cm^{-2}$]	R_c [$\Omega.cm^{-2}$]	CPE [$F.cm^{-2}.s^{-n}$]	CPE_{dl} [$F.cm^{-2}.s^{-n}$]	R_t [$\Omega.cm^{-2}$]	Z_w [$\Omega.s^{0.5}$]
İşlemsiz	170.8	-	4.54×10^{-6}	-	36.59×10^2	3.095×10^{-5}
Oksit kaplı	210	2.312×10^4	0.5×10^{-6}	8×10^{-7}	7.285×10^4	-

R_u : Solüsyonun direnci; R_c : Kaplamanın por direnci; CPE: Sabit faz elemanı kapasitansı; CPE_{dl} : Elektrod çift katmanlı kapasitansı; R_t : Faradik yük transfer direnci; Z_w : Warburg difüzyonel empedans

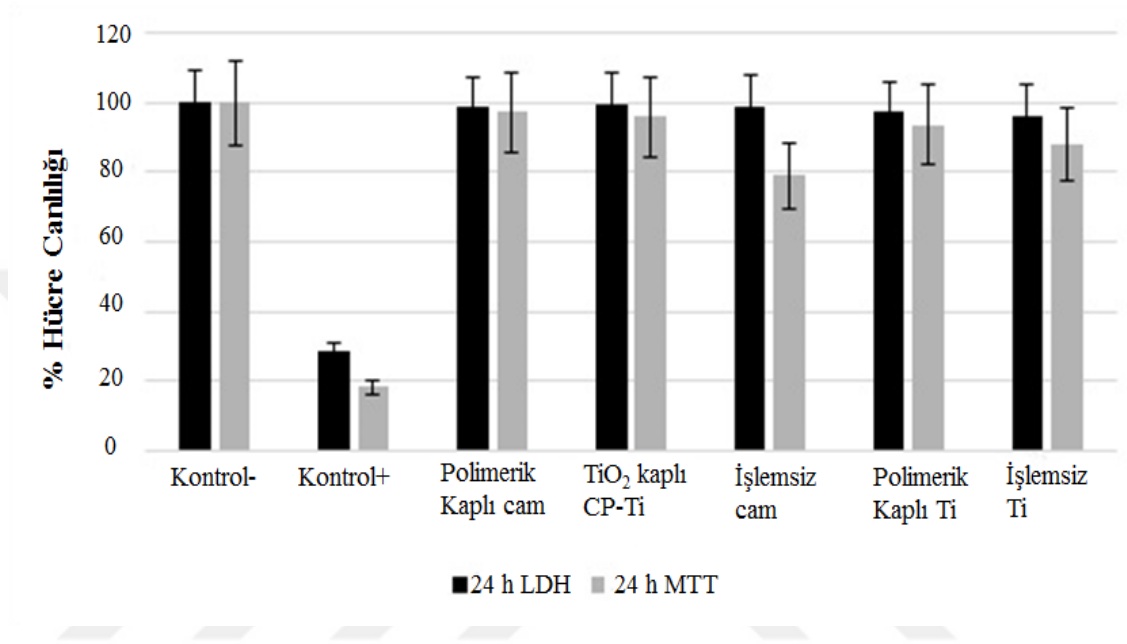
4.3. *In-vitro* Testler

4.3.1. Biyouyumluluk ve Sitotoksosite test sonuçları

Günümüzde malzemelerin biyouyumluluk düzeylerinin belirlenmesi için kullanılan metodlar, uluslararası standartlar tarafından belirlenmiştir. Bu standartlardan “Tıbbi cihazların biyolojik değerlendirilmesi” başlığını taşıyan ISO 10993-9 standardı ulusal ve uluslararası standartların birleştirilmesiyle oluşmuştur. Bu standarda göre biyouyumlu kabul edilen malzemelerin sitotoksosite düzeyi %30’un altında olması gerekmektedir. Yeni materyallerin sitotoksosite seviyelerinin değerlendirilmesinde ilk olarak *in vitro* testler kullanılmaktadır. Sitotoksik araştırmalar MTT ve LDH testleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular kontrol+ ve kontrol- ile karşılaştırılarak % hücre canlılığı değerleri hesaplanmıştır. Kontrol+ besiyeri ortamına sitotoksik bir madde olan triton-x eklenmesi, kontrol- ise besiyeri ortamına hiçbir şey katılmadan hücre canlılığının karşılaştırılmasının yapılması için hazırlanan ortamları ifade etmektedir.

Bu çalışmada tercih edilen *in vitro* sitotoksosite analizlerinin (MTT ve LDH salınımı testleri) sonucunda test edilen tüm malzemelerin sitotoksosite seviyelerinin %30’un altında olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan malzemeler biyouyumluluk düzeylerine göre, Kontrol-, kontrol+, polimerik kaplı metal, polimerik kaplı cam ve TiO₂ kaplı metal ile işlemsiz cam ve işlemsiz metal ile 24 saat süre ile muamele edilen fare fibroblast hücrelerinde canlılık değerleri MTT testine göre sırasıyla %100, 18.3, 97.2, 79.2, 96.1, 93.7, 88.2 olarak, LDH testine göre ise sırasıyla %100, 28.4, 98.7, 98.9, 99.6, 97.5 ve 96.5 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.29). Polimerik kaplı cam numuneler, işlemsiz cam numune ile karşılaştırıldığında, LDH yöntemi ile yapılan testlerde hücre canlılıklarında artış görülmüştür. 24 saat için; işlemsiz cam için hücre canlılığı %97.5 iken, polimerik kaplı camda %98.9 olmuştur. 24 saat’te işlemsiz camda hücre canlılığı %93.7 iken polimerik kaplı camda %79.2’ye düşmüştür. Buna rağmen sitotoksosite düzeyi %20 civarında olup biyouyumluluk sınırları içinde değerlendirilmektedir. Aynı şekilde MTT yönteminde LDH yöntemine göre gözlenen

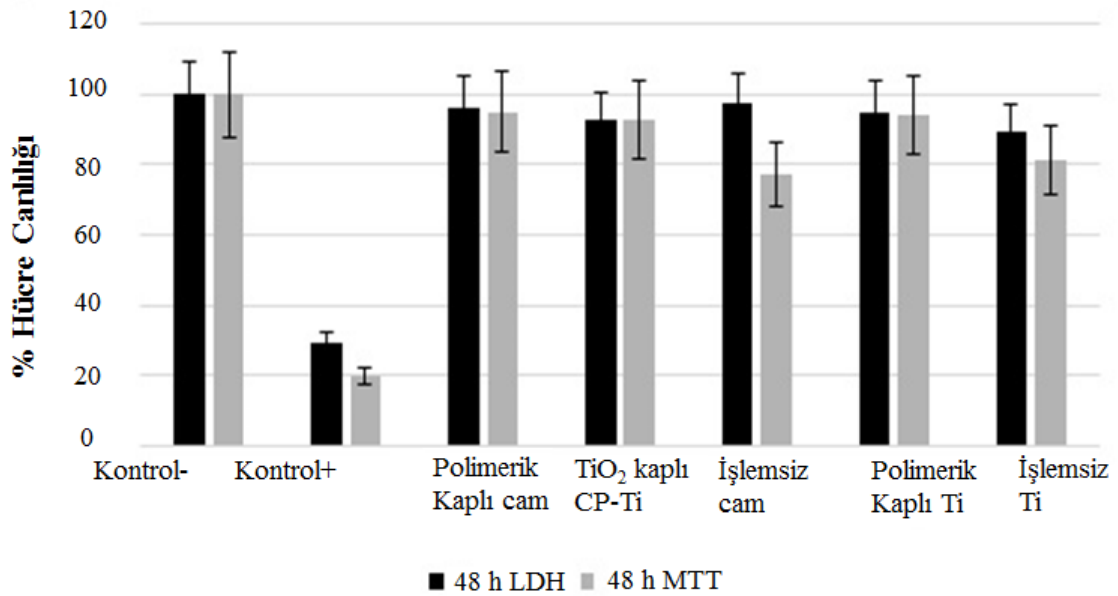
düşüş yine biyoyumluluk sınırları içinde olduğundan bu fark çok da fazla bir önem arz etmemektedir. Bu sebeple işlemsiz cam ve polimerik kaplı cam numunelerin hepsinin biyoyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.29. 24 saat inkübasyon sonunda 3T3 fibroblast hücrelerinde gözlenen % canlılık düzeyleri

Kontrol-, kontrol+, polimerik kaplı metal, polimerik kaplı cam, TiO₂ kaplı metal, işlemsiz cam ve işlemsiz metal ile 48 saat süre ile muamele edilen fare fibroblast hücrelerinde canlılık değerleri MTT testine göre sırasıyla %100, 20.1, 95.1, 77.1, 92.7, 94.1, 81.2 olarak, LDH testine göre ise sırasıyla %100, 29.6, 96.5, 97.3, 92.5, 95.1 ve 89.2 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.30). 48 saat süreyle muamele edilen, işlemsiz cam için hücre canlılığı %95.1 iken, polimerik kaplı camda %97.3 olmuştur. MTT yöntemi ile yapılan testlerde polimerik kaplı cam malzemedeki hücre canlılıklarında azalma görülmüştür. İşlemsiz camda hücre canlılığı %94.1 iken polimerik kaplı camda %77.1'e düşmüştür. Buna rağmen sitotoksikite düzeyi %20 civarında olup biyoyumluluk sınırları içinde değerlendirilmektedir. UV ışınlarıyla sertleştirme yöntemiyle kaplanmış polimerik kaplı metal ve sol-gel yöntemi ile kaplanmış TiO₂ kaplı metal, işlemsiz metal ile karşılaştırıldığında, hem LDH hem de MTT yöntemleri ile yapılan testlerde hücre canlılıklarında artış görülmüştür. 24 saat için LDH yönteminde; işlemsiz metal için

hücre canlılığı %96.5 iken, polimerik kaplı metal %98.7, TiO_2 kaplı metal de ise %99.6 olmuştur. 48 saat için ise; işlemsiz metal için hücre canlılığı %89.2 iken, polimerik kaplı metalde %96.5 ve TiO_2 kaplı metalde %92.5 olmuştur. MTT yönteminde ise; işlemsiz metal için hücre canlılığı %88.2 iken, polimerik kaplı metalde %97.2, TiO_2 kaplı metalde ise %96.1 olmuştur. 48 saat için ise; işlemsiz metal için hücre canlılığı %81.2 iken, polimerik kaplı metalde %95.1 ve TiO_2 kaplı metalde %92.7 olmuştur. Elde edilen sonuçlardan görüldüğü üzere her iki yöntem de birbirini desteklemekte ve numuneler sitotoksosite sınırının altında kalmaktadır. Bu sonuçlara göre elde edilen numunelerin biyoyumlu olduğu söylenebilmektedir. Her iki yöntem de göz önüne alındığında 24 saat sonra en iyi biyoyumluluğa sahip malzemenin TiO_2 kaplı metal numune olduğu, ardından polimerik kaplı metal malzeme ve son olarak da polimerik kaplı cam malzeme olduğu sonuçlardan söylenebilir. Ancak 48 saat'in sonunda bir değerlendirme yapılacak olursa en iyi biyoyumluluğa sahip malzemenin polimerik kaplı metal malzeme, ardından polimerik kaplı cam malzeme olduğu ve son olarak da TiO_2 kaplı metal numune olduğu sonuçlardan söylenebilir.



Şekil 4.30. 48 saat inkübasyon sonunda 3T3 fibroblast hücrelerinin % canlılık düzeyleri

4.4. In-vivo Testler

4.4.1. Makroskopik bulgu

Post operatif dönemde deneklerde günlük olarak yapılan klinik muayenede yara bölgesinde herhangi bir komplikasyon gelişmediği görüldü. Ötenazi tarihinde implant bölgesinde yoğun apse işlemsiz cam grubunda görüldü. Polimerik kaplama sonrası cam grubunda orta düzey apse görülmektedir. Ayrıca işlemsiz Ti grubunda orta düzeyde apse oluştuğu gözlemlenmiştir. TiO₂-kaplı Ti grubunda apse gözlemlenmemiştir.

4.4.2. Histopatolojik İncelemeler

İşlemsiz cam, İşlemsiz Ti, Polimerik kaplı Ti, Polimerik kaplı cam ve TiO₂-kaplı Ti numunelerine ait nötrofil lökosit, fibroblast aktivitesi ve fibröz kapsül oluşumu Çizelge 4.12’de verilmiştir. Gruplar arası istatistiksel olarak fark tespit edilmiştir (p <0.05).

