KALÇA EKLEM PROTEZLERİ YAPIMINDA KULLANILACAK OLAN ULTRA MOLEKÜL AĞIRLIKLI POLİETİLEN (UMAPE) YÜZEYLERE KAYGANLIK KAZANDIRMAK İÇİN KONTROLLÜ OLARAK POLi(AKRiLiK ASiT) (PAA) AŞILANMASI

CONTROLLED GRAFTING OF POLY (ACRYLIC ACID) FROM ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE (UHMWPE) SURFACES TO IMPART LUBRICATION TO HIP IMPLANTS

AYŞE BAKAR ATICI

PROF. DR. OLGUN GÜVEN

TEZ DANIŞMANI

DR. EBRU ORAL

2. TEZ DANIŞMANI

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

KİMYA Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

AYŞE BAKAR ATICI'nın hazırladığı '**Kalça Eklem Protezleri Yapımında Kullanılacak Olan Ultra Molekül Ağırlıklı Polietilen (UMAPE) Yüzeylere Kayganlık Kazandırmak için Kontrollü Olarak Poli(Akrilik Asit) (PAA) Aşılanması**' adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Dursun SARAYDIN
Başkan .....

Prof.Dr. Olgun GÜVEN
Danışman .....

Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA
Üye .....

Prof Dr. Murat ŞEN
Üye .....

Doç.Dr. Murat BARSBAY
Üye .....

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **DOKTORA TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

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

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

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan **" Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir. [1]
- o Enstitü / Fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren .... Ay ertelenmiştir. [2]
- o Tezimle ilgili gizlilik kararı verilmiştir. [3]

27/09/2018

(İmza)

Öğrencinin Adı SOYADI

"Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"

(1) Madde 6. 1. Lisansüstü tezle ilgili patent başvurusu yapılması veya patent alma sürecinin devam etmesi durumunda, tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu iki yıl süre ile tezin erişime açılmasının ertelenmesine karar verebilir

(2) Madde 6. 2. Yeni teknik, materyal ve metotların kullanıldığı, henüz makaleye dönüşmemiş veya patent gibi yöntemlerle korunmamış ve internetten paylaşılması durumunda 3. Şahıslara veya kurumlara haksız kazanç imkanı oluşturabilecek bilgi ve bulguları içeren tezler hakkında tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü ve fakülte yönetim kurulunun gerekçeli kararı ile altı ayı aşmamak üzere tezin erişime açılması engellenebilir.

(3) Madde 7. 1. Ulusal çıkarları veya güvenliği ilgilendiren, emniyet, istihbarat, savunma ve güvenlik, sağlık vb. konulara ilişkin lisansüstü tezlerle ilgili gizlilik kararı, tezin yapıldığı kurum tarafından verilir*. Kurum ve kuruluşlarla yapılan işbirliği protokolü çerçevesinde hazırlanan lisansüstü tezlere ilişkin gizlilik kararı ise, ilgili kurum ve kuruluşun önerisi ile enstitü veya fakültenin uygun görüşü üzerine üniversite yönetim kurulu tarafından verilir. Gizlilik kararı verilen tezler Yükseköğretim Kuruluna bildirilir.
Madde 7. 2. Gizlilik kararı verilen tezler gizlilik süresince enstitü veya fakülte tarafından gizlilik kuralları çerçevesinde muhafaza edilir, gizlilik kararının kaldırılması halinde Tez Otomasyon Sistemine yüklenir.

* Tez danışmanının önerisi ve enstitü anabilim dalının uygun görüşü üzerine enstitü veya fakülte yönetim kurulu tarafından karar verilir.

Canım Oğluma, Canım Eşime, Canım Aileme

27/09/2018

ETİK

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

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

beyan ederim.

27/09/2018

Ayşe BAKAR ATICI

ÖZET

Kalça Eklem Protezleri Yapımında Kullanılacak Olan Ultra Molekül Ağırlıklı Polietilen (UMAPE) Yüzeylere Kayganlık Kazandırmak için Kontrollü Olarak Poli(Akrilik Asit) (PAA) Aşılanması

Ayşe Bakar Atıcı

Doktora, Kimya Bölümü

Tez danışmanı: Prof. Dr. Olgun Güven 2. Tez danışmanı: Dr. Ebru Oral

Eylül 2018, 163 Sayfa

Günümüzde total kalça protezlerinde (TKP) %80 oranında 20 yıllık kullanılabilirlik süresi elde edilmiştir [1]. Bununla birlikte yaş ortalamasının her geçen gün artması ile birlikte gerçekleşen total eklem artroplastisi sayısının artması ve hasta yaş ortalamasının sürekli olarak azalmasından dolayı implant malzemelerin kullanım sürelerini daha da arttırmaya ihtiyaç duyulmaktadır [2]. Protez uygulamalarında revizyon nedenlerine bakıldığında bunun önemli bir kısmının (%75) aseptik gevşemeden kaynaklandığı görülmektedir [3]. Aseptik gevşemenin nedeni zamanla ortaya çıkan aşınma ürünlerinin oluşturduğu osteolizdir [4].

UMAPE implant malzemelerin aşınma problemi iyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlanarak önemli ölçüde azaltılmıştır. Radyasyonla ışınlanarak çapraz bağlanan ve bu sayede aşınma direnci arttırılan UMAPE implant malzemeler ilk olarak 1990'lı yılların sonunda klinik olarak kullanılmaya başlanmıştır ve hala klinikte kullanılan malzemeler için uygulanmaktadır. Ancak iyonlaştırıcı radyasyonun avantajlarının yanı sıra malzemenin mekanik özelliklerini (kopmadaki uzama, tokluk (toughness), süneklik (ductility) ve yorulma direnci) azaltması ve oldukça maliyetli olması gibi dezavantajları da vardır.

Diğer bir taraftan doğal eklem yüzeyleri arasında gözlenen oldukça etkili kayganlığa ve düşük sürtünme kuvvetine şu an kullanılan yapay eklemlerde ulaşılamamıştır. Yaygın bir şekilde kullanılan metalik baş ve UMAPE arasındaki aşınma mekanizması sert temas ve deformasyondan kaynaklanmaktadır ancak daha hidrofilik bir UMAPE yüzey ile doğal eklem yüzeyleri arasındaki gibi kayganlık sağlanabilir. Bu nedenle yapay eklemlerin kullanım süresini arttırmak için uygulanabilecek bir yaklaşım yapay eklem yüzeyini doğal eklemin karakteristik yüzey özelliklerine benzetmektir [5, 6]. Yapay eklem malzemelerin yüzeylerinde yapılacak modifikasyonlarla kazandırılacak özellikler ile protez malzemelerin aşınmasına bağlı kemik erimesi problemlerinin en aza indirilebileceği düşünülmektedir. Ayrıca, yüzey kayganlığının arttırılması ile protezler üzerinde etkili olan dönme momentinin azalması sağlanabilir ve bu şekilde de aseptik gevşeme riski azaltabilir. Polimerik malzemelerin yüzey özellikleri farklı yaklaşımlar (fiziksel, kimyasal kaplama) kullanılarak modifiye edilebilir [5]. Bu yöntemler arasından yüzeyden başlatılan aşı polimerizasyon yöntemi ile yüzeye polimerlerin homojen, yüksek yoğunlukta ve kimyasal olarak bağlanması avantajlıdır. Polimerik malzemelerin yüzeyine aşılanan polimerlerin kalınlığını kontrol edebilmek için kontrollü aşı kopolimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır [7].

Bu tez çalışmasında amaçlanan bu yaklaşımdan yola çıkarak total kalça protezlerinin bileşenlerinden biri olan yuvaların yapımında kullanılacak olan UMAPE'e UV ile başlatılan polimerizasyonla akrilik asit aşılamaktır. Aşılanan poli(akrilik asit) ile yüzeyde tutulabilecek sinoviyal sıvı tabakası sayesinde yüzeye kayganlık kazandırılabileceği ve sürtünme kuvvetinin en aza indirilebileceği öngörülmektedir. UMAPE yüzeylere geleneksel radikal polimerizasyonu ve kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) ile PAA aşılanmıştır. UMAPE örneklerin yüzeyinde farklı kalınlıkta aşılamalar elde edebilmek için farklı monomer derişimi, ışınlama süresi, lamba uzaklıkları ve monomer/ RAFT ajani oranı ile aşılamalar optimize edilmiştir. Aşılamalar hem toz hem de konsolide haldeki UMAPE örneklere yapılmıştır.

UMAPE yüzeylere PAA aşılandıktan sonra FT-IR/ATR, elementel analiz, X-ışınları fotoelektron spektropisi (XPS), temas açısı ile yüzey karakterizasyonları yapılarak aşılama sonrası yüzeyde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Aşılama sonrası malzemelerin mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler gerilme ve darbe

dayanım testleri ile yapılmıştır. Malzemelerin aşınma testleri ise sığır serumu içerisinde iki eksenli ve yörüngesel hareket uygulanarak incelenmiştir.

PAA aşılanan toz örneklerden hazırlanan konsolide örneklerde meydana gelen aşınmanın konsolide edilmiş örneklerin yüzeyine PAA aşılanarak elde edilen örneklerde meydana gelen aşınmaya kıyasla daha az olduğu görülmüştür. PAA aşılanmış toz örneklerden hazırlanan konsolide örneklerin yüzeylerinde ve yığınında PAA aşılanmış örneklerin bulunması diğer bir deyişle aşılanmış hidrofilik polimer yoğunluğunun daha fazla olmasından dolayı yüzeyde daha fazla sıvının tutulması aşınmanın daha az olmasına neden olmaktadır. Hem geleneksel hem de kontrollü radikal polimerizasyonları ile PAA aşılanmış toz örneklerden hazırlanan konsolide örneklerin aşınma hızlarında işlem görmemiş UMAPE toz örneklerden hazırlanan konsolide örneklerinkine kıyasla yaklaşık %55 azalma sağlanmıştır. Yaklaşık olarak aynı aşılama yüzdesine sahip UMAPE-g-PAA örnekler için aşılanan zincirlerin uzunlukları RAFT yöntemi ile kontrol edildiğinde örneklerin aşınma hızları ve sürtünme katsayılarında pek bir farklılık gözlemlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: UMAPE, UV aşılama, kalça protezi, RAFT, kayganlık, kontrollü radikal polimerizasyonu

ABSTRACT

Controlled Grafting of Poly (Acrylic Acid) From Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Surfaces to Impart Lubrication to Hip Implants

Ayşe Bakar Atıcı

Doctor of Philosophy, Chemistry Department

Supervisor: Prof. Dr. Olgun Güven Co-supervisor: Dr. Ebru Oral

September 2018, 163 Pages

At present, 80% of total hip prosthesis (THP) has achieved 20 years of usability [1]. In the meantime, due to the increase in the number of total joint artroplasty and continuous decrease in the average age of patients with the increase in the average age, there is a need to increase the lifetime of implant materials [2]. The most common reason of revision surgeries is aseptic loosening [3]. The reason for aseptic loosening is osteolysis caused by the released of UHMWPE wear particles over time [4].