Çizelge 4.12. Histopatolojik incelemeler sonucu oluşturulan sonuçlar

	İşlemsiz Cam		İşlemsiz Ti		Polimerik kaplı Ti		Polimerik kaplı cam		TiO ₂ - kaplı Ti	
Nötrofil lökosit	Örnek No *		Örnek No **		Örnek No **		Örnek No **		Örnek No ***	
	1. Şiddetli (3)		1. Orta (2)		1. Orta (2)		1. Orta (2)		1. Hafif (1)	
	2. Şiddetli (3)		2. Şiddetli (3)		2. Orta (2)		2. Orta (2)		2. Hafif (1)	
	3. Şiddetli (3)		3. Orta (2)		3. Orta (2)		3. Orta (2)		3. Orta (2)	
	4. Şiddetli (3)		4. Orta (2)		4. Orta (2)		4. Orta (2)		4. Orta (2)	
	5. Şiddetli (3)		5. Şiddetli (3)		5. Orta (2)		5. Orta (2)		5. Hafif (1)	
	6. Şiddetli (3)		6. Şiddetli (3)		6. Orta (2)		6. Orta (2)		6. Hafif (1)	
Fibroblast	Örnek No *		Örnek No **		Örnek No ***		Örnek No ***		Örnek No *	
	1. Yok (0)		1. Şiddetli (3)		1. Orta (2)		1. Orta (2)		1. Hafif (1)	
	2. Hafif (1)		2. Şiddetli (3)		2. Orta (2)		2. Orta (2)		2. Hafif (1)	
	3. Yok (0)		3. Şiddetli (3)		3. Orta (2)		3. Şiddetli (3)		3. Hafif (1)	
	4. Hafif (1)		4. Orta (2)		4. Orta (2)		4. Orta (2)		4. Hafif (1)	
	5. Hafif (1)		5. Şiddetli (3)		5. Orta (2)		5. Orta (2)		5. Hafif (1)	
	6. Hafif (1)		6. Şiddetli (3)		6. Orta (2)		6. Orta (2)		6. Hafif (1)	
Fibröz kapsül oluşumu	Örnek No *		Örnek No **		Örnek No ***		ÖrnekNo ***		ÖrnekNo ****	
	1. Yok (0)		1. Yok (0)		1. Orta (2)		1. Orta (2)		1. Şiddetli (3)	
	2. Yok (0)		2. Hafif (1)		2. Orta (2)		2. Orta (2)		2. Şiddetli (3)	
	3. Yok (0)		3. Hafif (1)		3. Orta (2)		3. Orta (2)		3. Şiddetli (3)	
	4. Yok (0)		4. Hafif (1)		4. Orta (2)		4. Orta (2)		4. Orta (2)	
	5. Yok (0)		5. Hafif (1)		5. Orta (2)		5. Orta (2)		5. Şiddetli (3)	
	6. Yok (0)		6. Hafif (1)		6. Orta (2)		6. Orta (2)		6. Şiddetli (3)	

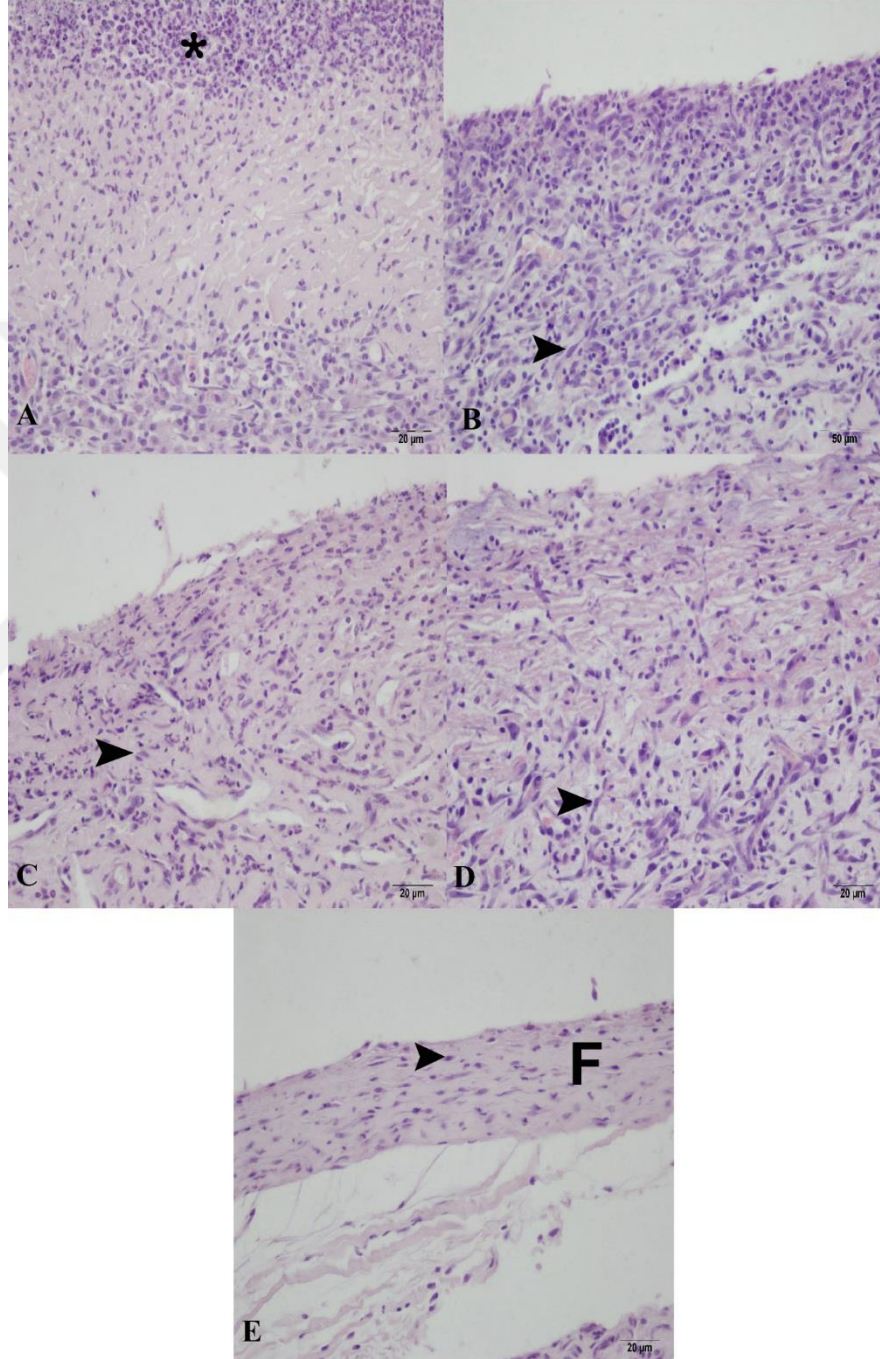
*, **, ***, **** gruplar arası farklılığı göstermektedir (p <0.05)

Nötrofil lökosit varlığının en şiddetli olarak işlemsiz cam uygulanan grupta olduğu, en hafif olarak ise TiO₂-kaplı Ti grubunda olduğu belirlenmiştir. İşlemsiz cam uygulanan gruptaki örneklerin tamamında şiddetli düzeyde nötrofil lökosit infiltrasyonu tespit edilmiştir. İşlemsiz Ti grubunda ise 6 örneğin 3'ünde şiddetli nötrofil lökosit infiltrasyonu görülürken, Polimerik kaplı Ti ve Polimerik kaplı cam gruplarındaki örneklerin tamamında orta düzeyde nötrofil lökosit infiltrasyonu görülmüştür. TiO₂-kaplı Ti grubunda ise 6 örneğin 2 sinde orta, 4 ünde hafif düzeyde nötrofil lökosit infiltrasyonu belirlenmiştir (Şekil 4.31). İşlemsiz cam uygulanan grup ve TiO₂- kaplı Ti grubunun ile diğer gruplardan farklı olduğu tespit edilmiştir. İşlemsiz Ti, Polimerik kaplı Ti ve Polimerik kaplı cam grupları arasında ise istatistiksel olarak anlamlı fark tespit edilememiştir ($p < 0.05$).

Fibroblast aktivitesinin en şiddetli olarak işlemsiz Ti uygulanan grupta bulunduğu, en hafif olarak ise TiO₂-kaplı Ti grubunda olduğu belirlendi. İşlemsiz cam uygulanan gruptaki örneklerin 4'ünde hafif düzeyde fibroblast aktivitesi görülürken 2'sinde belirlenememiştir. İşlemsiz Ti grubundaki 4 örnekte şiddetli düzeyde, 1 örnekte ise orta düzeyde fibroblast aktivitesi tespit edildi. Polimerik kaplı Ti grubundaki örneklerin tamamında orta düzeyde fibroblast aktivitesi, Polimerik kaplı cam grupta 4 örnekte orta düzeyde, 1 örnekte ise şiddetli düzeyde fibroblast aktivitesi belirlenmiştir. TiO₂- kaplı Ti grubunda ise 6 örnekte hafif düzeyde fibroblast aktivitesi belirlendi (Şekil 4.31). İşlemsiz cam uygulanan grup ve TiO₂-kaplı Ti grubunun diğer gruplardan farklı olduğu, İşlemsiz Ti grubunun ise diğer tüm gruplardan farklı olduğu tespit edilmiştir. Polimerik kaplı Ti ve polimerik kaplı cam grupları arasında ise istatistiksel olarak anlamlı fark tespit edilememiştir ($p < 0.05$).

Fibröz kapsül oluşumu işlemsiz cam grubunda tespit edilemezken, İşlemsiz Ti grubunda 6 örneğin 5'inde hafif düzeyde olduğu belirlenmiştir. Polimerik kaplı Ti ve Polimerik kaplı cam gruplarındaki tüm örneklerde orta düzeyde fibröz kapsül oluştuğu görülmüştür. En fazla kapsül oluşumunun gözlemlendiği TiO₂-kaplı Ti grubunda ise 6 örneğin 5'inde şiddetli, 1'inde orta düzeyde kapsül bulunmaktaydı (Şekil 4.31). Polimerik kaplı Ti ve

polimerik kaplı cam kaplı grupları arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark tespit edilemezken, diğer gruplar arasında bir fark anlamlı fark tespit edilmiştir ($p < 0.05$).



Şekil 4.31. **A-**İşlemsiz Cam grubu. Şiddetli nötrofil lökosit infiltrasyonu (*). **B-**İşlemsiz Ti grubu. Şiddetli fibroblast varlığı (ok başı). **C-** Polimerik kaplı Ti grubu. Orta düzeyde fibroblast varlığı (ok başı). **D-**Polimerik kaplı cam grubu. Orta düzeyde fibroblast varlığı (ok başı). **E-** TiO₂- kaplı Ti grubu. Fibröz kapsül (F) ve hafif düzeyde fibroblast varlığı (ok başı). H-E

4.4.3. İmmunohistokimyasal incelemeler

İşlemsiz cam, İşlemsiz Ti, Polimerik kaplı Ti, Polimerik kaplı cam ve TiO₂-kaplı Ti numunelerine ait kollajen tip I ve kollajen tip III yoğunluğu Çizelge 4.13’de verilmiştir.

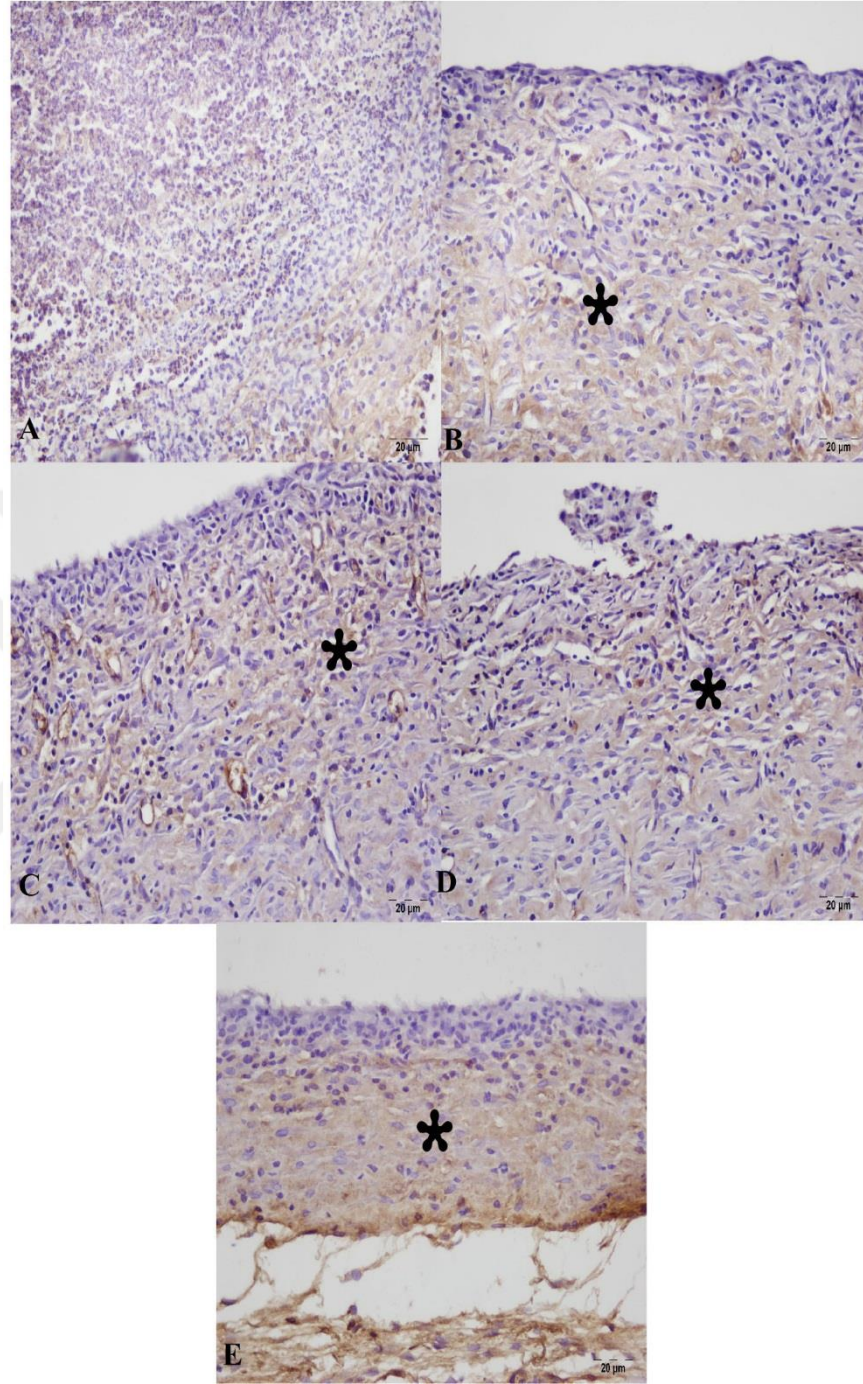
Çizelge 4.13. İmmunohistokimyasal analiz sonucu oluşturulan sonuçlar

	İşlemsiz Cam	İşlemsiz Ti	Polimerik kaplı Ti	Polimerik kaplı cam	TiO ₂ - kaplı Ti
Kollajen tip I	Örnek No *	Örnek No **	Örnek No **	Örnek No **	Örnek No ***
	1. Yok (0)	1. Hafif (1)	1. Orta (2)	1. Hafif (1)	1. Orta (2)
	2. Hafif (1)	2. Hafif (1)	2. Hafif (1)	2. Hafif (1)	2. Hafif (1)
	3. Yok (0)	3. Orta (2)	3. Hafif (1)	3. Hafif (1)	3. Orta (2)
	4. Yok (0)	4. Hafif (1)	4. Hafif (1)	4. Orta (2)	4. Orta (2)
	5. Hafif (1)	5. Hafif (1)	5. Orta (2)	5. Hafif (1)	5. Orta (2)
	6. Hafif (1)	6. Hafif (1)	6. Orta (2)	6. Hafif (1)	6. Orta (2)
Kollajen tip III	Örnek No *	Örnek No **	Örnek No **	Örnek No **	Örnek No ***
	1. Yok (0)	1. Orta (2)	1. Şiddetli (3)	1. Orta (2)	1. Şiddetli (3)
	2. Hafif (1)	2. Orta (2)	2. Orta (2)	2. Orta (2)	2. Orta (2)
	3. Yok (0)	3. Şiddetli (3)	3. Orta (2)	3. Orta (2)	3. Şiddetli (3)
	4. Hafif (1)	4. Orta (2)	4. Orta (2)	4. Şiddetli(3)	4. Şiddetli (3)
	5. Hafif (1)	5. Orta (3)	5. Şiddetli (3)	5. Orta (2)	5. Şiddetli (3)
	6. Hafif (1)	6. Orta (2)	6. Şiddetli (3)	6. Orta (2)	6. Şiddetli (3)

*, **, *** gruplar arası farklılığı göstermektedir (p <0.05)

Kollajen tip I ve kollajen tip III açısından gruplar arası istatistiksel olarak fark tespit edilmiştir (p <0.05).

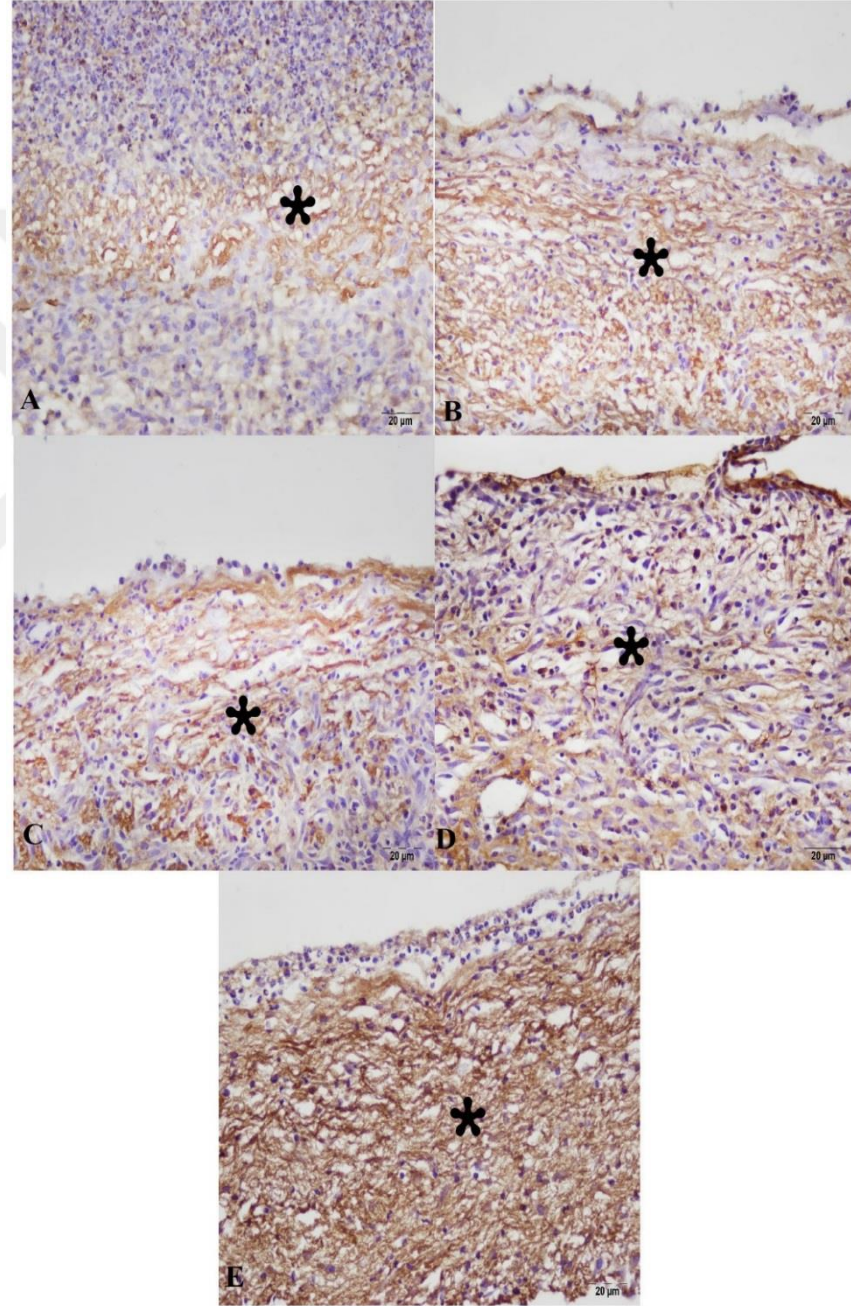
Fibröz doku içerisindeki kollajen tip I’in yoğunluğu en fazla TiO₂- kaplı Ti grubunda çıkmıştır. Bu gruptaki 6 örneğin 5’inde orta düzeyde kollajen tip I olduğu belirlenmiştir. İşlemsiz Ti, polimerik kaplı Ti, polimerik kaplı cam gruplarında hafif düzeyde kollajen tip I gözlenmiştir. İşlemsiz cam grubunda 6 örneğin 3’ünde ise hafif düzeyde kollajen tip I tespit edilirken, 3’ünde ise herhangi bir kollajen birikimi tespit edilememiştir (Şekil 4.32).



Şekil 4.32. Kollagen tip I varlığı (*). **A-**İşlemsiz Cam grubu. **B-**İşlemsiz Ti grubu. Hafif düzeyde. **C-** Polimerik kaplı Ti grubu. Hafif düzeyde. **D-**UV cam grubu. Hafif düzeyde. **E-** TiO₂- kaplı Ti grubu. Orta düzeyde. –IHC

Kollajen tip III açısından gruplar arası istatistiksel olarak fark tespit edilmiştir. Fibröz doku içerisindeki kollajen tip III'in yoğunluğu en fazla TiO₂- kaplı Ti grubundaydı. Bu gruptaki 6 örneğin 5'inde şiddetli düzeyde kollajen tip III olduğu belirlenmiştir.

İşlemsiz Ti, polimerik kaplı Ti, polimerik kaplı cam gruplarında orta düzeyde kollajen tip III gözlenmiştir. İşlemsiz cam grubunda 6 örneğin 3'ünde ise hafif düzeyde kollajen tip III tespit edilirken, geri kalanında ise herhangi bir kollajen birikimi tespit edilememiştir ($p < 0.05$) (Şekil 4.33).



Şekil 4.33. Kollajen tip III varlığı (*). **A**-İşlemsiz Cam grubu. . Hafif düzeyde. **B**-İşlemsiz Ti grubu. Orta düzeyde. **C**- Polimerik kaplı Ti grubu. Orta düzeyde. **D**-UV cam grubu. Orta düzeyde. **E**- TiO₂- kaplı Ti grubu. Şiddetli düzeyde. -IHC

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, UV ışınları yardımıyla sertleştirme, sol-jel yöntemleri kullanılarak biyomalzeme malzeme olarak kullanılan ticari saf titanyum ve borosilikat cam malzemeleri üzerinde süperhidrofobik ve süperoleofobik kaplamalar gerçekleştirilmiştir. UV ile sertleştirme yöntemi için hazırlanan kaplama çözeltisi FTIR analizi ile incelenmiştir. Üretilen ince filmlerin mikro yapı analizi, temas açıları, yüzey gerilimi, yüzey pürüzlülüğü, mikro sertlik, adezyon, elektrokimyasal ve biyouyumluluk (*in vitro*, *in vivo* ortamda) analizleri sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

5.1. Yapısal Analiz Sonuçları

UV ile sertleşebilir kaplama sonrası borosilikat cam ve CP-Ti yüzeylerde elde edilen süperhidrofobik ve süperoleofobik özelliklerin belirlenmesi için temas açısı ölçümleri alınmıştır. Elde edilen polimerik kaplı cam ve metal yüzeylerden sırasıyla 148° ve 119°'lik su temas açıları, 141° ve 125°'lik yağ temas açıları elde edilmiştir. Polimerik kaplı yüzeylerde işlemsiz numunelere göre yüzey pürüzlülük değeri artmış, yüzey gerilimi azalmış ve buna bağlı olarak sıvıların yüzeye olan adezyonu da azalmıştır. UV ile sertleştirilerek kaplama sonrası malzemelerin yüzey sertliğini arttırdığı tespit edilmiştir. SEM analizi sonrası polimerik kaplı yüzeylerde mikro olukların olduğu bu durumda süperhidrofobikliği sağladığı görülmüştür. 562-940 nm UV aralığında süperhidrofobik polimerik cam malzemesinin ortalama geçirgenliği yaklaşık olarak %95 olarak bulunmuştur.

İşlemsiz CP-Ti ve sol jel yöntemi kullanılarak kaplanan TiO₂ filminin XRD analizleri sonrasında, işlemsiz CP-Ti malzemesinde α -Ti pikleri oluşurken 450°C'de hazırlanan TiO₂ filmlerin anataz yapıda olduğu görülmüştür. 450°C'de ısıtılma işlemi görmüş TiO₂ kaplı CP-Ti numunesinin düşük yüzey enerjili 1H,1H,2H,2H-perfluorooktiltrimetoksilan'ın modifiye edilmesinden sonra yüzeyin su ile temas açısı

148° olup, yüzey üzerinde üretilen film süperhidrofobik özellik sergilemiştir. Polimerik kaplama ve sol jel kaplama sonrası en yüksek yağ temas açısı değeri titanyumdioksit kaplı CP-Ti numunesinden 159°'lik temas açısı değeri ile elde edilmiştir. Oksit kaplı yüzeylerde işlemsiz numuneye göre, daha yüksek yüzey pürüzlülüğü, daha düşük yüzey gerilimi ve düşük adezyon iş değerleri elde edilmiştir. Yapılan SEM analizi sonrası, süperamfifobik özellikteki oksit filmin oldukça poroz yapıda olduğu açıkça görülmektedir. Sol jel yöntemi ile kaplanmış titanyum yüzeyinde anataz yapıda TiO_2 filmi oluşturulmuş ve bu filmin etkisiyle yüzey sertliği işlemsiz numuneye göre yaklaşık 2.5 kat artmıştır. UV ışını ile sertleştirilerek kaplanmış polimerik film ile sol jel yöntemiyle kaplanmış titanyumdioksit filmin optik özellikleri kıyaslanacak olursa, yüzey pürüzlülüğü polimerik filme göre az olan oksit filmin ortalama yüzde geçirgenlik miktarı polimerik filme göre artmıştır.