The wear problem of ultra high molecular weight (UHMWPE) based implant materials is significantly reduced with crosslinking by using ionizing radiation. Radiation crosslinked and wear resistant UHMWPE implants has been clinically used since the 1990s and still in use for clinical applications. However, high energy radiation has critical disadvantages such as its adverse effects on mechanical properties and its high cost. On the other hand, the highly effective lubrication and low friction coefficient as natural articular joint surfaces has not been achieved so far. However, the mechanism of wear between metallic head and UHMWPE is due to the hard contact and deformation. More hydrophilic UHMWPE surface may provide lubricity as the one in between natural articular surfaces. Therefore, one of

the approach that can be applied to extend the lifetime of artificial joint is mimicking their surface properties to the characteristic surface properties of natural articular joint [3]. It is thought that bone resorption problems due to the wear of implant materials can be minimized by modification of artificial joint surfaces. In addition, increasing the surface lubrication can reduce the rotational torque acting on the prostheses, thereby reducing the risk of aseptic loosening. Surface properties of polymeric materials can be modified using different methods (physical, chemical coating) [5]. Among these methods, surface initiated grafting method is adventegeous in terms of homogenous, high density and chemical bonding of polymers to the surface. Controlled graft polymerization methods are used to control the thickness of grafted polymers to the surface of polymeric materials [7].

The aim of this thesis is grafting acrylic acid (AA) by UV initiated polymerization to UHMWPE liner surface which is one of the component of total hip prosthesis. It is predicted that the synovial fluid layer which can be held on the surface by the grafted poly(acrylic acid) (PAA) can provide lubricious surface and reduce the friction force. PAA was grafted to UHMWPE by using conventional radical polymerization and reversible addition fragmentation chain transfer polymerization (RAFT) which is one of the controlled radical polymerization methods. In order to obtain grafted layers with different thickness on the surface of UHMWPE samples, grafting conditions were optimized by using various monomer concentrations, irradiation time, UV lamp distances and monomer/RAFT agent ratios. Grafting applied for both powder and consolidated forms of UHMWPE. Alterations in the surface properties after grafting PAA to UHMWPE surfaces have been investigated by using surface characterization methods, FT-IR/ATR, elemental analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), contact angle. Changes in the mechanical properties after grafting PAA onto UHMWPE surfaces have been investigated by using tensile and impact strength tests. The wear test of samples were investigated by applying biaxial and rotational motion in bovine serum.

We observed that consolidated samples prepared from PAA grafted UHMWPE powder samples have lower wear rates than samples prepared by grafting PAA to the surface of consolidated UHMWPE. Consolidated samples prepared from PAA grafted UHMWPE powder samples have higher amount of grafted hydrophilic

polymers in the bulk and surface thus those samples absorb more fluid on the surface and exhibit lower wear rates. We obtained 55% percent decrease on wear rates for consolidated samples which prepared from PAA grafted UHMWPE samples and synthesized by conventional and controlled radical polymerization methods. Controlling the length of grafted chains by RAFT method does not provide significant differences in wear rates and friction coefficients for samples that have almost same percentage of grafting degree.

Keywords: UHMWPE, UV irradiation, hip implant, RAFT, lubrication, controlled radical polymerization

TEŞEKKÜR

Eğitim hayatım boyunca tüm bilgi birikimi, tecrübesi ve desteğiyle yanımda olan Değerli Hocam, Sayın Prof. Dr. Olgun GÜVEN'e bana öğrettiği herşey için sonsuz teşekkür ederim.

Eş danışmanım olan Dr. Ebru Oral'a çalışmalarımda sağladığı değerli fikirleri ve motive edici desteği için sonsuz teşekkür ederim.

Harris Ortopedi Laboruvarı direktörü olan Orhun K. Muratoğlu'na bana Harris Ortopedi Laboratuvarlarında çalışma imkanı verdiği ve her zaman pozitif, cesaretlendirici tavrıyla çalışmalarıma sağladığı destek için sonsuz teşekkür ederim.

Polimer Kimyası Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Murat Şen'e eğitim hayatım boyunca bana verdiği destek ve katkılarından ötürü teşekkür ederim.

Her zaman candan ve yardımsever yaklaşım ile yanımda oldukları için Prof. Dr. Pınar Akkaş Kavaklı'ya ve Doç.Dr. Murat Barsbay'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yurt içi doktora ve doktora sırası yurt dışı bursları ile beni maddi olarak destekleyen TUBİTAK'a ve uluslarası işbirliği desteği için Hacettepe Üniversite'si BAB'a teşekkür ederim.

Harris Ortopedi Laboratuvarındaki ve Hacettepe Üniversitesi Polimer Kimyası Anabilim Dalındaki tüm çalışma arkadaşlarıma katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Sevda Annem, Ali Babam ve canım kardeşim Ersin Atıcı'ya tüm destekleri için tüm kalbimle teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her an yanımda olan, eğitim hayatım boyunca maddi, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, bana duydukları güvenle her konuda beni cesaretlendiren ve yol gösteren canım anneme, babama, ablama ve kardeşime tüm fedakârlıkları için sonsuz teşekkür ederim.

Birlikte her zorluğu aşabileceğim gücünü bana veren canım sevgilim, sırdaşım, çalışma arkadaşım Ali Eren Atıcı'ya ve bize hayatta yaşanabilecek en güzel mutlululuğu yaşatan canım oğlum Leonardo Mercan Atıcı'ya hayatımın en güzel renkleri oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ETİK
ÖZET……i
ABSTRACT……iv
TEŞEKKÜR……vii
İÇİNDEKİLER……viii
TABLOLAR……xi
ŞEKİLLER……xiii
SİMGELER ve KISALTMALAR……xx
1.GİRİŞ……1
2.BİYOMALZEMELER……5
2.1. Total Kalça Artroplastisi (TKA)……7
2.1.1. Total Kalça Artroplastisi (TKA) Bileşenleri……9
2.1.1.1. Metal Bileşenli İmplant Malzemeler……12
2.1.1.2. Seramik Bileşenli İmplant Malzemeler……13
2.1.2.3. Polimerik Bileşenli İmplant Malzemeler……14
2.2. Polimerlerin Aşınması……15
2.2.1. UMAPE'nin aşınması……18
2.3. Total kalça Artroplastide Yaşanan Problemler……18
3. ULTRA MOLEKÜL AĞIRLIKLI POLİETİLEN (UMAPE)……21
3.1. UMAPE'nin Ortopedik Alanda Kullanılmaya Başlaması……23
3.2. Birinci Nesil UMAPE Malzemeler……25
3.2. İkinci Nesil UMAPE Malzemeler……28
4. ÇAPRAZ BAĞLANMA ……32
4.1. UMAPE'nin Çapraz Bağlanması……33
4.1.1. UMAPE'nin İyonlaştırıcı Radyasyon ile Çapraz Bağlanması……33
4.1.2. UMAPE'nin UV Işınları ile Çapraz Bağlanması……35
5. YÜZEY MODİFİKASYONU……38
5.1. Yüzey Kayganlığı……38
5.1.1. Hidrate Kayganlık……39
5.1.2. Eklem Kıkırdağının Yapısı ve Malzeme Tasarımı……40
5.2. Biyomalzemelerin Yüzey Özelliklerinin Değiştirilmesi……41
5.2.1. Fizikokimyasal Yüzey Modifikasyon Yöntemleri……43
5.2.1.1. Plazma Uygulamaları……44

5.2.1.2. Kimyasal Buhar Birikimi……..……..45
5.2.1.3. Fiziksel Buhar Birikimi……..……..45
5.2.2. Biyolojik Yüzey Modifikasyon Yöntemleri……..……45
5.3. Polimerik Yüzeylere Aşılama: Yüzeyden ve yüzeye aşılama yöntemleri..…..45
5.3.1. Yüzeyden Aşılama Yöntemleri……..……..47
5.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu……..……..50
5.4.1. Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)…..……51
6. DENEYSEL TEKNİKLER……..……..56
6.1. Kimyasallar……..……..56
6.2. Poli (Akrilik Asit)'in UMAPE'ye Aşılanması……..…….56
6.2.1. UMAPE Toz Örneklere PAA aşılama……..……...56
6.2.1.1. PAA Aşılanmış UMAPE Toz Örneklerin Konsolide Edilmesi……..…58
6.2.2. Konsolide Edilmiş UMAPE Örneklere PAA Aşılama……..……..59
6.2.3. Toz ve Konsolide Örneklere RAFT Polimerizasyonu ile PAA Aşılama..……...60
6.2.4. UV Işınlama Sonrası Fotoliza Uğrayan DDMAT Derişiminin Hesaplanması……61
6.3. Karakterizasyon……..……..61
6.3.1. FT-IR/ATR……..……..61
6.3.2. CHNS/O Elementel Analiz ……..……..62
6.3.4. Temas Açısı…..……..……62
6.3.5. Çekme Testi……..……..……62
6.3.6. IZOD Darbe Dayanımı Testi……..……..63
6.3.7. Aşınma Testi……..……63
6.3.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre……..……63
6.3.9. SEM-EDAX Analizi……..……..63
6.3.10. Aşılama Derecesinin Gravimetrik Olarak Hesaplanması……..……64
6.3.11. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi……..……64
6.3.12. Kinetik (μk) ve statik (μs) sürtünme katsayısı değerlerinin hesaplanması64
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA……..……66
7.1. PAA aşılanan UMAPE örneklere ait sonuçlar ve tartışma.....67
7.1.1. Toz halindeki UMAPE örneklere PAA aşılama.....68
7.1.1.1. PAA aşılanmış UMAPE toz örneklerin konsolidasyonu.....77
7.1.2. Konsolide haldeki UMAPE örneklere PAA aşılama.....87
7.1.3. RAFT polimerizasyonu ile UMAPE örneklere PAA aşılama.....94
7.1.3.1. Konsolide örneklere PAA aşılama.....96

7.1.3.2. Toz örneklere PAA aşılama.....103
8. TEZ ÇALIŞMASINA EK OLARAK YAPILAN ÇALIŞMALAR……..…111
8.1. UMAPE'nin UV ile çapraz bağlanması 113
8.1.1. Uygun UV başlatıcı, UV lambası ve ışınlama ortamının belirlenmesi.....113
8.1.2. UV Başlatıcı derişiminin, ışınlama süresinin ve E vitamininin etkisinin incelenmesi 117
9. TOPLU SONUÇLAR……126
10. KAYNAKLAR……..……129
Özgeçmiş……137

TABLOLAR

Tablo 3. 1. Bazı polietilenlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....21
Tablo 3. 2. UMAPE implant malzemelerin tarihsel gelişimi.....25
Tablo 5. 1. Polimerik malzemeler için uygulanan farklı yüzey modifikasyon yöntemleri [91].....42
Tablo 5. 2. Fizikokimyasal yüzey modifikasyon yöntemleri.....43
Tablo 6. 1. Konsolidasyon şartları 59
Tablo 7. 1. UMAPE ve farklı monomer başlangıç derişimlerinde elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin elementel analiz sonuçları 74
Tablo 7. 2. UMAPE ve farklı ışınlama sürelerinde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin elementel analiz sonuçları 77
Tablo 7. 3. UV reaktör içerisinde farklı ışınlama süreleri ve başlangıç monomer derişimlerinde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin elementel analiz sonuçları 78
Tablo 7. 4. UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama) (kütlece %10)-Virgin UMAPE(kütlece %90) karışımının 180^{o}C ve farklı basınçlarda konsolide edilen örneklerinin DSC analizlerinden elde edilen yüzde kristalinite değerleri 83
Tablo 7. 5. Farklı yüzdelerde karıştırılan ve 180^{o}C sıcaklıkta, 9.92MPa basınçta konsolide edilen UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama)/işlem görmemiş UMAPE örneklerin IZOD darbe testi sonuçları.....84
Tablo 7. 6. Farklı başlangıç monomer derişimlerinde 60 dakika ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin % aşılama derecesi 87
Tablo 7. 7. IZOD darbe dayanımı testi sonuçları 92
Tablo 7. 8. 60 ve 120 dakika UV ile ışınlama sonunda çözeltideki [AA]/[DDMAT] oranı.....96
Tablo 7. 9. 60 ve 120 dakika ışınlanan ve farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin gravimetrik olarak hesaplanan aşılama dereceleri 97
Tablo 7. 10. Farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda 120 dakika ışınlanarak elde edilen PAA homopolimerlerin teorik, deneysel molekül ağırlıkları ve dispersitenin %dönüşüm ile değişimi 101