5.2. Elektrokimyasal Analiz Sonuçları

Süperhidrofobik ve süperoleofobik özellikteki polimerik ve oksit kaplı numunelerden elde edilen OCP eğrisinin işlemsiz numunelere göre daha soy bir karaktere sahip olduğu açık devre potansiyeli deneyleri ile elde edilmiştir. SBF elektrolitinde uygulanan, potansiyodinamik polarizasyon deneyleri sonucunda, polimerik kaplamadan sonra işlemsiz numuneye göre, polimerik kaplı numunenin korozyon potansiyeli pozitif olarak değişmiş ve eğrinin anodik kısmı daha düşük akım yoğunluğuna gelmiştir. İşlemsiz CP-Ti'un korozyon potansiyel (E_{corr}) değeri -335 mV/Ag/AgCl, korozyon akım yoğunluğu (I_{corr}) değeri 1.43×10^{-4} mA/cm², polimerik kaplı CP-Ti'un korozyon akımı değeri ise 1.05×10^{-5} mA/cm² olarak bulunmuştur. CP-Ti malzemesi üzerine kaplanan polimerik filmin işlemsiz numuneye göre korozyon direnci artmış ve filmin anodik koruma sağladığı sonucuna varılmıştır. TiO_2 kaplama sonrası işlemsiz CP-Ti numunesinde görülen erken anodik çözünme işlemini yüzeydeki pasif tabaka ile geciktirdiği ve korozyon direncini arttırdığı görülmektedir. Pasifleştirme aralığı ve kırılma potansiyeli bakımından oksit kaplı numunenin korozyon direncinin işlemsiz numuneye göre oldukça iyi olduğu tespit edilmiştir. Korozyon sonrası alınan SEM görüntülerinde işlemsiz CP-Ti

yüzeyinde çukurcuk korozyonu, polimerik kaplı yüzeyde lokal korozyon ve oksit kaplı numunede çok az miktarda çukurcuk korozyonu olduğu tespit edilmiştir.

5.3. *In-vitro* Test Sonuçları

“Tıbbi cihazların biyolojik değerlendirilmesi” başlığını taşıyan ISO 10993 standardına göre biyoyumlu kabul edilen malzemelerin sitotoksosite düzeyi %30’un altında olması gerekmektedir (ISO 10993-9). Sitotoksosite analizleri neticesinde test edilen tüm malzemelerin sitotoksosite seviyelerinin %25’in altında olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin *in vitro* sitotoksosite analizleri sonucunda hücre canlılık oranları incelendiğinde, Kontrol-, kontrol+, polimerik kaplı metal, polimerik kaplı cam ve TiO₂ kaplı metal ile işlemsiz cam ve işlemsiz metal ile 24 saat süre ile muamele edilen fare fibroblast hücrelerinde canlılık değerleri MTT testine göre sırasıyla % 100, 18.3, 97.2, 79.2, 96.1, 93.7, 88.2 olarak, LDH testine göre ise sırasıyla % 100, 28.4, 98.7, 98.9, 99.6, 97.5 ve 96.5 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, kontrol-, kontrol+, polimerik kaplı metal, polimerik kaplı cam, TiO₂ kaplı metal, işlemsiz cam ve işlemsiz metal ile 48 saat süre ile muamele edilen fare fibroblast hücrelerinde canlılık değerleri MTT testine göre sırasıyla % 100, 20.1, 95.1, 77.1, 92.7, 94.1, 81.2 olarak, LDH testine göre ise sırasıyla % 100, 29.6, 96.5, 97.3, 92.5, 95.1 ve 89.2 olarak belirlenmiştir.

5.4. *In-vivo* Test Sonuçları

Bu çalışmada implantlar Sprague-Dawley sıçanlara subkutan olarak yerleştirilmiştir. İmplantlara temas eden dokularda yapılan histopatolojik incelemeler sonucunda, işlemsiz cam grubunda şiddetli bir şekilde akut yangı (nötrofil lökosit infiltrasyonu) görülürken diğer gruplarda orta düzeyde, TiO₂- kaplı Ti grubunda ise en hafif düzeyde tespit edilmiştir. Fibrozis ise en fazla TiO₂- kaplı Ti grubunda belirlenirken diğer gruplarda daha hafif düzeyde tespit edilmiştir. Kontrol grubu olarak kabul edilen işlemsiz cam grubunda fibröz kapsül oluşumu saptanamazken, TiO₂- kaplı Ti grubunda en ileri düzeyde olduğu saptanmıştır. Yangısal hücre infiltrasyonlarının işlemsiz cam grubunda ileri düzeyde olduğu, TiO₂-kaplı Ti grubunda ise en hafif düzeyde olduğu

belirlenmiştir. Literatürden kollajen tip I'in ağırlıklı olarak matur dokuda bulunduğu, kollajen tip III'ün ise yara iyileşme sürecinde olduğu gibi daha çok immatur dokuda bulunduğu bilinmektedir. Bu çalışmada kollajen tip I ve kollajen tip III'in, histopatolojik inceleme sonucu tespit edilen fibröz kapsül oluşumuna uyumlu olarak en fazla TiO₂- kaplı Ti grubunda olduğu belirlenmiştir. TiO₂- kaplı Ti grubundaki kollajen tip I ve kollajen tip III varlığı, kendi arasında kıyaslandığında ise kollajen tip III'ün diğerinden fazla olması, oluşan kapsülün her ne kadar henüz tam olarak olgunlaşmadığını düşündürse de, kollajen tip I'in yine en fazla TiO₂-kaplı Ti grubunda olması da olgunlaşmanın en hızlı olarak TiO₂-kaplı Ti grubunda olduğunu ifade etmektedir.

Yapılan bu çalışmada kaplı numunelerin hayvan deneyleri üzerindeki performansı sadece biyouyumluluk açısından değerlendirilmiştir. Bu çalışmaya ek olarak kaplamalar farklı implant grupları üzerine uygulanarak bu özel implantlara yapılan kaplamaların mekanik olarak katkısı incelenebilir.

Sol-jel ve UV yöntemleri ile biyomalzemelere uygun hidrofilik özellikte filmler üretilip, *in vitro* testlerin ardından osseointegrasyon performansı araştırılabilir.

Tedavisi uzun süren hastalıklarda (örneğin; diyabet, epilepsi, kanser vb.) alınan ilaçların (enjeksiyon ya da gıda yoluyla) bu çalışmada üretilen kaplamalarla etkileşimini incelemek amacıyla; sonradan aynı tip hastalıklara maruz bırakılan deney hayvanlarına implantasyon yapılarak iyileşme periyodu boyunca kullanılan ilaçlar ile kaplama malzemesi arasındaki reaksiyonlar araştırılabilir.

Bu tezde kullanılan UV ile sertleştirilebilir çözelti dış dolgu malzemesi olarak kullanılıp, farklı UV ışını dalga boylarında sertleştirme durumuna göre, hem hücre kültür testleri hem de uygun hayvanlarda biyouyumluluk testleri yapıp, değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Açıkbaş, G., 2007. Seramik yüzeylerinde mikromorfoloji oluşturulması. Y. Lisans Tezi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.
- Agnihotri, A., Siedlecki, C.A., 2004. Time-dependent conformational changes in fibrinogen measured by atomic force microscopy. *Langmuir*, 20 (20), 8846–52.
- Akaltun, Y., Aslan, M., Yetim, T., Çayır, T., Çelik, A., 2016. The effect of wettability on corrosion resistance of oxide films produced by SILAR method on magnesium, aluminum and copper substrates. *Surface & Coatings Technology*, 292, 121–131.
- Alkış B.H., 2012. UV ışınlarıyla sertleşebilen yüzey kaplama uygulamaları ve karakterizasyonu. Y. Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Al-Sharafi, A., Ali, H., Yilbas, B.S., Sahin, A.Z., Khaled, M., Al-Aqeeli, N., Al-Sulaiman, F., 2016. Influence of thermalcapillary and buoyant forces on flow characteristics in a droplet on hydrophobic surface. *International Journal of Thermal Sciences*, 102, 239-253.
- Amirudin, A., Thieny, D., 1995. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. *Progress in Organic Coatings*, 26, 1-28.
- Amon, M., Bolz, A., Schaldach, M., 1996. Improvement of stenting therapy with a silicon carbide coated tantalum stent. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 7 (5), 273.
- An, Y.H., Friedman R.J., 1999. Animal selections in orthopaedic research. In: *Animal Models in Orthopaedic Research*. CRC Press LLC, 39-57, Boca Raton FL.
- Anderson, J.M., 2000. Multinucleated giant cells. *Curr Opin Hematol*, 7 (1), 40–47
- Anderson, J.M., 2001. Biological responses to materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31, 81–110
- Anderson, J.M., Rodriguez, A., T. Chang, D.T., 2008. Foreign body reaction to biomaterials. *Seminars in Immunology*, 20 (2), 86–100
- Andrade, D.P., Vasconcellos, L.M., Carvalho, I.C., Forte, L.F., Souza Santos, E.L., Prado, R.F., Santos, D.R., Cairo, C.A., Carvalho, Y.R., 2015. Titanium-35niobium alloy as a potential material for biomedical implants: In vitro study, *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*, 56, 538-544.
- Anselme, K., 2000. Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials*, 21, 667–681.
- Aramaki, K., Makotosakakibara, K., Nishihara, H., 1995. Corrosion of iron in electrolytic anhydrous methanol solutions containing ferric chloride. *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1561.
- Arayanarakool, R., Le Gac, S., Berg, A. 2010. Low-temperature, simple and fast integration technique of microfluidic chips by using a UV-curable adhesive. *Lab on a chip*, 10, 2115-2121.
- Ardon M., Bino A., Michelson K., 1987. Olation and structure. *Journal of the American Chemical Society*. 109, 1986-1990.
- Ardon M., Magyar B., 1984. Hydrogen oxide bridged dimers of metal ions in solution. *Journal of the American Chemical Society*, 106, 3359-3360.

- Areva, S., Paldan, H., Peltola, T., Narhi, T., Jokinen, M., Linden, M., 2004. Use of sol-gel-derived titania coating for direct soft tissue attachment. *J Biomed Mater Res Part A*, 70A (2), 169-178.
- Arıca, B., 2011. Hidrofobik/Oleofobik esaslı fonksiyonel yüzey kaplama materyallerinin hazırlanması ve geliştirilmesi. Y. Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Assink, R.A. and Schwartz, R.W., 1993. Proton and carbon-13 NMR investigations of lead zirconate titanate ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) thin-film precursor solutions. *Chemistry of Materials*, 5 (4), 511-517.
- Aydar, A.Y., Bağdatlıoğlu, N., 2014. Yemeklik yağların yüzey gerilimi ve temas açılarının belirlenmesinde uygulanan yöntemler. *Akademik Gıda*, 12 (1), 108-114.
- Aydın, E., 2006. Alloderm® ile sarılı silikon implantlarda radyoterapi sonrası kapsül gelişiminin incelenmesi. Haydarpaşa Numune Eğitim ve Araştırma Hastanesi Plastik ve Rekonstruktif Cerrahi Kliniği, Uzmanlık Tezi, İstanbul.
- Bahadır, A., 2008. Gümüş Katkılı Kalsiyum Fosfat Malzemelerden Karmaşık Mimariliskafolt Fabrikasyonu. Y. Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Bashforth, F., Adams, J.C., 1883. An Attempt to test the theories of capillary action. Cambridge University Press, Cambridge.
- Bashforth, S. B., Adams, J. C., 1892. An Attempt to Test the Theory of Capillary Action. Cambridge University and Deighton, Bell & Co., London.
- Basu, B.J., Kumar, V.D., Anandan, C., 2012. Surface studies on superhydrophobic and oleophobic polydimethylsiloxane-silica nanocomposite coating system. *Applied Surface Science*, 261, 807-814.
- Bayrak, A.B., 2009. Birbirine karışmayan sıvılarda mercek oluşumu ve temas açılarının ölçümü. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Berejka, A.J., 1999. Moving toward industrial ecology, in Conference Proceedings, 3rd Annual Green Chemistry and Engineering, 35, Washington, D.C.
- Bhattacharyya, R., 2014. Technological Applications of superhydrophobic coatings: needs and challenges. *Novus International Journal of Analytical Innovations*, 2, 4.
- Bhushan, B., 2009. Biomimetics: lessons from nature – an overview, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 367, 1445-1486.
- Bigerelle, M., Anselme, K., 2005. A kinetic approach to osteoblast adhesion on biomaterial surface. *J Biomed Mater Res A*, 75 (3), 530-540.
- Birk, D.E., Mayne, R., Localization of collagen types I, III and V during tendon development. Changes in collagen types I and III are correlated with changes in fibril diameter. *Eur J Cell Biol*, 72, 352-61.
- Bongiovanni, R., Malucelli, G., Sangermano, M., Priola, A., 1999. Properties of UV-curable coatings containing fluorinated acrylic structures. *Progress in organic coatings*, 36, 70-78.
- Bongiovanni, R., Montefusco, F., Priola, A., Macchioni, N., Lazzeri, S., Sozzi, L., Ameduri, B., 2002. High performance UV-cured coatings for wood protection. *Progress in Organic Coatings*, 45, 359-363.