Tablo 7. 12. İşlem görmemiş UMAPE ve UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin farklı kayganlaştırıcılar içerisindeki kinetik (μk) ve statik (μs) sürtünme katsayısı değerleri 103
Tablo 7. 13. 60, 120, 180 dakika UV ile ışınlama sonunca çözeltideki [AA]/[DDMAT] oranı.....104
Tablo 7. 14. Farklı ışınlama sürelerinde, farklı [AA]/[DDMAT] oranında, %10 başlangıç monomer derişiminde elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin elementel analiz sonuçları 105
Tablo 7. 15. Farklı ışınlama sürelerinde ve farklı [AA]/[DDMAT] oranında gerçekleştirilen aşı polimerizasyonu sırasında oluşan PAA homopolimerlerin teorik, deneysel molekül ağırlıkları ve dispersitenin %dönüşüm ile değişimi 109
Tablo 7. 16. UMAPE-g-PAA toz örneklerden hazırlanmış konsolide örneklerin farklı kayganlaştırıcılar içerisindeki kinetik (μ_k) ve statik (μ_s) sürtünme katsayısı değerleri 111
Tablo 7. 17. Farklı ışınlama sürelerinde %10 başlangıç monomer derişiminde elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin IZOD darbe testi sonuçları.....111
Tablo 8. 1. 3 farklı UV başlatıcı kullanılarak 1 saat ışınlanma sonucunda çapraz bağlanan UMAPE-UV başlatıcı örneklerin çapraz bağlanma yoğunlukları ve aşınma hızları 114
Tablo 8. 2. Işınlanmadan önce farklı yüzdelerde 4-HBP ile karışıtırılan UMAPE örneklerin çekme-uzama testi* sonuçları.....115
Tablo 8. 3. Farklı ortamlarda ışınlanan UMAPE-4HBP(%0.5) örneklerinin aşınma hızları 117
Tablo 8. 4. Işınlanmadan önce ve 30 dakika ışınlanmadan sonra farklı yüzdelerde E vitamini içeren UMAPE-4HBP(%0.5) örneklerin oksidasyon indüksiyon süreleri 124
Tablo 8. 5. UV ile 1 saat ışınlanarak çapraz bağlanan UMAPE (%1.0 E vit)-4HBP (%0.5) örneğinin çapraz bağlanma yoğunlukları, darbe dayanımları ve aşınmalarının gama ışınları ile ışınlanan örneklerle kıyaslanması 125

ŞEKİLLER

Şekil 2. 1. Biyomalzemelerin insan vücudundaki farklı kullanım yerleri 6
Şekil 2. 2. a) Mayalar tarafından fildişinden yapılmış olan yapay diş, b) Mısır'da bir mumyada rastlanan seramikten yapılmış bir yapay göz.....7
Şekil 2. 3. Kalça eklemi yapısı (American Academy of Orthopaedic Surgeons).....8
Şekil 2. 4. Hasar görmüş kalça eklemi yapısı (American Academy of Orthopaedic Surgeons) 9
Şekil 2. 5. Kalça artroplastisinde kullanılmak üzere üretilen metal implant malzemeler için hazırlanan ilk reklam afişlerinden biri 10
Şekil 2. 6. Total kalça artroplastisi (TKA) bileşenleri.....11
Şekil 2. 7. Farklı malzemelerden hazırlanan eklem yüzeyleri, A) metal baş-polimer yuva, B) metal baş-metal yuva, C) seramik baş- polimer yuva, D) seramik baş-seramik yuva 12
Şekil 2. 8. 2003-2012 yılları arasında Amerika'da gerçekleştirilen toplam kalça artroplasti sayıları.....12
Şekil 2. 9. Charnley tarafından dizayn edilmiş PTFE femur baş ve asetabular yuva (Şu anda Wrightington'daki Charnley müzesinde sergilenmektedir) 15
Şekil 2. 10. Çelik yüzeye karşı sürtünen poliamid yüzeyde meydana gelen çizilme aşınması 16
Şekil 2. 11. Adhezif aşınmanın şematik gösterimi 16
Şekil 2. 12. Yüzey yorgunluğu sonucunda aşınan poliakrilat yüzeyinin SEM görüntüsü 17
Şekil 2. 13. Tabakalar halinde aşınmış UMAPE implant malzeme 17
Şekil 2. 14. Revizyon ameliyatlarının gerçekleşmesine sebep olan problemler (ABD Eklem Değiştirme Kayıtlarına ait 2016 yılı raporu) 19
Şekil 2. 15. Aşınma sonucu çıkan parçacıklar tarafından tetiklenen osteoliz (kemik erimesi) mekanizması 20
Şekil 3. 1. UMAPE implant malzemelerin üretim aşamaları.....22
Şekil 3. 2. Harry Craven tarafından tasarlanan, PTFE ve UMAPE pinlerin aşınma testlerinin yapıldığı aşınma testi cihazı.....24
Şekil 3. 3. e-demetleri ile çapraz bağlanan ve sonrasında tekrardan eritilen UMAPE'nin aşınma testi sonuçları (Muratoglu, Bragdon et al. 1999).....26
Şekil 3. 4. UMAPE' nin oksidasyon mekanizması [9].....27

Şekil 3. 5. Yüksek oranda çapraz bağlanmış (100 kGy) ve ısıl muameleye sokulmuş (tavlama ve tekrar eritilen) iki UMAPE örnek ve ışınlanarak sterilize edilen (30 kGy) UMAPE örneğin çekme-uzama eğrileri (Tekrar eritilen örneğin kristalinitesi %43, tavlama yapılan örneğin kristalinitesi %60) 28
Şekil 3. 6. E vitaminini oluşturan tokoferol ve tokotrienollerin kimyasal yapıları....29
Şekil 3. 7. Alfa-tokoferol yapısının antiokidasyon mekanizması [67] 29
Şekil 3. 8. A) İnert gaz atmosferinde konveksiyon fırının içerisinde çapraz bağlı UMAPE örneğe E vitamininin yüklenmesi, B) Yüklenen örneğin kalınlığına göre E vitamini indeksi [37, 68].....30
Şekil 4. 1. I) İntermoleküler, II) intramoleküler çapraz bağlanmanın şematik gösterimi 32
Şekil 4. 5. Birinci ve ikinci dereceden makroradikallerin oluşma mekanizması.....34
Şekil 4. 6. Y tipi-çapraz bağlanma mekanizması 34
Şekil 4. 7. H tipi-çapraz bağlanma mekanizması.....35
Şekil 4. 8. H_2 oluşma mekanizması 35
Şekil 4. 9. 1. tip foto-başlatıcının radikal oluşturma mekanizması 36
Şekil 4. 10. 2. tip foto-başlatıcının radikal oluşturma mekanizması 36
Şekil 5. 1. Kayganlık türleri.....39
Şekil 5. 2. Hidrate kayganlığın şematik gösterimi [82] 40
Şekil 5. 3. Eklem kıkırdağı yüzeyinin fırça gibi (brush like) yapısının şematik gösterimi [85].....41
Şekil 5. 4. Doğal eklem kıkırdağının yüzeyi taklit edilerek yüzeyde hidrate kayganlığın sağlanmasının şematik gösterimi [83].....41
Şekil 5. 5. Fiziksel kaplama yöntemi.....43
Şekil 5. 6. a)Yüzeye aşılama ve b)yüzeyden aşılama yöntemleri.....46
Şekil 5. 7. Aşılanmış polimer zincirlerinin farklı konformasyon yapılarının şematik gösterimi, A, B) hidrate olmuş ve olmamış mantar konformasyonu, C, D) hidrate olmuş ve olmamış fırça konformasyonu.....47
Şekil 5. 8. Çeşitili fotobaşlatıcılar, a) aminoalkilfenonlar, b) benzoin eterleri c) asetofenonlar, d) benzofenon, e) Michler keton, f) 2-kloro tiyokzanton.....48
Şekil 5. 9. Açilfosfin oksitlerin UV ile bozulma mekanizması 48
Şekil 5. 10. Benzofenonun UV ile bozulma mekanizması.....49
Şekil 5. 11. Polipropilen yüzeyine UV ile başlatılan aşı polimerizasyon yöntemi ile iki basamakta akrilik asit aşılanmasının şematik gösterimi [98].....50

Şekil 5. 12. RAFT polimerizasyonu mekanizması (Moad, Rizzardo et al. 2008)...52
Şekil 5. 13. RAFT polimerizasyonu esnasında polimer zincirlerinin şematik gösterimi (Moad, Rizzardo et al. 2008) 53
Şekil 5. 14. Bazı monomerlerin polimerizasyonları için kullanılabilecek RAFT ajanları (Barner-Kowollik, Blinco et al. 2012).....54
Şekil 6. 1. a) Polietilen, b) akrilik asit, c)DDMAT, d) benzofenon, e) 4-hidroksibenzofenon, f) Michler keton.....56
Şekil 6. 2. a) Osram Vitalux UV lamba ile hazırlanan UV polimerizasyon sistemi, b) UV reaktör.....58
Şekil 6. 3. Paslanmaz çelik kalıp bileşenleri, a)Düz plaka, b)erkek kısım, c)dişi kısım, d)bileşenlerin biraraya getirilmiş hali.....59
Şekil 6. 6. Düzeneğin şematik olarak gösterimi 65
Şekil 7. 1. a)12 cm, b)9 cm ve c)6 cm lamba uzaklıklarında %10 başlangıç monomer derişiminde ve 180 dakika ışınlama süresinde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin FT-IR Spektrumları 69
Şekil 7. 2. (a)UMAPE (GUR 1020) ve (b)%5, (c)%10, (d)%20, (e)%25, (f)%30 başlangıç monomer derişimlerinde 90 dak ve 6 cm lamba uzaklığında ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin FT-IR spektrumları 70
Şekil 7. 3. FT-IR spektrumunda 1720 cm-1 civarlarında gözlemlenen karbonil piki altında kalan alanların başlangıç monomer derişimi ile değişimi.....70
Şekil 7. 4. (a)UMAPE (GUR 1020) ve (b)%5, (c)%10, (d)%20, (e)%25, (f)%30 başlangıç monomer derişimlerinde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerinin XPS spektrumları.....72
Şekil 7. 5. (a)UMAPE (GUR 1020), (b)%30 başlangıç monomer derişiminde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin C 1s XPS spektrumları 73
Şekil 7. 6. UMAPE ve farklı %aşılama derecesine sahip UMAPE-g-PAA toz örneklerin sıkıştırılması ile elde edilen pelet örneklerin ve PAA homopolimerinin su ile oluşturduğu temas açısı değerleri.....75
Şekil 7. 7. (a)UMAPE (GUR 1020) ve (b)30, (c)60, (d)90, (e)120, (f)150, (g)180 dak, %10 başlangıç monomer derişiminde ve 6 cm lamba uzaklığında ışınlanarak elde edilen MAPE-g-PAA toz örneklerin FT-IR Spektrumları 76
Şekil 7. 8. FT-IR spektrumunda 1720 cm^{-1} civarında gözlemlenen karbonil piki altında kalan alanın ışınlama süresi ile değişimi 76

Şekil 7. 9. UMAPE, farklı ışınlama sürelerinde elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin sıkıştırılması ile elde edilen örneklerin su ile oluşturduğu temas açısı değerleri 77
Şekil 7. 10. a)UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama) (kütlece %10)-işlem görmemiş UMAPE(kütlece%90), b) UMAPE-g-PAA(kütlece%50)- işlem görmemiş UMAPE(kütlece %50) örneklerin SEM-EDX O atomu profilleri 79
Şekil 7. 11. 160^{o}C sıcaklık ve 9.92 MPa basınçta konsolide edilen ve farklı yüzdelerde (kütlece) karıştırılarak hazırlanan UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama)/işlem görmemiş UMAPE örneklerin çekme-uzama eğrileri 80
Şekil 7. 12. Farklı yüzdelerde karıştırılan UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama)/işlem görmemiş UMAPE örneklerin UTS ve EAB değerlerinin karışımdaki UMAPE-g-PAA yüzdesine bağlı olarak değişimi 82
Şekil 7. 13. UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama) (kütlece %10)-işlem görmemiş UMAPE(kütlece %90) karışımının farklı sıcaklık ve basınçlarda konsolide edilen örneklerinin DSC eğrileri 83
Şekil 7. 14. a1-2) İşlem görmemiş UMAPE, b1-2) UMAPE-g-PAA(%10)- İşlem görmemiş UMAPE(%90), c1-2) UMAPE-g-PAA(%25)-İşlem görmemiş UMAPE(%75) konsolide örneklerin optik mikroskop görüntüleri 85
Şekil 7. 15. Farklı oranlarda (kütlece %10, 25, 50, 100) karıştırılan UMAPE-g-PAA/işlem görmemiş UMAPE örneklerin aşınma hızı değerlerinin karışımdaki UMAPE-g-PAA yüzdesine bağlı olarak değişimi 86
Şekil 7. 16. Farklı oranlarda (kütlece %10, 25, 50, 100) karıştırılan UMAPE-g-PAA/işlem görmemiş UMAPE örneklerin absorpladıkları %sıvı miktarı 87
Şekil 7. 17. %5, %10 ve %20 başlangıç monomer derişimlerinde 60 dakika ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin ve UMAPE örneğin FT-IR Spektrumları 88
Şekil 7. 18. FT-IR spektrumunda 1724 cm-1 civarında gözlemlenen karbonil piki altında kalan alanların başlangıç monomer derişimi ile değişimi 89
Şekil 7. 19. %5, %10 ve %20 başlangıç monomer derişiminde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA konsolide örneklere ve işlem görmemiş UMAPE örneğe ait XPS spektrumları 90
Şekil 7. 20. Farklı %aşılama derecesine sahip UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin su ile oluşturduğu temas açısı değerleri 91

Şekil 7. 21. UMAPE-g-PAA örneklerin UTS ve EAB değerlerinin %aşılama derecesine bağlı olarak değişimi 92
Şekil 7. 22. UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin aşınma hızının %aşılama derecesine bağlı olarak değişimi 93
Şekil 7. 23. UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin absorpladıkları %sıvı miktarıın %aşılama derecesine bağlı olarak değişimi 93
Şekil 7. 24. RAFT ajanının, S-dodesil-S′-(α,α′-dimetil-α″-asetik asit)tritiyokarbonat, DDMAT, kimyasal yapısı 95
Şekil 7. 25. Su-aseton çözeltisi içerisinde DDMAT'nin UV absorpsiyon spektrumu 95
Şekil 7. 26. Farklı ışınlama sürelerinde (60, 120, 180 dakika) UV lamba (280-400 nm) ile ışınlanan DDMAT'nin ile fotoliz sonucu derişiminin zamana bağlı olarak değişimi 95
Şekil 7. 27.120 dakika ışınlanan ve farklı [AA]/[DDMAT]:504.5, 672.6, 1009.0 oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin FT-IR spektrumları 98
Şekil 7. 28. 120 dakika ışınlanan ve farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin a-1,2) ([AA]/[DDMAT]: 672.6 ve 1009.0 genel tarama spektrumları, sırasıyla b-1,2) yüksek çözünürlüklü S2p spektrumları 99
Şekil 7. 29. Farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda 120 dakika ışınlanma sonucu çözeltide oluşan PAA homopolimerlerin BAK kromatogramları 100
Şekil 7. 30. 60 ve 120 dakika ışınlanan ve farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin aşınma testi sonuçları (Örneklere ait sütunların üzerine % aşılama değerleri yazılmıştır) 102
Şekil 7. 31. 60 ve 120 dakika ışınlanan ve farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin absorpladıkları % sıvı miktarı 102
Şekil 7. 32. RAFT yöntemi ile hazırlanan UMAPE-g-PAA örneklerden hazırlanan konsolide örnekler (konsolidasyon şartları, 180^{o}C, 9.92 MPa) 104

Şekil 7. 33. Farklı ışınlama sürelerinde, farklı [AA]/[DDMAT] oranında ve %10 başlangıç monomer derişiminde elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin FT-IR spektrumları 106
Şekil 7. 34. Farklı ışınlama sürelerinde, farklı [AA]/[DDMAT] oranında ve %10 başlangıç monomer derişiminde elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin a-1,b-1,c-1)60 dakika ve [AA]/[DDMAT]:924.0, 120 dakika ve [AA]/[DDMAT]:1009.0 , 180 dakika ve [AA]/[DDMAT]:1083.0 ışınlamaların genel tarama spektrumları ve a-2,b-2,c-2) yüksek çözünürlüklü S2p spektrumları..... 107
Şekil 7. 35. Farklı ışınlama sürelerinde ve farklı [AA]/[DDMAT] oranında gerçekleştirilen aşı polimerizasyonu sırasında oluşan PAA homopolimerlerin BAK kromatogramları 108
Şekil 7. 37. Farklı ışınlama sürelerinde (60, 120, 180 dak) ışınlanarak farklı aşılama yüzdesinde elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin aşınma testi sonuçları 110
Şekil 7. 38. Farklı ışınlama sürelerinde (60, 120, 180 dak) ışınlanarak farklı aşılama yüzdesine sahip UMAPE-g-PAA örneklerin aşınma testi sonuçları absorpladıkları % sıvı miktarı..... 110
Şekil 8. 1. a-1,2) Çözelti halinde ve b-1,2) katı halde karıştırılan UMAPE-4-HBP örneklerin konsolidasyondan sonraki SEM görüntüleri..... 115
Şekil 8. 2. 30 ve 60 dakika ışınlanan UMAPE-4HBP (%1) örneklerinin aşınma hızının UV lambanın şiddeti ile değişimi..... 117
Şekil 8. 3. Çapraz bağlanma yoğunluğunun ışınlama süresi ve UV başlatıcı (4-HBP) derişimine bağlı olarak değişimi 118
Şekil 8. 4. Farklı UV başlatıcı derişimlerindeki UMAPE-4-HBP örneklerinin UTS değerlerinin UV ışınlama süresine bağlı olarak değişimi..... 119
Şekil 8. 5. Farklı UV başlatıcı derişimlerindeki UMAPE-4HBP örneklerinin EAB değerlerinin UV ışınlama süresine bağlı olarak değişimi..... 119
Şekil 8. 6. UMAPE-4HBP(%0.5) örneklerinin aşınma hızının UV ışınlama süresine bağlı olarak değişimi 120
Şekil 8. 7. 30 dakika ışınlanan UMAPE-4HBP örneklerinin aşınma hızının UV başlatıcı derişimine bağlı olarak değişimi..... 121
Şekil 8. 8. 30 ve 60 dak ışınlanmış olan UMAPE(E vitamini)-4HBP(%0.5) örneklerinin çapraz bağlanma yoğunluklarının (ÇBY) E vitamini yüzdesi ile değişimi 122

Şekil 8. 9. 30 ve 60 dak ışınlanmış UMAPE(E vitamini)-4HBP(%0.5) örneklerinin aşınma hızlarının E vitamini derişimi ile değişimi 122
Şekil 8. 10. E vitamini içeren (%1) ve içermeyen UMAPE-4HBP(%0.5) örneklerinin aşınma hızlarının ışınlama süresi ile değişimi.....123

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

μm	Mikrometre
nm	Nanometre
mm^3	Milimetreküp
cm	Santimetre
μS	Mikrosiemens
kGy	Kilogray
Å	Angstrom
H	Entalpi
W	Watt
^oC	Santigrat derece
MPa	Megapascal
kJ	Kilojoule
M	Molar

Kısaltmalar

TKA	Total kalça artroplastisi
UMAPE	Ultra molekül ağırlıklı polietilen
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
AA	Akrilik asit
PAA	Poli (akrilik asit)
DDMAT	S-dodesil-S′-(α,α′-dimetil-α″-asetik asit)tritiyokarbonat
PTFE	Poli(tetrafloroetilen)
MPC	2-metakriloil-oksietil fosforil kolin
VAc	Vinilasetat
UV	Ultraviyole
RAFT	Tersinir katılma-ayrılma transfer zincir aktarımı polimerizasyonu
DSC	Diferantial taramalı kalorimetre
TGA	Termogravimetrik analiz
FT-IR/ATR	Fourier-transform Infrared/Attenuated Total Reflectance
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi

BAK	Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi
POD	Pin on disk
SEM-EDAX	Taramalı elektron mikroskobu-Enerji dispersiv X-ışını
TVI	Trans vinil indeksi
ÇALIS	Çok Açılı Lazer Işık Saçılması
EAB	Kopmadaki uzama
UTS	Gerilme dayanımı
YS	Akma dayanımı
MD	Milyon devir
ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Enstitüsü
ISO	Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO)
MK	Michler keton
BP	Benzofenon
4-HBP	4-Hidroksibenzofenon
EDTA	Etilen diamin tetra asetikasit

1. GİRİŞ

Primer osteoartrit (kalça kireçlenmesi), osteoporoz (kemik erimesi), romatizmal artrit, gelişimsel kalça displazisi, Perthes hastalığı gibi pek çok hastalık kalça eklemini olumsuz etkilemektedir. Bu hastalıkların yol açtığı eklem dejenerasyonu sonuçta kalça ağrılarına yol açmaktadır. Hareketli bir yaşamı kısıtlayacak bu gibi sorunları aşmak ve hastanın yaşam kalitesini arttırmak amacıyla pek çok cerrahi girişim (düzeltici osteotomiler vb.) yapılmaktadır. Bu girişimler erken evrelerde olumlu sonuçlar verebilmektedir ancak eklem dejenerasyonunun ileri düzeyde olduğu hastalarda total kalça artroplastisi çoğunlukla tek seçenek olmaktadır. Bozulmuş eklem yüzeylerinin yapay malzemeler kullanılarak restore edilmesi hastaların acısını azaltmakta ve kalça fonksiyonlarını oldukça arttırmaktadır. Bu amaçla geliştirilmeye çalışılan total kalça protezi malzemelerinde amaçlanan, malzemelerin işlevlerini arttırarak hastaların ağrısını en aza indirmek [8] ve hareket yeteneğini azaltmadan stabiliteyi sağlamaktır. İlk olarak 1962 yılında klinik çalışmaları Sir John Charnley tarafından başlatılan ultra moleküler ağırlıklı polietilenden (UMAPE) yapılan total kalça artroplastisi (TKA) bileşenleri hala en yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Son 30 yılda 4 milyondan fazla insana metalik femur baş ve UMAPE yuvadan oluşan total kalça protezleri yerleştirildiği tahmin edilmektedir [9]. Kuşkusuz UMAPE'den yapılan protez malzemelerin bu denli tercih edilmesi UMAPE'nin sürtünmeye ve darbeye karşı dayanıklı, biyouyumlu bir malzeme olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak UMAPE protez malzemeleri kullanan hastaların klinik sonuçlarında, proteze bağlı kemik erimesi problemlerinin ortaya çıktığı görülmüştür. Bu durum hastaların tekrar ameliyata ihtiyaç duymasının yaygın sebebidir.