- Bonnecaze, R.T., Brady, J.F., 1992. Dynamic simulation of an electrorheological fluid. *J. Chem. Phys.*, 96, 2183–2202.
- Brandhuber, D., Torma, V., Raab, C., Peterlik, H., Kulak, A. and Hüsing, N., 2005. Glycol-Modified silanes in the synthesis of mesoscopically organized silica monoliths with hierarchical porosity. *Chemistry of Materials*, 17 (16), 4262–4271.
- Brezesinski, T., Groenewolt, M., Gibaud, A., Pinna, N., Antonietti, M. and Smarsly, B. M., 2006. EISA at its limit: Ultrathin, crystalline patterns by templating of micellar monolayers. *Advanced Materials*, 18, 2260–2263.
- Brinker C.J., Sherer G.W., 1990. Hydrolysis and Condensation Nonsilicates. *Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing*, United Kingdom Edition published by Academic Press Limited, An Imprint of Elsevier, 21-91.
- Brinker, C.F., Keefer, K.D., Schaefer, G.W., Assink, R.A., Ashley, C.S., Kay B.D., 1982. Sol-gel transition in simple silicates II. *Journal of Non-Crystal Solids*, 63, 45-59.
- Brinker, C.F., Scherer, G.W., 1990. Hydrolysis and Condensation II: Silicates. *Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing*. United Kingdom Edition published by Academic Press Limited, An Imprint of Elsevier, 97-228.
- Büklü, L.B., 2006. Süperhidrofob kaplamaların yüzey enerjisi. Y. Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze
- Buser, D., Schenk, R.K., Steinemann, S., Fiorellini, J.P., Fox, C.H., Stich, H., 1991. Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs. *J Biomed Mater Res* 25, 889-902.
- Calderon, V.S., Lopez, V., Almeida, A.C.F., Cavaleiro, A., Carvalho, S., 2014. Structural and electrochemical characterization of Zr–C–N–Ag coatings deposited by DC dual magnetron sputtering. *Corros Sci*, 80, 229-236.
- Çanak, T.Ç. Serhatlı, İ.E., 2013. Synthesis of fluorinated urethane acrylate based UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings*, 76, 388-399.
- Cansoy, C.E., Cengiz, U., 2014. The effect of perfluoroalkyl and hydrocarbon liquid chain lengths on oleophobic behaviors of copolymer surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441, 695-700.
- Cao, L., Jones, A.K., Sikka, V.K., Wu, J., Gao, D., 2009. Anti-icing superhydrophobic coatings. *Langmuir*, 25 (21), 12444–12448.
- Caughman, W.F., Caughman, G.B., Shiflett, R.A., Rueggeberg, F.A., Schuster, G.S., 1991. Correlation of cytotoxicity, filler loading and curing time of dental composites. *Biomaterials*, 12, 737–740.
- Cengiz, O., 2010. Temas açısı ölçüm cihazı tasarımı. Y. Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Cerne, L., Simončič, B., Zeljko, M., 2008. The influence of repellent coatings on surface free energy of glass plate and cotton fabric. *Applied Surface Science*, 254, 6467-6477.
- Chambers, L. D., Stokes, K.R., Walsh, F.C., Wood, R.J.K., 2006. Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201 (6), 3642-3652.
- Chittur, K.K., 1998. FTIR/ATR for protein adsorption to biomaterial surfaces. *Biomaterials*, 19 (4–5), 357–69.

- Cohen, E.D., Gutoff, E.B., 1992. Modern coating and drying technology. VCH Weinheim, New York, USA.
- Çomaklı, O., 2013. TiO₂ Kaplanmış Cp-Ti biyomalzemesinin yapısal ve tribolojik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Çomaklı, O., Yetim, T., Çelik, A., 2014. The effect of calcination temperatures on wear properties of TiO₂ coated CP-Ti. Surface and Coatings Technology, 246, 34-39
- Crawford, R.J., Ivanova, E.P., 2015. Chapter Two – Natural Superhydrophobic Surfaces. Superhydrophobic Surfaces, 7-15.
- Dahl, J. E., Frangou-Polyzois, M.J., Polyzois, G.L., 2006. In vitro biocompatibility of denture relining materials. Gerodontology, 23 (1), 17–22.
- Daniels, B.K., Szmanda, C.R., Templeton, M.K., Trefonas III, P., 1986. Surface tension effects in microlithography – striations in Advances in Resist Technology and Processing III. SPIE Proceedings. 631, 192.
- Danks, A.E., Hall, S.R., Schnep, Z., 2015. The Evolution Of ‘Sol–Gel’ Chemistry As A Technique For Materials Synthesis. Royal Society Of Chemistry, (3), 91-112.
- Dassanayake, U., Fraden, S., Van Blaaderen, A., 2000, Structure of electrorheological fluids. J. Chem. Phys., 112, 3851–3858.
- Demirci, T., 2013. Çocuklarda kullanılan rezin içerikli restoratif materyallerin insan fibroblast hücrelerinde oluşturduğu sitotoksik etki ve oksidatif stres seviyesinin Değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Ding, X., Zhou, S., Gu, G., Wu, L., 2011. A facile and large-area fabrication method of superhydrophobic self-cleaning fluorinated polysiloxane/TiO₂ nanocomposite coatings with long-term durability. J. Mater. Chem., 21, 6161-6164.
- Dislich, H., 1983. Glassy and crystalline systems from gels: Chemical basis and technical application. Journal of Non-Crystalline Solids, 57 (3), 371-388.
- Dislich, H., Hinz, P., 1982. History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. Journal Non-Crystal Solids. 48, 11-16.
- Doğancı, H., 2006. Epoksit Reçinesinin Çeşitli Glisit Eter ve Esterlerle Modifikasyonu ve Elde Edilen Kompozit Materyallerinin Özelliklerinin Araştırılması. Y. Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Konya
- Doğruyol, Z., 2011. Tiyokzanton türevli başlatıcılarla gerçekleştirilen jelleşme ve polimerizasyon mekanizmalarının incelenmesi ve matematik modellemesi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- Döşlü, S.T., 2013. Sol jel yöntemiyle tio₂ kaplanmış paslanmaz çelik elektrotlar üzerindeki poli(anilin-ko-indol) filminin elektrokimyasal davranışları. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Du, X.M., Orignac, X., Almedia, R.M., 1995. Striation-Free, Spin-Coated Sol-Gel Optical Films. Journal of the American Ceramic Society, 78, 2254-2256.
- Duana, Z., Zhaoa, Z., Luoa, D., Zhaoa, M., Zhao, G., 2016. A facial approach combining photosensitive sol–gel with self-assembly method to fabricate superhydrophobic TiO₂ films with patterned surface structure. Applied Surface Science, 360, 1030–1035.
- Duncan, B., Mera, R., Doug Leatherdale, D., Taylor, M., Russell Musgrove, R., 2005. Techniques for characterising the wetting, coating and spreading of adhesives on surfaces. National Physical Laboratory, Hampton Road, Teddington, Middlesex

- Duparre, A., Flemming M., Notni, G., 2004. Lotus effect, kohlrabi leaf, motheye? Nanostructure design for ultra-hydrophobic surfaces. Fraunhofer IOF Annual Report, Germany.
- Durkaya P., 2013. Tekrarlanan döküm işleminin temel metal alaşımında biyouyumluluk üzerindeki etkisinin in vitro değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Durmuş, O., 2011. Vanadyum Oksit İnce Filmlerinin Sol–Jel Yöntemi ile Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Y. Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ebert, D., Bhushan, B., 2012. Wear-resistant rose petal-effect surfaces with superhydrophobicity and high droplet adhesion using hydrophobic and hydrophilic nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 384 (1), 182–188.
- Ensikat, H.J., Ditsche-Kuru, P., Neinhuis, C., Barthlott, W., 2011. Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2, 152–161.
- Eral, H.B., Mannetje, D.J.C.M., Oh, J.M., 2012. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid Polym Sci* DOI 10.1007/s00396-012-2796-6.
- Erbil, H.Y., Demirel, A.L., Avcı, Y., Mert, O., 2003. Transformation of a simple plastic in to a superhydrophobic surface. *Science*, 299, 1377-1380
- Eriksson, C., Broberg, M., Nygren, H., Öster, L., 2003. Novel in vivo method for evaluation of healing around implants in bone. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 66A (3), 662-668
- Eriksson, C., Nygren, H., Ohlson, K., 2004. Implantation of hydrophilic and hydrophobic titanium discs in rat tibia: cellular reactions on the surfaces during the first 3 weeks in bone. *Biomaterials*, 25, 4759–4766.
- Eyüboğlu, G.B., 2011. Dentin hassasiyeti tedavisinde kullanılan ajanların sitotoksitesi ve rezin-dentin bağlanma dayanımına etkisi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Trabzon
- Feng, X.J., Jiang, L., 2006. Design and creation of superwetting/a Antiwetting surfaces, *Adv. Mater.*, 18, 3063–3078.
- Fernandes, D.J., Eliasa, C.N., Valiev, R.Z., 2015. Properties and Performance of Ultrafine Grained Titanium for Biomedical Applications. *Materials Research*, 18 (6), 1163-1175.
- Ferreira, P., Alves, P., Coimbra, P., Gil, M. H., 2015. Improving polymeric surfaces for biomedical applications: a review, *Journal of Coatings Technology and Research*, 12, 463.
- Fini, M., Cigada, A., Rondelli, G., Chiesa, R., Giardino, R., Giavaresi, G., Aldini, N.N., Torricelli, P., Vicentini, B., 1999. In vitro and in vivo behaviour of Ca- and P-enriched anodized titanium. *Biomaterials*, 20 (17), 1587-1594.
- Flory, I.P., 1974. Discussions of the Faraday Society, No.57, Gels and Gelling Processes. 57, 7-8.
- Fotakis, G., Timbrell, J.A., 2006. In vitro cytotoxicity assays: Comparison of LDH, neutral red, MTT and protein assay in hepatoma cell lines following exposure to cadmium chloride. *Toxicology Letters*, 160 (2), 171–177.

- Gao, L., He J., 2013. Surface hydrophobic co-modification of hollow silica nanoparticles toward large-area transparent superhydrophobic coatings. *Journal of Colloid and Interface Science*, 396, 152–159.
- Garcia, A.J., Gallant, N.D., 2003. Stick and Grip: measurement systems and quantitative analyses of integrin-mediated cell adhesion strength. *Cell Biochem Biophys*, 39, 61–73.
- Gardner, H.A., 1987. Chronic inflammation. In: Walter JB, Israel MS (eds) *General pathology*, Churchill Livingstone, 142-154 p, Edinburgh.
- Geurtsen, W., Lehmann, F., Spahl, W., Leyhausen, G., 1998. Cytotoxicity of 35 dental resin composite monomers/additives in permanent 3T3 and three human primary fibroblast cultures. *J Biomed Mater Res.*, 41, 474-480.
- Ghosh, S.K., Dey, G.K., Dusane, R.O., Grover, A.K., 2006. Improved pitting corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Ni–Cu alloys in 3.0wt.% NaCl solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 426, 235-243.
- Gnedenkova, S.V., Sinebryukhov, S.L., Egorkin, V.S., Mashtalyar, D.V., Alpysbaeva, D.A., Boinovich, L.B., 2011. Wetting and electrochemical properties of hydrophobic and superhydrophobic coatings on titanium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 383, 61-66.
- Gnedenkova, S.V., Sinebryukhov, S.L., Egorkin, V.S., Mashtalyar, D.V., Emelyanenko, A.M., Boinovich, L.B., 2014. Electrochemical properties of the superhydrophobic coatings on metals and alloys. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45, 3075–3080
- Goddard, J. M., Hotchkiss, J. H., 2007. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds. *Progress in Polymer Science*, 32, 698-725
- Goldberg, M.E., 1991. Investigating protein conformation, dynamics and folding with monoclonal antibodies. *Trends Biochem Sci.* 16 (10), 358–62.
- Gönüllü, Y., 2009. Ortopedik implant malzemesi olarak kullanılan ostenitik paslanmaz çeliğin sol-jel tekniği ile yüzey özelliklerinin geliştirilmesi. *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- Gretzer, C., Emanuelsson, L., Liljensten, E., Thomsen, P., 2006. The inflammatory cell influx and cytokines changes during transition from acute inflammation to fibrous repair around implanted materials. *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, 17 (6), 669–687.
- Guo, F., Su, X., Hou, G., Li, P., 2012. Bioinspired fabrication of stable and robust superhydrophobic steel surface with hierarchical flowerlike structure, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 401, 61– 67.
- Gürsoy, M., Karaman, M., 2016. Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization, *Chemical Engineering Journal*, 284, 343-350.
- Haas, D.E., Quijada, J. N., Picone, S.J., Bimie III, D.P., 2000. Effect of Solvent Evaporation Rate on Skin Formation During Spin Coating of Complex Solutions. *Sol-Gel Optics V*, B.S. Dunn, E.J.A. Pope, H.K. Schmidt, M. Yamane (eds), *Proc. SPIE*, 3943, 280.
- Hacisalihoglu, I., Samancioglu, A., Yildiz, F., Purcek, G., Alsaran, A., 2015. Tribocorrosion properties of different type titanium alloys in simulated body fluid. *Wear*, 332-333, 679-686.

- Hagberg, D.S., Payne D.A., 1994. Gravimetric analysis of drying sol-gel derived coatings and comparison to theory. *Sol-Gel Processing and Applications*. Ed: A.A. Yosry. Springer Science Business Media, New York, 111-118.
- Hanaor, D.A.H., Sorrell, C.C., 2011. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46, 855–874.
- Hawkins, D., 1972. Neutrophilic Leukocytes in Immunologic Reactions: Evidence for the Selective Release of Lysosomal Constituents. *J Immunol*, 108, 310-317.
- Hejda, F., Solar, P., Kousal, J., 2010. Surface free energy determination by contact angle measurements—A comparison of various approaches, in: *WDS, WDS'10 Proceedings of Contributed Papers, Part III*, 25-30.
- Henson, P.M., 1971. The Immunologic Release of Constituents from Neutrophil Leukocytes, The Role of Antibody and Complement on Nonphagocytosable Surfaces or Phagocytosable Particles *J. Immunol.* 107, 1547–57.
- Henson, P.M., 1980. Mechanisms of exocytosis in phagocytic inflammatory cells, *Am. J. Pathol.* 101:494–511.
- Henson, P.M., Johnston, R. B. J., 1987. Tissue injury in inflammation. Oxidants, proteinases, and cationic proteins. *J Clin Invest.* 79 (39), 669–674.
- Horbett, T., 2004. The role of adsorbed proteins in tissue response to biomaterials, in *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*. Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J., Lemons, A.S., Eds., Academic Press, San Diego, Calif, USA.
- Horowitz, F., Yeatman, E., Dawnay, E., Fardad, A., 1993. Real-time optical monitoring of the spin coating. *Joural de Physique III*, 3 (11), 2059-2063.
- Horowitz, F., Yeatman, E., Dawnay, E., Fardad, A., 1994. Optical monitoring of the sol to gel transition in spinning silica films, *Sol-Gel Optics III*. 2288, 67-70.
- Hu, Y., Huang, S., Liu, S., Pan, W., 2012. A corrosion-resistance superhydrophobic TiO₂ film, *Applied Surface Science*, 258, 7460– 7464.
- Hylton, D.M., Shalaby, S.W., Latour, R.A., 2005. Direct correlation between adsorption-induced changes in protein structure and platelet adhesion. *J Biomed Mater Res Part A*. 73 (3), 349–58.
- Iannaccone, P.M., Jacob, H.J., 2009. Rats! Disease Models & Mechanisms, 2, 206-210
- İmamoğlu, T., (2001). Yanma Geciktirici Monomer İçeren Akrlat Oligomerlerin Foto Çapraz Bağlanması. Doktora Tezi, Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- İsmijian, T.T., Wang, T., Rohani, S., 2012. A novel method to prepare superhydrophobic, UV resistance and anti-corrosion steel surface. *Chemical Engineering Journal*, 210, 182–187.
- ISO, 1994. Biological evaluation of medical devices (ISO 10993-6:1994) - Part 6, 1-11
- ISO, 2009. Biological Evaluation of Medical Devices: Evaluation and testing (ISO 10993-1:2009). International Organization for Standardization (ISO).
- Jiang, T., Guo, Z., Liu, W., 2015. Biomimetic superoleophobic surfaces: focusing on their fabrication and applications, *J. Mater. Chem. A*, 3, 1811.
- Jianga, J.Y., Xub, J.L., Liua, Z.H., Deng, L., Suna, B., Liua, S.D., Wang, L., Liua, H.Y., 2015. Preparation, corrosion resistance and hemocompatibility of the superhydrophobic TiO₂ coatings on biomedical Ti-6Al-4V alloys. *Applied Surface Science*, 347, 591–595.

- Jung, Y.C., Bhushan, B., 2009. Wetting behavior of water and oil droplets in three-phase interfaces for hydrophobicity/philocity and oleophobicity/philocity. *Langmuir*, 25 (14), 165–173.
- Jutila, M. A., 1992. Leukocyte traffic to sites of inflammation. *APMIS*, 100 (1-6), 191-201.
- Kakihana, M., 1996. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. *Jornal of Sol-Gel Science Technology*, 6, 7–55.
- Kanerva, L., Estlander, T., Jolanki, R., 1989. Allergic contact dermatitis from dental composite resins due to aromatic epoxy acrylates and aliphatic acrylates. *Contact Dermatitis*, 20, 201–211.
- Karde, V., Ghoroi, C., 2014. Influence of surface modification on wettability and surface energy characteristics of pharmaceutical excipient powders. *International journal of pharmaceutics*, 475, 351-363.
- Kasemo, B., 2002. Biological surface science, *Surface Science*, 500, 656–677.
- Kaya, K., 2003. Department of Polymer Science and Technology Polymer Science and Technology Programme. M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University, Institute of Science and Technology, Istanbul.
- Kessman, A.J., Huckaby, D.K.P., Snyder, C.R., Kukurek, S.N., Cairns, D.R., 2009. Tribology of water and oil repellent sol–gel coatings for optical applications. *Wear*, 267, 614–618.
- Kim J., 2016. *Advances in Nanotechnology and the Environment*, CRC Press, Taylor& Francis Group, 9 , US.
- Kiper, I. Fulcranda, R. P., Simona, C., Stutz, G., Ramos, S.M.M., 2015. Sessile drop evaporation on (super)hydrophobic surfaces: Effect of low pressure on the contact line Dynamics. *Ramos. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 482, 617–623.
- Kiuru, M., Alakoski, E., 2004. Low sliding angles in hydrophobic and oleophobic coatings prepared with plasma discharge method, *Materials Letters*, 58, 2213-2216.
- Klein, L. C., 1991. Sol-Gel Coatings, in *Thin Film Processes II*, Ed: J. L. Vossen and W. Kern, Academic Press Inc., 501–520 p, London.
- Kokubo, T. and Takadama, H., 2006. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27 (15), 2907-2915.
- Kokubo, T., Kim, H.M., Nishiguchi, S., Nakamura, T., 2001. In vivo apatite formation induced on titanium metal and its alloys by chemical treatment. *Bioceramics* 13 (192-195), 3-6.
- Konduru, V., 2010. Static and dynamic contact angle measurement on rough surfaces using sessile drop profile analysis with application to water management in low temperature fuel cells. Master's Thesis, Michigan Technological University, Master of Science in Mechanical Engineering (MS), US.
- Kubiak ,K.J., Wilson, M.C.T., Mathia, T.G., Carval, Ph., 2011. Wettability versus roughness of engineering surfaces. *Wear* 271 (2011) 523–528.
- Kulinich, S.A., Farzaneh, M., 2009. Effect of contact angle hysteresis on water droplet evaporation from super-hydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, 255 (7), 4056–4060.

- Kumar, D., Wu, X., Fu, Q., Ho, J.W.C., Kanhere, P.D., Li, L., Chen, Z., 2015. Hydrophobic sol-gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications. *Materials and Design*, 86, 855–862.
- Kurt, A., 2013. Metal ilave edilmiş polimetilmetakrilat protez kaide maddesinin mikrobiyolojik ve sitotoksik özelliklerinin değerlendirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kwok, D.Y., Gietzelt, T., Grundke, K., Jacobasch, H.J., Neumann, A. W., 1997. Contact Angle Measurements and Contact Angle Interpretation. 1. Contact Angle Measurements by Axisymmetric Drop Shape Analysis and a Goniometer Sessile Drop Technique *Langmuir*, 13, 2880-2894.
- Lasher-Trapp, S., Anderson-Bereznicki, S., Shackelford, A., Twohy, C. H., Hudson, 2008. An investigation of the influence of droplet number concentration and giant aerosol particles upon supercooled large drop formation in wintertime stratiform clouds. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 47 (10), 2659– 2678.
- Law, K.Y., Zhao, H., 2016. Surface Wetting Characterization, Contact Angle and Fundamentals, Springer International Publishing, Switzerland.
- Lee, B., Kim, H., 2006. Influence of isocyanate type of acrylated urethane oligomer and of additives on weathering of UV-cured films. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1025-1035.
- Lee, J.H., Gilson Khang, G., Lee, W.J., Lee, H.B., 1998. Interaction of different types of cells on polymer surfaces with wettability gradient. *Journal of Colloid and Interface Science*, 205, 323–330.
- Lee, K.Y., DeMayo, F.J., 2004. Focus on Implantation Animal models of implantation, 128, 679-695.
- Legrand, C., Bour, J.M., Jacob, C., Capiaumont, J., Martial, A., Marc, A., Wudtke, M., Kretzmer, G., Demangel, C., Duval, D., 1992. Lactate dehydrogenase (LDH) activity of the cultured eukaryotic cells as marker of the number of dead cells in the medium," *Journal of Biotechnology*, 25, 231-43.
- Lehle, K., Lohn, S., Reinerth, G., Schubert, T., Preuner, J.G., Birnbaum, D.E., 2004. Cytological evaluation of the tissue-implant reaction associated with subcutaneous implantation of polymers coated with titaniumcarboxonitride in vivo. *Biomaterials*, 25 (24), 5457-66.
- Leung, K.S., Siu, W.S., Cheung, N.M., Lui, P.Y., Chow, D.H., James, A., Qin, L., 2001. Goats as an osteopenic animal model. *J Bone Miner Res.*, 16, 2348-2355.
- Levkin, P.A., Svec, F., Frechet, J.M.J., 2009. Porous Polymer Coatings: a versatile approach to superhydrophobic surfaces, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 1–6
- Lhoest, J-B.E.D., van den Bosch de Aguilar, P., Bertrand, P., 1998. Fibronectin adsorption, conformation, and orientation on polystyrene substrates studied by radiolabeling, XPS, and ToF SIMS. *J Biomed Mater Res.* 41 (1), 95–103.
- Li, P., Ohtsuki, C., Kokubo, T., Nakanishi, K., Soga, N., Groot, K., 1994. The role of hydrated silica, titania and alumina in inducing apatite on implants. *J. Biomed. Mater. Res.*, 28, 7-15
- Li, S., Li, Y., Wang, J., Nan, Y., Maa, B., Liu, Z., Gu, J., 2016. Fabrication of pinecone-like structure superhydrophobic surface on titanium substrate and its self-cleaning property. *Chemical Engineering Journal*, 290, 82–90.

- Li, Y. Zhang, Z. Zhu, X. Men, X., Ge, B. Zhou, X., 2015. Fabrication of a superhydrophobic coating with high adhesive effect to substrates and tunable wettability. *Applied Surface Science*, 328, 475-481.
- Li, Y., Leung, P., Yaa, L., Song, Q.W., Newton, E., 2006. Antimicrobial effect of surgical masks coated with nanoparticles. *Journal of Hospital Infection*, 62 (1), 58-63.
- Lijun, L.L., Zhao, J., Yi Zhang, Y., Fan Zhao, F., Zhang, Y., 2011. Fabrication of superhydrophobic surface by hierarchical growth of lotus-leaf-like boehmite on aluminum foil. *Journal of Colloid and Interface Science*, 358 (1), 277-283.
- Lin, Y.H., Liao, K.H., Huang, C.K., Nai-Kuan Chou, N.K., Wang, S.S., Chuc, S.H., Hsieh, K.H., 2010. Superhydrophobic films of UV-curable fluorinated epoxy acrylate resins. *Polymer International*, 59, 1205-1211.
- Liu, J.X., Yanga, Z., Shia, D-F., Cai, Y.J., 2003. Sol-gel deposited TiO₂ film on NiTi surgical alloy for biocompatibility improvement. *Thin Solid Films*, 429 (1-2), 1, 225-230.
- Liu, X.Y., 1999. A new kinetic model for three-dimensional heterogeneous nucleation. *Journal of Chemical Physics*, 111, 1628.
- Liu, Y., Goebel, J., Yin, Y., 2013. Templated synthesis of nanostructured materials. *Chemical Society Reviews*, 42 (7), 2610-2653.
- Livage, J., Henry, M. and Sanchez, C., 1988. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (4), 259-341.
- Luzinov, I., Brown P., Chumanov G., Minko, S., 2004. Ultrahydrophobic fibers: Lotus approach, National Textile Center, Project No:C04-CL06.
- Ma, M., Hill, R. M., 2006. Superhydrophobic Surfaces, *Colloid Interfac. Sci.*, 11, 193-202.
- Ma, M., Mao, Y., Gupta, M., Gleason, K.K., Rutledge, G.C., 2005. Superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition. *Macromolecules*, 38, 9742-9748.
- Macleod, T.M., Williams, G., Sanders, R., Green C.J., 2005. Histological evaluation of Permacole as a subcutaneous implant over a 20-week period in the rat model, *British Journal of Plastic Surgery*, 58, 518-532.
- Manoudis, P.N., Tsakalof, A., Karapanagiotis, I., Panayiotou, C., 2009. Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection. *Surface and Coatings Technology*, 203 (10-11), 1322-1328.
- Mansfeld, F., Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 187-202.
- Mao, T., Kuhn, D.C.S., Tran, H., 1997. Spread and rebound of liquid droplets upon impact on flat surfaces. *Fluid Mechanics and Transport Phenomena*, 43 (9), 2169-2179.
- Martin, S., Bhushan, B., 2017. Transparent, wear-resistant, superhydrophobic and superoleophobic poly(dimethylsiloxane) (PDMS) surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*, 488, 118-126.
- Martinez, A., Castrillejo, Y., Barrado, E., Haarberg, G., Picard, G., 1998. A chemical and electrochemical study of titanium ions in the molten equimolar CaCl₂+NaCl mixture at 550° C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 449, 67-80.