UMAPE malzemelerin kullanılmaya başladığı ilk 35 yıl içerisinde (1962-1997) pek ilerleme katedilmemişken, son yıllarda bugün hala klinik olarak da kullanılmakta olan ve ikinci jenerasyon olarak kabul edilen oksidatif kararlılığa sahip, aşınmaya ve kırılmaya karşı dirençli malzemeler geliştirilmiştir. Bunun için ilk olarak radyasyonla çapraz bağlanan UMAPE'lerin aşınma problemleri azaltılmış ancak bununla birlikte kristalin bölgelerdeki radikallerin uzun süre kristalin bölgelerde hapsolması ve zamanla amorf ve kristalin bölgelerin arayüzeylerine difüzlenerek oksidasyona sebep olmasından dolayı mekanik özelliklerin azaldığı görülmüştür [10-12]. Bu sorun farklı stratejiler uygulanarak engellenmeye çalışılmıştır. Yöntemlerden biri

ışınlanma sonrası UMAPE'ler eritilerek oluşan radikallerin etkili bir şekilde yok edilmesidir. Ancak bu yöntem kristalineyi azalttığı için çapraz bağlı UMAPE'lerin yorulma dayanımında azalmaya neden olmuştur [13]. Diğer bir yöntem ise ışınlama sonrası UMAPE'lere erime sıcaklığının altında tavlama işlemi uygulayarak kristalin bölgelerde hapsolan radikallerin sıcaklığın etkişi ile bir araya gelerek sönümlenmesini sağlamaktır. Bu yöntemle de radikaller tamamen yok edilemediği için oksidasyon problemi tam olarak çözülememiştir. En son uygulanan en etkili yöntem ise ışınlanan UMAPE örneklere E vitamini gibi antioksidanları entegre etmektir. Bu yöntem 2007 yılından beri klinikte kullanılan implantların (E-Poly^{TM} ve sonra E1T^{M}) hazırlanması için en yaygın olarak kullanılan yöntemdir [13].

Uzun yıllardır UMAPE implant malzemelerin aşınma direncini arttırmak amacıyla uygulanan çapraz bağlanma yöntemi en yaygın olarak iyonlaştırıcı radyasyon kaynakları (gama veya e-demetleri) kullanarak yapılmaktır. Ancak iyonlaştırıcı radyasyonun oda sıcaklığında, çapraz bağlayıcı ajan kullanmadan çapraz bağlama gibi avantajlarının yanı sıra malzemenin kopmadaki uzama, çekme direnci, darbe dayanımı gibi önemli mekanik özelliklerini azaltması [14] ve oldukça maliyetli olması gibi dezavantajları da vardır. Mekanik özelliklerin daha az etkilenmesi için önerilen yaklaşımlardan biri çapraz bağlanmayı sadece yüzeyle sınırlandırarak yüzeyde aşınma direncinin arttırılması ve yığının çapraz bağlanmasını engelleyerek dayanım ve tokluğunun korunmasını sağlamaktır [15-17]. Bu sebeple son yıllarda UMAPE implant malzemeleri çapraz bağlamak için derinlik penetrasyonun kontrol edilebileceği, in-situ çapraz bağlamanın gerçekleştirilebileceği daha ekonomik ve daha hızlı alternatif çapraz bağlama yöntemleri aranmaktadır.

Kurtz ve arkadaşları Amerikan ulusal istatistik enstitüsü verilerine dayanarak 2011 yılı içinde tüm artroplastilerin %50'den fazlasının 65 yaş altı hastalara uygulandığını hesaplamışlardır. 2030 yılında ise genç hastaların TKP ameliyatlarının %52'sini oluşturacağı öngörülmüştür [18]. Bu rakamlar daha genç ve beklentisi daha yüksek bir hasta grubuyla karşılaşılacağını ve uzun ömürlü implant üretimi için protez tasarımı ve implant özelliklerinin daha da fazla geliştirilmesi gerektiğini göstermektedir. İdeal bir protez, üzerine yüklenebilecek kuvvetin etkisini (stress shielding) önleyecek kadar esnek ve mekanik dayanım sağlayacak kadar da sert olmalıdır. Ayrıca protezin özelliklerini geliştirmek için uygulanacak olan yüzey

kaplamasının da protezin kemikle teması sonrasında aşınmayacak dayanıklılıkta olması gerekmektedir.

Doğal eklem kıkırdağının yüzeyinde bulunan kolajen ağ, hiyaluronik asit ve proteoglikanlar sayesinde yüzeyin temas ettiği sinoviyal sıvı ile yüzeyde sağladığı hidrodinamik kayganlık (lubrikasyon) kıkırdak yüzeyinin sürtünerek aşınmasını önler ve hareketi kolaylaştırır. Son yıllarda aşınma problemlerini önlemek amacıyla yapılan bazı çalışmalarda eklem yüzeyinin doğal yapısını taklit etmek amacıyla UMAPE yüzeylere çeşitli biyouyumlu polimerlerle hidrofilik özellik kazandırılmaya çalışılmaktadır. Bu sayede yüzeyin temas halinde olduğu sıvıyı tutması sağlanarak yüzeyde hidrate kayganlık oluşturulması ve temas halindeki iki yüzey arasındaki sürtünme kuvvetini minimuma indirmesi hedeflenmektedir. Bu yaklaşımda amaçlanan, protezin tüm yüzeyinde belirli bir kalınlıkta ve uzun süre kayganlık sağlayabilecek bir yüzey oluşturmaktır. Bunun için yüzeye aşılanacak polimerin kimyasal olarak bağlanması, modifikasyonun tüm yüzeyde homojen ve belirli bir kalınlıkta olması gerekir. Polimerlerle yüzeylerin modifiye edilmesinde uygulanan ana yaklaşımlar: kaplanacak yüzeyi polimer çözeltisine daldırarak ya da döndürerek (spin) yüzeyde sağlanabilecek fiziksel kaplama veya polimerlerdeki fonksiyonel gruplardan yararlanarak yüzeye kimyasal olarak bağlama ya da monomerleri yüzeyde polimerleştirerek yüzeye kimyasal olarak bağlamadır. Fiziksel kaplama yöntemi polimerlerin yüzeyden kolaylıkla kopması gibi dezavantajlara sahipken kimyasal olarak bağlama polimerlerin yüzeye kalıcı olarak aşılanmasını sağlamaktadır [12]. Polimerik malzemeler radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyon yöntemi ile modifiye edilebilir ve bunun için gama, elektron demetleri veya UV ışınları kullanılarak aşılama için yüzeyde aktif merkezler oluşturulabilir. Bu yöntemler arasından UV polimerizasyon yöntemi kolay olması ve yığın polimerin özelliklerini değiştirmeden sadece yüzeyde istenen özelliklerin kazandırılabilmesi açısından avantajlıdır [19]. Son yıllarda ise aşılama yöntemleri yüzey özelliklerini tam olarak kontrol etmek için kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri ile birlikte uygulanmaya başlanmıştır. Bu sayede yüzeye aşılanan polimerlerin zincir yapısı, fonksiyonalitesi, molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı kontrol edilebilmektedir. Bu yöntemler arasından tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) en ilgi çekenlerdendir. Polimerik malzemelerin yüzey özelliklerini kontrol etmek için kullanılan aşılama yöntemleri de kontrollü radikal polimerizasyon ile

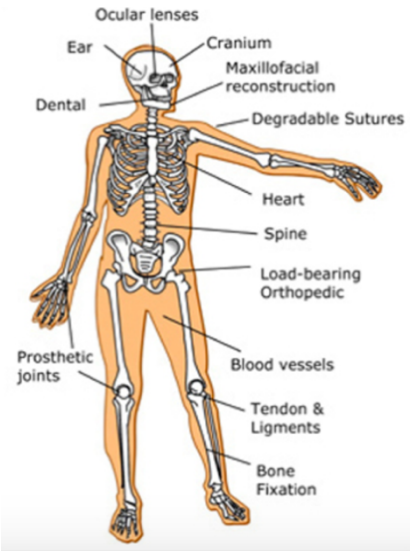
gerçekleştirilebilmektedir . Kontrollü aşı kopolimerizasyonunda radyasyonla (gama, elektron demetleri, UV ışınları) başlatmak aşı polimerlerin yüzeye oda sıcaklığında aşılanmasını sağlamaktadır. Literatürde UMAPE kalça protezlerin yüzeylerine kayganlık kazandırmak için farklı hidrofilik polimerin farklı polimerizasyon yöntemleri kullanılarak aşılandığı çalışmalar bulunmaktadır ancak aşılama yöntemlerinin kontrollü aşı kopolimerizasyon yöntemleriyle yapıldığı çalışmalar bildiğimiz kadarıyla bugüne kadar yapılmamıştır. Kyomoto ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada çapraz bağlı UMAPE kalça protezleri üzerine UV polimerizasyonla yüksek kayganlık gösteren 2-metakriloil-oksietil fosforil kolin (MPC)-sentetik fosfolipid polimeri aşılanarak yüzeyde sağlanan kayganlık ile aşınma problemleri engellenmeye çalışılmıştır [20]. Deng ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise zwitteriyonik özellikteki ((3- (metakriloamino) propil) dimetil (3-sülfopropil) amonyum hidroksit monomeri UMAPE toz örneklerinin UV ışınlama ile aşılanarak yüzeyin kayganlığı arttırılmaya ve aşınma oranı azaltılmaya çalışılmıştır [21].

Bu tez çalışmasında UMAPE implant malzemelerin aşınma direncini arttırmak amacıyla UMAPE'den yapılan yuvaların yüzeyine doğal eklem yüzeyinin yapısını taklit ederek UMAPE malzemenin yüzeyine kayganlık kazandırabilmek için UV ışınları kullanarak yüzeyden başlatılan UV polimerizasyonla akrilik asit (AA) aşılanmıştır. Aşılanmanın yüzey üzerinde homojen olarak sağlanması ve protez yüzeyine aşılanan polimer tabakası kalınlığının kayganlık üzerine etkisini incelemek için aşılama geleneksel ve kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan RAFT yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aşılamalar hem toz halindeki örneklere yapılacak ve sonrasında bu toz örnekler sıkıştırılarak şekillendirilecek hem de sıkıştırılarak şekillendirilmiş örneklere yapılacak ve elde edilen malzemelerde sağlanacak aşınma dayanımları karşılaştırılmıştır.

2. BİYOMALZEMELER

Biyomalzeme bilimi, temel biyoloji, tıp, mühendislik ve malzeme bilimi alanlarını kapsayan ve esas olarak 2. Dünya Savaşı'ndan bu yana gelişmekte olan çok geniş kapsamlı bir bilim alanıdır. Avrupa Biyomalzeme Topluluğuna göre biyomalzemeler, biyolojik sistemler ile ara yüzey oluşturarak dokuların, organların veya vücut fonksiyonlarının yerine geçerek iyileşmesini, büyümesini ve onarılmasını sağlayan malzemelerdir [22]. Biyomalzeme bilimi ise biyomalzemelerin çevresindeki biyolojik çevre ile olan etkileşimlerini incelemektedir. Bilim insanları geçmişten bugüne çok büyük ilerleme gösteren biyomalzeme bilimini, biyolojik çevresiyle uyum içerisinde olan biyomalzemeleri geliştirmek için oldukça yoğun çaba harcamaktadır. Bu bilim dalı malzemelerin sentezlenmesi, yüzey özelliklerinin değiştirilmesi, mekanik özelliklerinin karakterizasyonu, malzemelerin immünolojik ve toksik bakımdan değerlendirilmesi gibi konuları incelemektedir. Bu alanda yapılan çalışmalardaki en çok üzerinde durulan konu ise vücuda implante edilen malzemenin 'biyouyumluluğu'dur. Biyouyumluluk, belirli bir uygulamada malzemenin vücut tarafından uygun bir tepki ile karşılanabilme yeteneğidir.

Biyomalzemeler sürekli veya geçici bir süre için vücut sıvılarıyla temas halinde olan, doğal veya sentetik malzemelerden üretilen malzemelerdir. Vücudun farklı yerlerinde farklı amaçlarda kullanılmaktadır (Şekil 2.1.) Biyomalzemelerin, kullanım amaçlarına, vücutta kullanıldığı biyolojik çevrenin özelliğine (pH, sıcaklık gibi) bağlı olarak farklı fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olacak şekilde üretilmesi gerekmektedir. Geçmişte tahta, kauçuk gibi doğada kendiliğinden bulunan malzemelerden, cam gibi insanlar tarafından üretilen malzemelere kadar çok farklı malzemeler deneme yanılma yoluyla üretilmekteydi.



Şekil 2. 1. Biyomalzemelerin insan vücudundaki farklı kullanım yerleri

Biyomalzemelerin insan vücudunda kullanılmaya başlaması binlerce yıl öncesine uzanmaktadır. Arkeolojik kazılar sırasında Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve diş bunun en güzel kanıtlarındandır (Şekil 2.2.). Metalden yapılan kemik, diş implant malzemeleri veya keten bezinin yaraların birleştirilmesinde kullanılması verilebilecek örneklerden sadece birkaçıdır. 2. Dünya Savaşı sırasında kullanılmak üzere geliştirilen malzemeler ile birlikte, biyomalzemelerin gelişimi oldukça ivme kazanmıştır [23]. Örneğin, plastik malzemelerin ilk olarak vücuda implante edilmesi 1940'lı yıllar içerisinde gerçekleşmiştir ve ilk denemeler paraşüt ipi yapımında kullanılan naylon ve savaş uçaklarının kanopilerinde kullanılan poli(metil metakrilat) ile olmuştur. Savaştan sonraki yirmi yıl içerisinde çok hızlı gelişme gösterilmiş ve ilk başarılı yapay kalça, böbrek diyaliz makinaları ve damar nakilleri bu sırada geliştirilmiştir [23]. Şüphesiz, anestezinin geliştirilmesi ile birlikte ameliyatların acısız olarak gerçekleştirilebilmesi, uygun sterilizasyon yöntemlerinin geliştirilmesi ve X-ray cihazları ile doku ve organ görüntülenebilmesi, biyomalzemelerin geliştirilmesine çok büyük katkı sağlamıştır.

a) b)

Şekil 2. 2. a) Mayalar tarafından fildişinden yapılmış olan yapay diş, b) Mısır'da bir mumyada rastlanan seramikten yapılmış bir yapay göz

Bir malzemenin biyoyomalzeme olarak kullanılabilmesi için;

- Mekanik özelliklerinin yerine kullanıldığı dokunun/organın mekanik özelliklerini karşılaması,
- Vücutta enflamasyona, toksik bir kimyasal tepkimeye, alerjik reaksiyona sebep olmaması,
- Biyouyumlu ve sterilize edilebilir olması,
- Şekillendirilebilir olması,
- Üretiminin kolay ve ucuz olması,

gibi özelliklere sahip olması beklenmektedir.

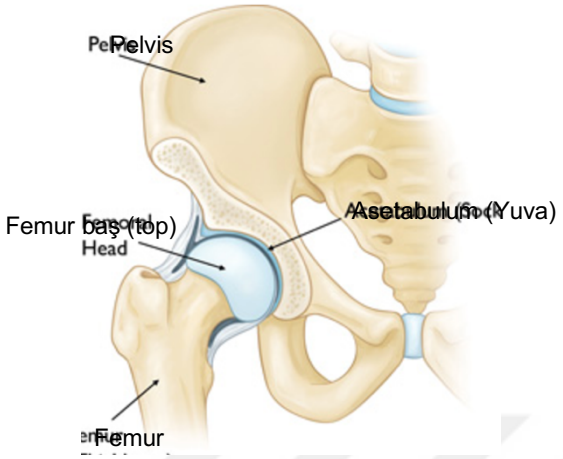
Genel olarak, biyomalzemeler karbon içerenler için organik malzemeler ve içermeyenler için inorganik malzemeler olarak sınıflandırılır. Özellikle biyomalzemelerin yapımında kullanılan malzemeler 3 kategoride toplanabilir: metaller, seramikler, polimerler.

Bu tez çalışması kapsamında ortopedik malzemelerin özellikleri geliştirilmeye çalışıldığı için bundan sonraki kısımlarda total kalça protezi ameliyatları ve bu ameliyatlarda kullanılan biyomalzemelerden bahsedilecektir.

2.1.Total Kalça Artroplastisi (TKA)

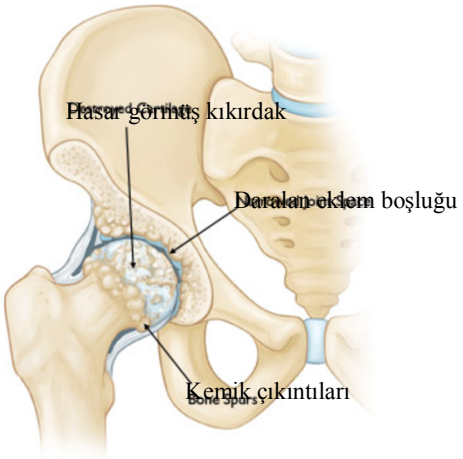
Kalça eklemi baş-yuva eklem tipinde olan vücudumuzdaki en geniş, en esnek ve hareketi sağlayan en önemli eklemlerden birisidir. Baş kısmı, diğer bir deyişle femur baş, femur kemiğinin (uyluk kemiğinin) en üst kısmıdır. Yuva kısmı ise geniş pelvis kemiğinin (leğen kemiği) bir kısmı olan asetabulumdan oluşmaktadır (Şekil 2.3.). Baş ve yuvanın yüzeylerinde bulunan eklem kıkırdağı kemikler arasında yastık görevi görerek kalça hareketini kolaylaştırmaktadır. Ayrıca sinoviyal zar olarak adlandırılan ve kıkırdak yapısında bulunan ince doku tarafından üretilen sinoviyal

sıvı sayesinde sağlanan kayganlık kalça hareketi sırasında oluşan sürtünmeyi en aza indirmektedir.



Şekil 2. 3. Kalça eklemi yapısı (American Academy of Orthopaedic Surgeons)

Ana görevi vücudun yükünü taşımak olan kalça eklemine günlük aktiviteler sırasında oldukça yüksek kuvvet uygulanmaktadır. Farklı sebeplere (yaş, genetik, aşırı kilo vb.) bağlı olarak ortaya çıkan Primer osteoartrit (kalça kireçlenmesi), osteoporoz (kemik erimesi), romatizmal artrit, gelişimsel kalça displazisi, Perthes hastalığı gibi pek çok hastalık kalça eklemini olumsuz yönde etkilemekte ve bu problemi yaşayan hastalarda günlük aktiviteleri gerçekleştirmek oldukça zor ve ağrılı olmaktadır. Bu hastalıkların yol açtığı eklem dejenerasyonu sonucunda kıkırdak yüzeyi hasar görür, kıkırdak yüzeyinde hızla aşınma meydana gelir ve sonuç olarak ortaya kalça ağrıları çıkar (Şekil 2.4). Bu durumda hastaların ağrısını yok etmek veya en aza indirmek için total kalça artroplastisi ameliyatları gerçekleştirilmektedir. Total kalça artroplastisi (total kalça değiştirme ameliyatı) hasar görmüş olan kalça kemiğinin ve kıkırdak yapısının metal, seramik veya polimerden yapılmış olan protez malzemelerle değiştirilmesi işlemidir.



Şekil 2. 4. Hasar görmüş kalça eklemi yapısı (American Academy of Orthopaedic Surgeons)

2.1.1. Total Kalça Artroplastisi (TKA) Bileşenleri

Total kalça artroplastisi (TKA ameliyatları, ortopedik ameliyatlar içerisinde başarı oranı en yüksek olarak gerçekleştirilenlerin en başında gelmektedir [24]. Tarihte gerçekleştirilen ilk yarı kalça değişimi ameliyatı (hip hemiarthroplasty) 1891 yılında Almanya'da gerçekleştirilmiş ve bu ameliyata ait sonuçlar ilk olarak 10. Tıp konferansında sunulmuştur. Profesör Themistocles Glück tarafından, kalça eklemi tüberküloz sonucunda hasar gören hastaların femur başları fildişinden hazırlanan femur başı ile değiştirilmiştir [25]. 1925 yılında Amerikalı cerrah Marius Smith-Peterson ilk olarak camdan yapılan, femur başının üzerine oturan ve hareketi kolaylaştırabilecek yeni bir pürüzsüz yüzey sağlayan kalıp artroplasti metodunu uygulamıştır. Fakat, biyouyumlu bir malzeme olan cam, kalça üzerine uygulanan çok yüksek kuvvetlere dayanamadığı için başarılı olamamıştır. Marius Smith-Peterson ve Philip Wiles kalça kemiğine vida ve cıvatalarla monte edilen ve paslanmaz çelikten yapılan total kalça bileşenleri (Şekil 2.5.) ile ilk TKA uygulamasını başlatmıştır [26]. Daha sonra, İngiliz cerrah George McKnee tarafından 1953 yılında düzenli olarak kobalt-kromdan yapılmış metal-metal TKA bileşenleri hastalara uygulanmaya başlamış ve 28 yıllık kullanım süresi ile %74 başarı oranı elde edilmiştir.

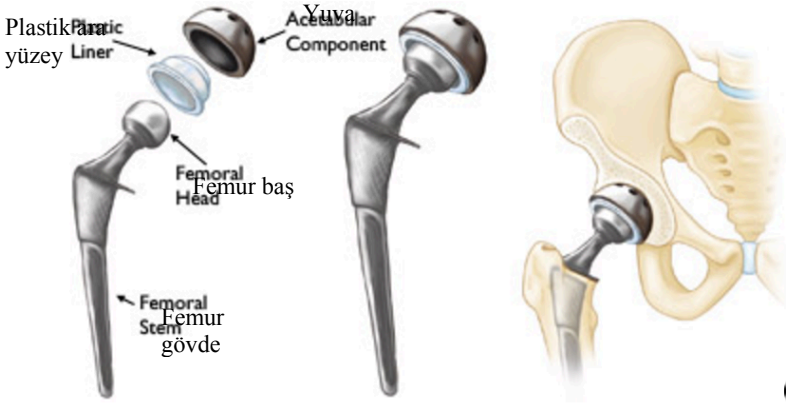
Manchester Kraliyet hastanesinde çalışmış olan ortopedik cerrah Sir John Charnly ise modern TKA'nın babası olarak kabul edilmektedir. 1960 yılında tasarladığı ve 3 ana bileşenden oluşan, metal femur gövde, polietilen asetabular kap ve akrilik kemik

çimentosu, protez malzemeler günümüzde hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Kendisi tarafından düşük sürtünmeli artroplasti (low friction arthroplasty) olarak isimlendirilen bu sistemde daha az yüzey alanı sayesinde sürtünmeyi azaltması sebebiyle küçük femur baş kullanılmıştır [27].