- Martini, L., Fini, M., Giavaresi, G., Giardino, R., 2001. Sheep model in orthopedic research: a literature review. *Comp Med* 51, 292-299.
- Maverakisa, E., Miyamura, Y., Bowena, M.P., Correea, G., Onoa, Y., Goodarzia, H., 2010. Light, including ultraviolet. *Dyes Pigments, Journal of Autoimmunity* 34 (3), 247-257.
- Mazdiyasni, K. S. and Brown, L. M., 1970. Synthesis and Some Properties of Yttrium and Landthanide Isopmpoxides, *Inorganic Chemistry*, 9 (12), 2783–2786.
- McClelland, M.A., Sze, J.S., 1995. Surface tension and density measurements for indium and uranium using a sessile-drop apparatus with glow discharge cleaning. *Surface Science*, 330 (3), 313-322.
- Mehnert, R., Pincus, A., Janorsky, I., Stowe, R. and Berejka, A., 1998. *UV & EB Curing Technology & Equipment*, Vol. I, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester and SITA Technology, Ltd., 187 p, London.
- Mert, A., 2006. *Akrilat Esaslı UV Işınlarıyla Sertleşebilen Reçinelerin Sol-Jel Tekniğiyle Modifiye Edilerek Diş Dolgu Malzemesi Olarak Kullanılması*. Y. Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Miao, H., Cheng, L., Shi, W., 2009. Fluorinated hyperbranched polyester acrylate used as an additive for UV curing coatings, *Progress in Organic Coatings*, 65, 1, 71–76.
- Middleton, J.C., Tipton, A.J., 2000. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials*, 21 (23), 2335–2346.
- Mirshahi, F., Bastani, S., Sari, M.G., 2016. Studying the effect of hyperbranched polymer modification on the kinetics of curing reactions and physical/mechanical properties of UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings*, 90, 187-199.
- Mittal, K.L., 2013. *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, Publishers at Scrivener, USA.
- Mohtadzadeh, F., Zohuriaan-Mehr, M.J., Hadavand, B.S., Dehghan, A., 2015. Tetra-functional epoxy-acrylate as crosslinker for UV curable resins: Synthesis, spectral, and thermo-mechanical studies, *Progress in Organic Coatings*, 89, 231-239.
- Mrsny, R.J., Daugherty, A., 2009. *Proteins and Peptides: Pharmacokinetic, Pharmacodynamic, and Metabolic Outcomes*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 250 p, New York.
- Mülazim, Y., 2011. *UV ışınlarıyla sertleşebilen hidrofobik ve oleofobik kaplamaların geliştirilmesi ve karakterizasyonu*. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Bölümü, İstanbul.
- Nagy, S., Adamicza, A., Boros, M., Jánosy, T., Kaszaki, J., Szabó, A., Torday, C., 2007. *Animal experiments in medicine institute of surgical research university of szeged*, Medical School Hungary.
- Nathanson, D., Lockhart, P., 1979. Delayed extraoral hypersensitivity to dental composite material, *Oral Surg Oral Med Oral Pathol.*, 47 (4), 329-333.
- Navarrini, W., Diamanti, M.V., Sansotera, M., Persico, F., Menghua, W., Magagnin, L., Radice, S., 2012. UV-resistant amorphous fluorinated coating for anodized titanium surfaces. *Progress in Organic Coatings*, 74, 794-800.

- Newman, E., Turner A.S., Wark, J.D., 1995. The potential of sheep for the study of osteopenia: current status and comparison with other animal models. *Bone* 16: 277S- 284S.
- Newman, S.L., Bucher, C., Rhodes, J.C., Bullock, W.E., 1990. Phagocytosis of *Histoplasma capsulatum* yeasts and microconidia by human cultured macrophages and alveolar macrophages. Cellular cytoskeleton requirement for attachment and ingestion. *J. Clin. Invest.*, 85, 223-230.
- Neyt, J.G., Buckwalter, J.A., Carroll, N.C., 1998. Use of animal models in musculoskeletal research. *Iowa Orthop J*, 18, 118-123.
- Niederberger, M., Pinna, N., 2009. Chapter 2 Aqueous and Nonaqueous Sol-Gel Chemistry. *Metal Oxide Nanoparticle in Organic Solvents Synthesis, Formation. Assembly and Application*, Springer-Verlag, London, 7-18.
- Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., Ueda Y., 1999. The Lowest Surface Free Energy Based on -CF₃ Alignment. *Langmuir*, 15 (13), 4321 – 4323.
- Nosonovsky, M., Bhushan, B., 2009. Multiscale effects and capillary interactions in functional biomimetic surfaces for energy conversion and green engineering. *Philosophical Transaction of Royal Society A*, 367, 1511–1539.
- Ogihara, H., Xie, J., Okagaki, J., Saji, T., 2012. Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper: Spray-Deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-Repellency and Transparency. *Langmuir*, 28 (10), 4605-4608.
- Özdemir, O., 2013. UV ışınlarıyla sertleşebilen flor içeren hibrit kaplama uygulamaları ve karakterizasyonu. Y. Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özköse, U.U., 2013. UV/TiO₂ Reusable Thioxanthone Based Photoinitiator for Free Radical Polymerization, M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University Graduate School of Science Engineering and Technology Department of Chemistry.
- Paital, S.R., Dahotre, N.B., 2009. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: materials, performance factors, and methodologies. *Materials Science and Engineering R*, 66, 1e70.
- Paldan, H., Areva, S., Tirri, T., Peltola, T., Lindholm, T.C., Lassila, L., Pelliniemi, L. J., Happonen, R.P., Närhi, T.O., 2008. Soft tissue attachment on sol–gel-treated titanium implants in vivo, 19 (3), 1283-1290.
- Parenteau-Bareil, R., Gauvin, R., Berthod, F., 2010. Collagen-Based Biomaterials for Tissue Engineering Applications, *Materials*, 3, 1863-1887
- Park, H, Y., Kang, B.J., Lee, D., Oh, J, H., 2013. Control of surface wettability for inkjet printing by combining hydrophobic coating and plasma treatment. *Thin Solid Films*, 546, 162–166.
- Parthasarathy, M., Klingenberg, D.J., 1996. Electrorheology: Mechanisms and Models. *Mater. Sci. Eng. A*, 17, 57–103.
- Peltola, T., Patsi, M., Rahiala, H., Kangasniemi, I., Yli-Urpo, A., 1998. Calcium phosphate induction by sol-gel-derived titania coatings on titanium substrates in vitro, *J. Biomed. Mater. Res.*, 41 (3), 504.
- Peña-Polo, F., Trujillo, L., Sigalotti, L.D., 2010. A computer-controlled apparatus for micrometric drop deposition at liquid surfaces. *AIP Publishing, Review of Scientific Instruments*, 81 (5), 055107.

- Pierre, A.C., 1998. General Introduction. Introduction to Sol-Gel Processing, Ed: L. Klein. Springer Science Business Media, 2-3 p, New York.
- Pierre, C.A., 1978. Introduction to Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers, New York.
- Pierres, A., Benoliel, A.M., Bongrand, P., 2002. Cell fitting to adhesive surfaces: a prerequisite to firm attachment and subsequent events. *Eur Cells Mater*, 3, 31–45.
- Pober, J.S., Cotran, R.S., 1990. The role of endothelial cells in inflammation. *Transplantation*. 50 (4), 537-44.
- Pons, A., Casas, L., Estop, E., Molins, E., Harris, K. D. M., Xu, M., 2012. A new route to aerogels: Monolithic silica cryogels. *Jornal of Non-Crystalline Solids*, 358 (3), 461–469.
- Poondla, N., Srivatsan, T.S., Patnaik, A., Petraroli, M., 2009. A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti–6Al–4V. *Journal of Alloys and Compounds*, 486, 162-167.
- Popescua, T., Lupu, A.R., Raditoiu, V., Purcar, V., Teodorescu, V.S., 2015. On the photocatalytic reduction of MTT tetrazolium salt on the surface of TiO₂ nanoparticles: Formazan production kinetics and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 457, 108–120.
- Postel, M., Kerboul, M., Evrard, J., Courpied, J.P., 1985. Total Hip Replacement, Springer-Verlag, 164 p, Berlin Heidelberg
- Powers, J.M., Sakaguchi, R.L., 2006. Craig's Restorative Dental Materials. 12th ed., St. Louis: Mosby, 14- 15.
- Przadka, D., Marcinkowska, A., Andrzejewska, E., 2016. POSS-modified UV-curable coatings with improved scratch hardness and hydrophobicity. *Progress in Organic Coatings*, 100, 165–172.
- Raghavanpillai, A., Franco, V.A. Meredith, W.E., 2012. Hydrophobic and oleophobic surface modification using gelling agents derived from amino acids. *Journal of Fluorine Chemistry*, 135, 187-194.
- Ramachandran, R., 2016. Effects of Surface Topography and Vibrations on Wetting: Superhydrophobicity, Icephobicity and Corrosion Resistance. Theses and Dissertations, University of Wisconsin-Milwaukee, US.
- Ratanasathien, S., Wataha, J.C., Hanks, C.T., Dennison, J.B., 1995. Cytotoxic interactive effects of dentin bonding components on mouse fibroblasts. *J Dent Res.*, 74, 1602-1606.
- Ravenstein, L. V., Ming, W., Grampel, R. D. V. D., Linde, R. V. D., With, G. D., Loontjens, T., Thüne, P. C. & Niemantsverdriet, J. W. 2004. Low Surface Energy Polymeric Films from Novel Fluorinated Blocked Isocyanates. *Macromolecules*, 37, 408–41.
- Rechel, C.J., 1995. UV/EB Primer: Inks, Coatings and Adhesives, 4th Ed RadTech International North America, 13 p, USA.
- Renbutsu, E., Hirose, M., Omura, Y., Nakatsubo, F., Okamura, Y., Okamoto, Y., Saimoto, H., Yoshihiro Shigemasa, Y., Minam, S., 2005. Preparation and biocompatibility of novel UV-curable chitosan derivatives, *Biomacromolecules*, 6, 2385-2388.
- Rollinson, C.L., Bailar, J.C., 1956. in *The Chemistry of the Coordination Compounds*, Reinhold, New York, 448.

- Roppolob, I., Shahzada, N., Saccob, A., Tressoa, E., Sangermano, M., 2014. Multifunctional NIR-reflective and self-cleaning UV-cured coating for solar cell applications based on cycloaliphatic epoxy resin, *Progress in Organic Coatings* 77, 458–462.
- Sacks M., 1982. UV curing of Coatings, Printing Inks and Adhesives. Process Economics Programme. Menlo Park, California, Report:152.
- Şahin, M., 2012. Farklı kök kanal patlarının sitotoksikite ve antimikrobiyal etkinlik yönünden karşılaştırılması. Doktora Tezi, Endodonti Anabilim Dalı, Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Samaha, M.A., Tafreshi, H.V., Gad-el-Hak, M., 2012. Superhydrophobic surfaces: From the lotus leaf to the submarine. Contents lists available at SciVerse ScienceDirect, 340, 18–34.
- Samyn, P., Schoukens, G., Kiekens, P., Mast, P., Abbeele, H.V., Stanssens, D., Vonck, L., 2010. Thermal resistance of organic nanoparticle coatings for hydrophobicity and water repellence of paper substrates. *AUTEX Research Journal*, 10 (4), 100–109.
- Sangaj, N.S., Malshe, V., 2004. Permeability of polymers in protective organic coatings, *Progress in Organic coatings*, 50, 28–39.
- Saravanan, B.C., Sreekumar, C., Bansal, G.C., Ray, D., Rao, J.R., Mishra, A.K., 2003. A rapid MTT colorimetric assay to assess the proliferation index of two Indian strains of *Theileria annulata*. *Vet Parasitol*, 113, 211–216.
- Schimandle J.H., Boden, S.D., 1994. Spine update. The use of animal models to study spinal fusion. *Spine* 19: 1998–2006.
- Schmidt, H., Reisfeld, R. 1992. In *Chemistry, Spectroscopy and Application of Sol-Gel Glasses*. Ed: R. Reisfeld, Springer-Verlag, Berlin, 119.
- Schwalm, R., 2006. *UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Applications*. Elsevier Science, Amsterdam.
- Scriven, L.E., 1988. Physics and applications of dip coating and spin coating. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 121, 717–729.
- Scriven, L.E., Brinker, C. F., Clark, D.E. and Ulrich, D.R., 1988. *Better Ceramics Through Chemistry III* eds. Mat. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., 717–729.
- Segal D.L., 1984. Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63 (1-2), 183–191.
- Senez, V., Thomy, V., Dufour, R., 2014. *Nanotechnologies for Synthetic Super Non-wetting Surfaces*. ISTE Ltd, USA.
- Seubert, C.M., Nichols, M.E., 2004. Alternative curing methods of UV curable automotive clearcoats. *Progress in Organic Coatings*, 49 (3), 218–224.
- Sharifi, N., Pugh, M., Moreau, C., Dolatabadi, A., 2016. Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO₂ coatings by plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 289, 29–36.
- Shiha, Y., Wang, Y., Jeng, R., Wei, K., 2004. Expandable graphite systems for phosphorus-containing unsaturated polyesters. I. Enhanced thermal properties and flame retardancy. *Polymer Degradation and Stability*, 86, 2, 339–348.
- Shopsowitz, K.E., Qi, H., Hamad, W. Y. and MacLachlan, M. J., 2010. Free-standing mesoporous silica films with tunable chiral nematic structures. *Nature*, 468 (7322), 422–425.