Şekil 2. 5. Kalça artroplastisinde kullanılmak üzere üretilen metal implant malzemeler için hazırlanan ilk reklam afişlerinden biri

Günümüzde uygulanan total kalça değişim ameliyatları (TKA) üç (çimentosuz sabitleme) veya dört (çimentolu sabitleme) bileşenden oluşmaktadır (Şekil 2.6.) ve şu basamakları içermektedir;

- Hasar gören femur baş çıkarıldıktan sonar femur kemik oyularak içerisine metal gövde yerleştirilir (çimento veya baskılı geçirme ile).
- Seramik veya metalden hazırlanan femur baş metal femur gövdenin tepesine yerleştirilir.
- Asetabular kap (yuvanın) ve hasar gören kıkırdak yüzeyi çıkarıldıktan sonra yerine metal yuva yerleştirilir.
- Metal femur baş ve metal yuva arasına pürüzsüz kaygan ara yüzey oluşmasını sağlamak amacıyla metal, seramik veya polimerden yapılmış olan asetabular liner ara yüzey olarak yerleştirilir.



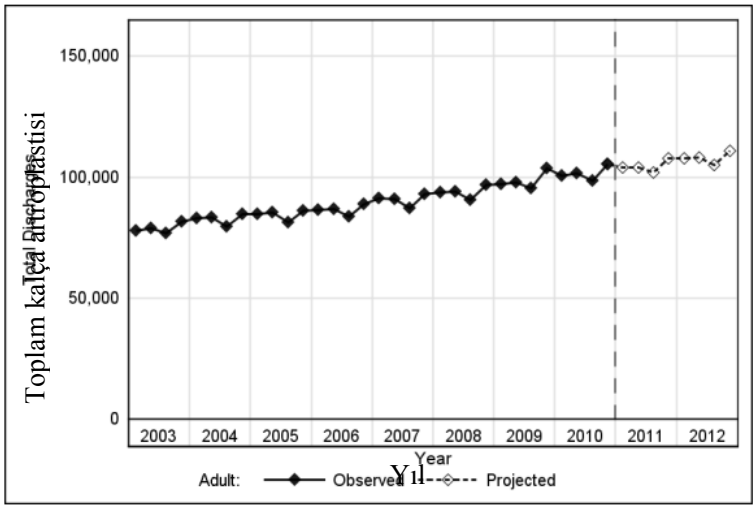
Şekil 2. 6. Total kalça artroplastisi (TKA) bileşenleri

Total kalça artroplastisinde yüksek başarı oranı elde edilmesini sağlayan en önemli husus malzeme seçimidir. İdeal TKA bileşenlerinde olması gereken özellikler; düşük sürtünme kuvvetine sahip ve biyouyumlu olması, aşınma sonucunda çok az miktarda parçacık oluşması, aşınma sonucu oluşan ve vücuda salınan parçacıkların hiç veya çok az doku deformasyonuna sebep olması ve üstün mekanik özelliklere sahip olmasıdır [28]. TKA bileşenleri 3 farklı tipte malzemeden, seramik, metal, polimer, ve bu malzemelerin farklı kombinasyonları ile uygulanmaktadır (Şekil 2.7).

- Metal baş –metal yuva
- Seramik baş-seramik yuva
- Metal baş-polimer yuva
- Seramik yuva-polimer yuva

Şekil 2. 7. Farklı malzemelerden hazırlanan eklem yüzeyleri, A) metal baş-polimer yuva, B) metal baş-metal yuva, C) seramik baş- polimer yuva, D) seramik baş-seramik yuva

Gerçekleştirilen total kalça artroplastisi sayısı her geçen gün hızla artmaktadır (Şekil 2.8.). Hızla artan ameliyat sayıları ve hasta yaşının her sene daha da düşmesi uygun malzeme seçiminin önemini daha da arttırmaktadır. Bir sonraki bölümde kullanılan malzemelerin özellikleri, avantajları ve dezavantajları anlatılacaktır.



Şekil 2. 8. 2003-2012 yılları arasında Amerika'da gerçekleştirilen toplam kalça artroplasti sayıları

2.1.1.1. Metal Bileşenli İmplant Malzemeler

Ortopedik implant malzemelerde sıklıkla kullanılan metalik biyomalzemeler, paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımlar, titanyum veya titanyum alaşımlardır. TKA

bileşenleri ise en çok kobalt-kromdan yapılmaktadır. Tamamıyla metal-metal ikilisinden hazırlanan yüzeylerin en büyük avantajı 1-5mm^3/yıl aşınma yüzdesi ile diğer yüzeylere göre çok daha düşük aşınmaya sahip olmasıdır [29]. Ancak düşük aşınmaya sahip olmasına rağmen, bazı hastalarda uzun süre metal iyonlarına maruz kalma sonucunda çeşitli sağlık problemleri ortaya çıkmaktadır . Ayrıca aşınma sonucu ortaya çıkan çok küçük metal parçacıklar (6 nm-5 um) hücreler tarafından kolaylıkla sindirilmekte ve sindirilen metal iyonları proteinlere bağlanarak vücut sıvıları içerisinde çözünmektedir. Bu durumun kansorejenik etkiyi arttırdığı düşünülmektedir. Görülen diğer bir olumsuz sonuç ise, çok nadir yaşanan bir durum olmakla birlikte metal-metal TKA yapılan bazı hastalarda metale karşı aşırı duyarlılık görülmesidir [30].

2.1.1.2. Seramik Bileşenli İmplant Malzemeler

Total kalça artroplastisinde ilk olarak 1970 yılında alüminadan yapılmış olan seramik-seramik yüzeyler, Fransız cerrah Pierre Boutin tarafından kullanılmıştır [31]. Total kalça artroplastisinde kullanılan seramik implant malzemeler alümina (Al_2O_3) veya zirkonyadan (ZrO_2) yapılmaktadır. Yüksek saflığa sahip alümina, korozyon direnci, yüksek dayanımı ve biyoinert özelliği sebebiyle implant malzemelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. İmplant malzemelerde kullanılan alümina homojen tane büyüklüğüne sahip polikristalin Al_2O_3'ün çok yüksek sıcaklıkta (1600-1700^oC) preslenip sinterlenmesiyle hazırlanmaktadır. Zirkonya ise alüminaya göre daha fazla kırılma ve bükülme direncine sahiptir. Ancak zirkonya, yarılanma ömrü çok uzun olan radyoaktif elementler (uranyum, toryum vb.) içermektedir ve bu elementleri yapıdan ayırmak oldukça masraflıdır. Yüksek iyonlaştırıcı radyasyona sahip gama ve alfa ışıması yayması da implant malzeme etrafındaki doku hücrelerine zarar vermektedir. Bu nedenle seramik bazlı implant malzemeler de kullanılan zirkonyum genellikle düşük yüzdelerde ve alümina ile karıştırılarak kullanılır [32].

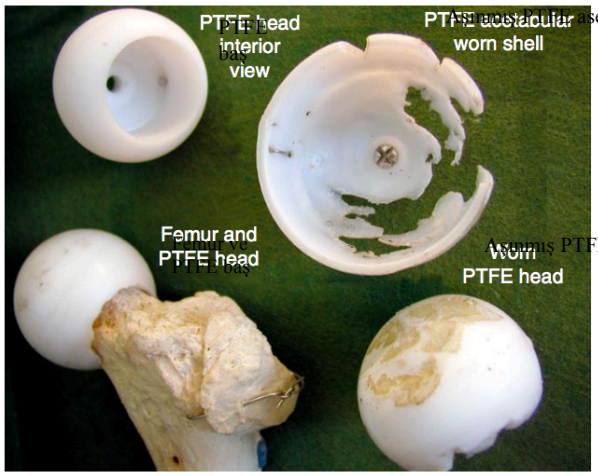
İlk zamanlar seramik implant malzemelerde sıklıkla yaşanan kırılma problemleri yeni nesil seramik implant malzemelerin farklı kompozisyonlarda (tetragonal, nano boyutlu ve itriyum (III) oksit (Y_2O_3) ile stabilize edilmiş zirkonyum parçacıkları ile hazırlanan alümina kompozit malzemeler, krom oksit ($< 1\%$) ile güçlendirilmiş alümina kompozitler) hazırlanmasıyla zamanla aşılmıştır [33]. Seramik-seramik implant malzemeler, seramiğin metale göre daha sert olması, biyolojik olarak inert

olması ve yüzeyinin daha kaygan olması sonucu daha düşük aşınma hızına sahip olması nedeniyle son yıllarda dikkat çekmeye başlamıştır. Ayrıca aşınma sonucu çıkan parçacıkların da biyolojik olarak inert olması ve vücutta enflamasyona sebep olmaması da diğer öne çıkan avantajlarından biridir. Bu özelliklerinden dolayı seramik implant malzemeler özellikle genç ve aktif hastalar için cazip olmaktadır [34]. Ancak seramik implant malzemelerden gelen gıcırdama sesi, takılma sırasında kırılma riskinin yüksek olması, masraflı olması ve vücutta kırılan seramik implant malzemelerin yenisiyle değiştirilmesinin çok zor olması seramik-seramik bileşenlerin cerrahlar tarafından pek tercih edilmemesine sebep olmaktadır.

2.1.1.3. Polimer Bileşenli İmplant Malzemeler

Sir John Charnley yapay eklemler için uygun malzeme arayışına ilk olarak hayvan ve insan eklem yüzeylerinin sürtünme testlerini yaparak başlamıştır [35]. Deneyler sonucunda elde ettiği bilgi doğal eklem yüzeyleri arasında çok düşük sürtünme olduğu ve bunun eklem yüzeyleri arasında bulunan kıkırdak dokusu tarafından sağlanan kayganlık sayesinde olduğudur. Eklem üzerine baskı uygulandığında yüzeyler arasında bulanan kıkırdak dokusundan çıkan su yüzeylerin birbiri ile temas etmesine engel olur ve su ile birlikte kıkırdak dokusu içerisinde bulunan sinoviyal sıvının içerdiği protein ve diğer biyolojik bileşenler yüzeye kayganlık sağlar. Doğal eklem yüzeylerinin sahip olduğu bu özellik hareket sırasında yüzeylerin aşınmasına engel olur. Charnley yapmış olduğu bu deneylerden sonra yapay eklem malzemelerde kullanılan malzemelerde olması gereken en önemli özelliğin düşük sürtünme katsayısına sahip olması sonucuna varmıştır. Bu sonuç üzerine önerdiği ilk polimerik malzeme çok düşük sürtünme katsayısına (0.04—0.05) sahip ve kimyasal olarak da inert olan PTFE olmuştur. 1958 yılında PTFE'den yapılmış olan femur baş ve yine PTFE'den yapımış olan ince asetabular yuvadan oluşan iki bileşenli kalça implant malzemelerini dizayn etmiştir (Şekil 2.9.). PTFE femur baş ve yuva kemiğe baskı ile yerleştirilmiş ve bu sayede düşük sürtünmeden dolayı hareketi kolaylaştırılabileceği düşünülmüştür. Ancak PTFE yüzeylerde meydana gelen çok yüksek aşınma ve femur kemiğin kan akışını engellenmesinden dolayı kemikte nekrozun meydana gelmesinden dolayı bu ilk tasarım başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Başarısızlıkla sonuçlanan ilk denemelerden sonra Charnley farklı yerleştirme yöntemleri (kemik çimentosu kullanarak), farklı kombinasyonlar (PTFE yuva-metal baş), farklı boyutlarda femur baş ve asetabular kaplar ve farklı

maddelerle PTFE'yi güçlendirmeyi (cam ile doldurulmuş PTFE) denemiş ancak her birisinde olumsuz sonuç elde etmiştir [36, 37].



Şekil 2. 9. Charnley tarafından dizayn edilmiş PTFE femur baş ve asetabular yuva (Şu anda Wrightington'daki Charnley müzesinde sergilenmektedir)

Charnley PTFE ile elde ettiği başarısız denemelerin sonrasında 1962 yılının başlarında polimerik implant malzemeleri kullanma fikrinden vazgeçmiş ve ameliyatlarında Thompson protezlerini kullanmaya başlamıştır. Ancak bu kararından çok kısa bir süre sonra tesadüfi bir şekilde karşısına çıkan UMAPE malzemeler bu konudaki fikrini değiştirmiştir.