- Sidambe, A., 2014. Biocompatibility of Advanced Manufactured Titanium Implants—A Review. *Materials*, 7 (12), 8168-8188.
- Silva-Bermudez, P., Rodil, S.E., 2013. An overview of protein adsorption on metal oxide coatings for biomedical implants, *Surface & Coatings Technology*, 233, 147–158.
- Simpson, J.T., Hunter, S.R., Aytug, T., 2015. Superhydrophobic materials and coatings: a review. *Reports on Progress in Physics*. 78, 086501, 14.
- Sjögren, G., Sletten, G., Dahl, J.E., 2000. Cytotoxicity of dental alloys, metals, and ceramics assessed by Millipore filter, agar overlay, and MTT tests. *J. Prosthet. Dent.*, 84, 229- 36.
- Sokol A.A., 2003. Ultraviolet (UV) Cured Coatings, UV Coatings Ltd., Cleveland
- Spiers, R.P., Subaraman, C.V. and Wilkinson, W.L., 1974. Free coating of a Newtonian liquid onto a vertical surface. *Chemical Engineering Science*, 29 (2), 389-396.
- Stockert, J.C., Blázquez-Castroa, A., Canete, M., Horobin, R.W., Villanueva, A., 2012. MTT assay for cell viability: Intracellular localization of the formazan product is in lipid droplets. *Acta Histochemica*, 114, 785–796.
- Stoye, D., Freitag, W., 1998. *Paints, Coatings and Solvents*. 2nd Ed. John Wiley & Sons, 431 p, Germany.
- Su, D., Huang, C., Hu, Y., Jiang, Q., Zhang, L., Zhu, Y., 2011. Preparation of superhydrophobic surface with a novel sol–gel system. *Applied Surface Science*, 258, 928– 934
- Sui, R. and Charpentier, P., 2012. Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol–Gel Chemistry in Supercritical Fluids. *Chemical Reviews*, 112 (6), 3057–3082.
- Sun, C., Huang, G., Christensen, F.B., Dalstra, M., Overgaard, S., Bunger, C., 1999. Mechanical and histological analysis of bone-pedicle screw interface in vivo: titanium versus stainless steel. *Chin Med J (Engl)*, 112, 456-460.
- Sunada, S., Takagi, A., Hatakeyama, M., Umeda, J., Shufeng, L., Kondoh, K., 2016. Corrosion Resistant Evaluation of Oxygen Solid-Solution Strengthened Pure Titanium. *Chiang Mai J. Sci.*, 4 (2), 381-392.
- Swindle, M.M., Smith, A.C., Hepburn, B.J., 1988. Swine as models in experimental surgery. *J Invest Surg* 1: 65-79.
- Tamada, Y., Ikada, Q., 1993. Effect of preadsorbed proteins on cell adhesion to polymer surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 155, 334-339.
- Tan, S., Xie, Q., Lua, X., Zhao, N., Zhang, X., Xu, J., 2008. One step preparation of superhydrophobic polymeric surface with polystyrene under ambient atmosphere. *Journal of Colloid and Interface Science*, 322, 1–5.
- Tang, L., Eaton, J.W., 1995. *Inflammatory Responses to Biomaterials*. American Society of Clinical Pathology, 103 (4), 466-471.
- Thieme, M., Streller, F., Simon, F., Frenzel, R., White, A.J., 2013. Superhydrophobic aluminium-based surfaces: Wetting and wear properties of different CVD-generated coating types. *Applied Surface Science*, 283, 1041-1050.
- Thorwarth, D., Eschmann, S.M., Paulsen, F., Alber, M., 2005. A kinetic model for dynamic [¹⁸ F]-Fmiso PET data to analyse tumour hypoxia. *Phys Med Biol.*, 50(10), 2209-2224.

- Thurrow, K., Krüger, T., Stoll, N., 2009. An Optical Approach for the Determination of Droplet Volumes in Nanodispensing. *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, (2009), 10.
- Ting, J.A.S., Rosario, L.M.D., Lee, H.V. , Ramos, H.J., Tumlos, R.B.,2014. Hydrophobic coating on glass surfaces via application of silicone oil and activated using a microwave atmospheric plasma jet. *Surface and Coatings Technology*, 259, 7-11.
- Topel, E., 2014. Sol-Jel teknolojisi ile tekstil materyallerinin boyanması ve haslık özelliklerinin geliştirilmesi. Y. Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir
- Toth, J., 2005. Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis. *Surfactant Science Series*, 107, Taylor&Francis e-Library, 878 p, NewYork
- Tropmann, A., Tanguy, L., Koltay, P., Zengerle, R., Riegger, L., 2012. Completely Superhydrophobic PDMS Surfaces for Microfluidics, *Langmuir*, 28, 22, 8292-8295
- Turova, N. Y., Korolev, A. V., Tchebukov, D.E., Belokon, A.I., Yanovsky, A. I. and Y. T. Struchkov, 1996. Tantalum (V) alkoxides : Electrochemical synthesis, mass-spectral investigation and oxoalkoxocomplexes. *Polyhedron*, 21 (15), 3869–3880.
- Tuteja, A., Choi, W., Ma, M.,Mabry, J.M., Mazzella, S.A., Rutledge, G.C., McKinley, G.H., Cohen, R.E., 2007. Designing Superoleophobic Surfaces. *Science*, 318 (5856), 1618-1622.
- Udipi, K.,Ornberg, R.L.,Thurmond II, K.B.,Settle, S.L., Forster, D., Riley, D., 2000. Modification of inflammatory response to implanted biomedical materials in vivo by surface bound superoxide dismutase mimics. 51 (4), 549-560
- Van Meerloo, J., Kaspers, G.J., Cloos, J., 2011. Cell sensitivity assays: the MTT assay. *Methods in Molecular Biology*, 731, 237–245
- Vanithakumari, S., George, R., Mudali, U.K., 2014. Influence of silanes on the wettability of anodized titanium. *Applied Surface Science*, 292, 650-657.
- Vogler, E.A., 1999. Water and the acute biological response to surfaces. *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition*, 10, 1015-1045.
- Walschus, U., Hoene, A., Neumann, H-G.,Wilhelm, L., Lucke, S., Lu`then, F., RychlY, J., Schlosser, M., 2009. Morphometric immunohistochemical examination of the inflammatory tissue reaction after implantation of calcium phosphate-coated titanium plates in rats. *Acta Biomaterialia*, 5, 776–784
- Wang, H., Guo, Z., 2014. Design of underwater superoleophobic TiO₂ coatings with additional photo-induced self-cleaning properties by one-step route bio-inspired from fish scales. *Applied Physics Letters*, 104, 183703.
- Wang, S., Zhang, Y., Abidi, N., Cabrales, L., 2009. Wettability and surface free energy of graphene films. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 25, 11078-11081.
- Wang, X., Ding, B., Yu, J., Wang, M., 2011. Engineering biomimetic superhydrophobic surfaces of electrospun nanomaterials, *Nano Today*, 6, 510-530.
- Wang, Z., Li, Q., She,Z., Chen,F., Li, L., Zhang,X., Zhang,P., 2013.Facile and fast fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy. *Applied Surface Science*, 271, 182– 192.

- Waters, N., Connolly, R., Brown, D., Laskowski, B., 2005. Electrochemical Impedance Spectroscopy for Coating Evaluation using a Micro Sensor. Phmsociety, 5, 6
- Watson S., 2009. Animal Testing: Issues and Ethics, The Rosen Publishing Group, 64 p, New York.
- Wei, J., Igarashi, T., Okumori, N., Maetani, T., Liu, B. S., Yoshinari, M., 2009. Influence of surface wettability on competitive protein adsorption and initial attachment of osteoblasts. *Biomedical Materials*, 4, 045002 EOF.
- Wei, L., Tang, J., Zhang, Z., Chen, Y., Zhou, G., Xi, T., 2010. Investigation of the cytotoxicity mechanism of silver nanoparticles in vitro. *Biomedical Materials*, 5, 1-6.
- Wei, Y., Back, D., 2007. Mastering the resist-leaching and aqueous-contact-angle challenges. SPIE Newsroom, DOI: 10.1117/2.1200705.0758.
- Wenzel, R.N., 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial and engineering chemistry*, 28, 988.
- Whyman, G., Bormashenko, E., Stein, T., 2008. The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon, *Chemical Physics Letters*, 450, 355-359.
- William R. Clark, William L. Macias, Bruce A. Molitoris, N-H Linda Wang. Plasma protein adsorption to highly permeable hemodialysis membranes. *Kidney International*, 48 (2), 481-488.
- Winslow, B.D., Christensen, M.B., Yang, W., Solzbacher, F., Tresco, P.A., 2010. A comparison of the tissue response to chronically implanted Parylene-C-coated and uncoated planar silicon microelectrode arrays in rat cortex. *Biomaterials*, 31 (35), 9163-9172.
- Wirthensohn, M.G., 1998. Genetic variability and leaf waxes of some Eucalyptus species with horticultural potential, Dept. of Horticulture. Viticulture and Oenology, Ph.D. Thesis, University of Adelaide, Australia
- Xinghua Wu,X., Qitao Fu, Q., Divy Kumar ,D., Ho, J.W.C., Pushkar Kanhere, P., Zhou,H., Chen, Z., 2016. Mechanically robust superhydrophobic and superoleophobic coatings derived by sol–gel method, *Materials and Design*, 89, 1302–1309.
- Xu, L.C., 2007. Effect of surface wettability and contact time on protein adhesion to biomaterail surfaces. *Biomaterials*, 28, 3273-3283.
- Xu, Q.F., Y.L., Lin, F.J., Mondal,B., Lyons, A.M., 2013. Superhydrophobic TiO₂–Polymer Nanocomposite Surface with UV Induced Reversible Wettability and Self-Cleaning Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 8915–8924
- Xue, C.H., Chen, J., Yin, W., Jia, S.T., Ma, J.Z., 2012. Superhydrophobic conductive textiles with antibacterial property by coating fibers with silver nanoparticles. *Applied Surface Science*. 258 (7), 2468–2472.
- Yıldırım, E.D., Besunder, R., Pappas, D., Allen, F., Gucer, S., Sun, W., 2010. Accelerated differentiation of osteoblast cells on polycaprolactone scaffolds driven by a combined effect of protein coating and plasma modification, *Biofabrication*, 2, 014019.
- Yolcu, H.H., 2011. Hidrofobik kompozit materyallerin hazırlanması ve karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü, Kimya Eğitimi Bilim Dalı, Erzurum.

- Yuan, Y., Lee, T.R., 2013. Chapter 1, Contact Angle and Wetting Properties. Springer Series in Surface Sciences 51, 3-34, Springer Berlin Heidelberg, USA.
- Yuhta, T., Kikuta, Y., Mitamura, Y., 1994. Blood compatibility of sputter-deposited alumina films. *J. Biomed. Mater. Res.*, 28 (2), 217.
- Zeng, H., 2013. Polymer Adhesion, Friction, And Lubrication. John Wiley & Sons, 722, Canada.
- Zhang, F., Zheng, Z.H., Chen, Y., 1998. In vivo investigation of blood compatibility of titanium oxide films. *J. Biomed. Mater. Res.*, 42 (1), 128.
- Zhang, J., Seeger, S., 2011. Superoleophobic coatings with ultralow sliding angles based on silicone nanofilaments. *Angewandte Chemie*, 50, 6652-6656.
- Zhang, M., Feng, S., Wang, L., Zheng, Y., 2016. Lotus effect in wetting and self-cleaning. *Biotribology*, 5, 31-43.
- Zhang, M., Lua, Y., Li, X., Chen, Q., Lu, L., Xing, M., Zou, H., He, J., 2010. Studying the cytotoxicity and oxidative stress induced by two kinds of bentonite particles on human B lymphoblast cells in vitro. *Chemico-Biological Interactions*, 183 (3), 390-396.
- Zhang, W., Yu, Z, Z., Zhuo Chen, Li, M., 2011. Preparation of super-hydrophobic Cu/Ni coating with micro-nano hierarchical structure, *Materials Letters*, 67, 327-330.
- Zheng, S., Li, C., Fu, Q., Hu, W., Xiang, T., Wang, Q., Du, M., Liu, X., Chen, Z., 2016. Development of stable superhydrophobic coatings on aluminum surface for corrosion-resistant, self-cleaning, and anti-icing applications. *Materials & Design*, 93, 261-270.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Erzurum’da tamamladı. 2004 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü’nden 2008 yılında mezun oldu. 2008 yılında Atatürk Üniversitesi Yabancı Diller Yüksekokulu’nda Yüksek Lisans İngilizce Hazırlık öğrenimini tamamladıktan sonra 2009 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2011 yılında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı ve aynı yıl Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora öğrenimine başladı.

2012 yılı Kasım ayında Erzincan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2015 yılı Mayıs ayından itibaren 35. maddeye göre doktora eğitimini tamamlamak için 2 yıl süre ile Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevliliği kadrosuna görevlendirilmiştir.