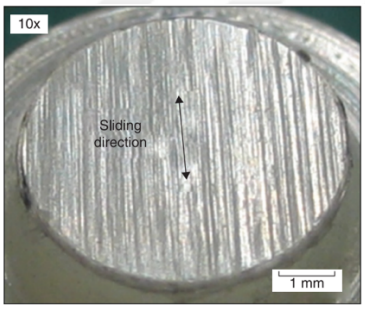
Total kalça artroplastisinde UMAPE implant malzemelerin kullanılmaya başlaması ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 3.de anlatılacaktır.

2.2. Polimerlerin Aşınması

Amerikan makine mühendisleri enstitüsü komitesi aşınmayı, mekanik hareket sonucunda malzemenin yüzeyinden maddenin kaybolması olarak tanımlamıştır [38]. Polimerler göstermiş oldukları aşınma direnci, düşük sürtünme, elastisite ve darbeli yüklemeye uygunlukları gibi özelliklerden dolayı günümüzde tribolojik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu nedenle polimerlerin aşınma mekanizmasının incelenmesi ve aşınma dirençlerinin arttırılması hem bilimsel hem de teknolojik açıdan oldukça önemlidir. Polimerlerin belirli koşullarda (yük, sürtünme hızı, sıcaklık gibi) karşı yüzeyle temas halinde ve mekanik hareket içerisinde

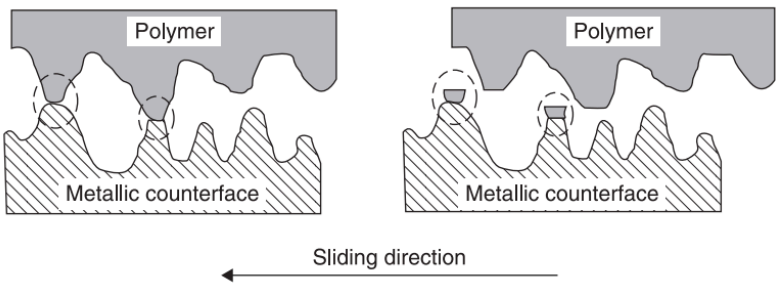
bulunması yüzeylerinin aşınmasına sebep olur. Polimerlerde meydana gelen aşınmaları bilim insanları farklı şekillerde sınıflandırılabilmektedir. Polimerik yüzeylerde meydana gelen aşınma temasa(adezyon, tribokimyasal reaksiyonlar, sürtünme (fretting)) veya strese bağlı (yüzey yorgunluğu (fatigue), aşınım (abrasyon), tabakalar halinde aşınma (delamination wear)) etkileşimlerden kaynaklanmaktadır [39].

Aşındırıcı yıpranmadan (abrasive wear) (Şekil 2.10) kaynaklanan aşınma yumuşak polimerik malzemenin sert bir yüzey tarafından kazınması sonucunda meydana gelir. Kazınan polimer yüzeyinde genellikle aşınma olukları, yırtılma, çizilme ve yüzey çatlakları oluşur [40].



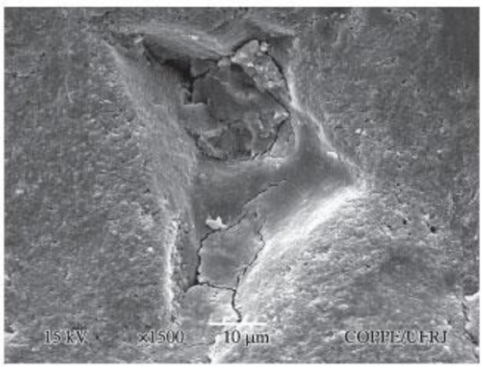
Şekil 2. 10. Çelik yüzeye karşı sürtünen poliamid yüzeyde meydana gelen çizilme aşınması

Adhezif aşınma (Şekil 2.11) belirli bir yük altında polimerin temas ettiği karşı yüzeye yapışması veya çekilmesi sonucunda meydana gelir. Adezif aşınma kuru halde meydana gelen en yaygın aşınma şeklidir [41].



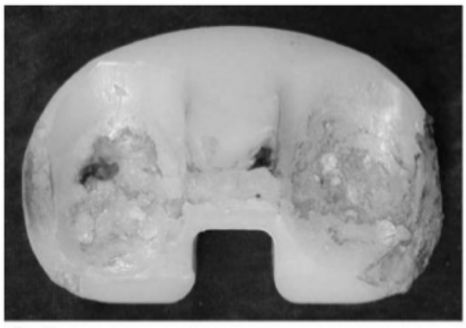
Şekil 2. 11. Adhezif aşınmanın şematik gösterimi

Yüzey yorgunluğundan kaynaklanan aşınma (Şekil 2.12) polimerin tekrarlanan bir şekilde yuvarlanma ve kaymaya maruz kalması sonucunda oluşan dairesel stres ile meydana gelir. Bu tür aşınma yüzeyin altında çatlakların oluşmasına sebep olur ve yüzeye paralel olarak meydana gelen çatlaklar yüzeyin yığından ayrılmasına sebep olur [41].



Şekil 2. 12. Yüzey yorgunluğu sonucunda aşınan poliakrilat yüzeyinin SEM görüntüsü

Tabakalar halinde aşınma (Şekil 2.13) yüzey yorgunluğundan kaynaklanan aşınma ile benzerdir ancak yorulma stresi daha geniş polimer yüzeyinde etkili olur.



Şekil 2. 13. Tabakalar halinde aşınmış UMAPE implant malzeme

Sürtünme aşınması belirli yük altında küçük hareketlere (titreşim gibi) maruz kalan mekanik arayüzeylerde meydana gelir. Temas eden arayüzeyden malzemenin ayrılması polimer yüzeyinin oksitlenmesine sebep olur ve arayüzeyde hapsolan aşınmış parçacıklar aşınmayı daha da arttırır [42]. Tribokimyasal reaksiyonlar ise

mekanik arayüzeyin aşındırıcı veya bozucu kimyasal çevreye maruz kalması ile oluşur.

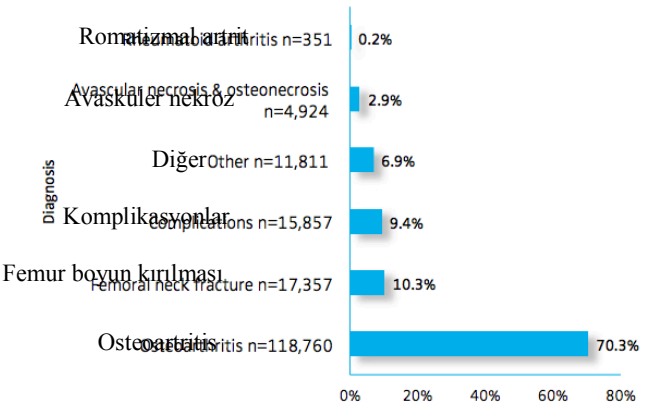
2.2.1. UMAPE'nin Aşınması

UMAPE ve metal (CoCr ya da $TiAl_6V_4$) bileşenlerden oluşan yapay eklem malzemeler TKA'de sıklıkla tercih edilmektedir. Kalça ekleminin çok yönlü hareketi sonucunda metalden yapılmış olan femur baş ve asetabular kap arasında yer alan UMAPE'den yapılmış olan asetabular liner yüzeyi birbirleriyle temas ederler ve yüzeyler arasında oluşan sürtünme UMAPE'nin aşınmasına sebep olur. Aşınma hızı protez malzemenin performansını belirleyen en önemli parametrelerden biridir. Kalça ekleminde meydana gelen birincil hareket eğilme (flexion) ve uzama (extension), ikincil hareket ise dışaçekim (abduction) ve yaklaşma (adduction) hareketidir. Ayrıca dönme ve kayma hareketleri ile birlikte dairesel sıkışma altında hareket eden yapay eklem malzemenin aşınması sürtünme (abrasion), yapışma (adhesion) ve yüzey yorgunluğu ile meydana gelir. UMAPE'nin aşınan yüzeyinin çok yönlü kayma, çekme stresi ve sıkışmaya maruz kalması moleküllerinin hareket yönünde tekrar düzenlenmesine ve mikroyapısının değişmesine sebep olur [43]. Tekrar düzenlenmenin sonucu olarak ikincil hareket yönünde çekme yumuşaması (strain softening) oluşur ve bu durum polimerin yüzeyinde yırtılmalara (rupture) ve iplikçik şeklinde aşınma parçacıklarının oluşmasına sebep olur [44]. Sobieraj ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise sıkışma altında UMAPE'nin kristalinitesinin de azaldığını rapor edilmiştir [45].

Biyomalzemelerin aşınması sonucu ortaya çıkan parçacıklarının boyutu vücudun malzemelere verdiği tepkide oldukça önemli rol oynamaktadır. Yapılan çalışmalara göre 0.2-10 μm boyut aralığındaki parçacıkların daha biyouyumlu oldukları görülmüştür [46]. UMAPE'den çıkan aşınma parçacıklarının çoğunun uzamış iplikçik yapısında olduğu ve boylarının 1-20μm arasında değiştiği, iplikçik çapının ise mikronaltı olduğu görülmüştür [43].

2.3. Total Kalça Artroplastisinde Yaşanan Problemler

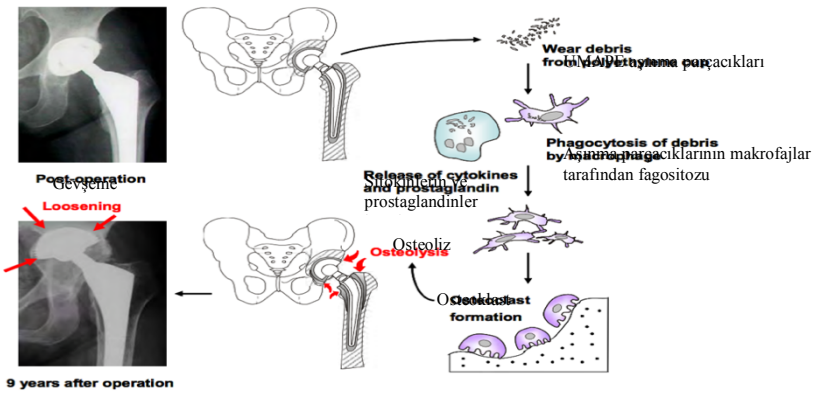
Günümüzde total kalça protezi ameliyatlarında %80 oranında 20 yıllık bir dayanma süresi elde edilmiştir. Ancak zamanla gerçekleşen bazı problemler protezin revizyonunu gerektirmektedir. Şekil 2.14' de total kalça değişim ameliyatlarında protez malzemenin revizyonuna sebep olan problemler görülmektedir.



Şekil 2. 14. Revizyon ameliyatlarının gerçekleşmesine sebep olan problemler (ABD Eklem Değiştirme Kayıtlarına ait 2016 yılı raporu)

Kalça implantının değişimine sebep olan problemlerin en başında osteoliz (kemik erimesi) (%70.3) gelmektedir. Osteoliz, protez malzemeden aşınma sonucu çıkan parçacıklara vücudun verdiği biyolojik bir tepkidir. Osteolize bağlı olarak femurun etrafında meydana gelen doku kaybı aseptik gevşeme ile implantın yerinden çıkmasına sebep olmaktadır. Osteoliz oluşumu genellikle ameliyattan sonra implantı kontrol etmek için düzenli olarak çekilen röntgenlerde implantın çevresinde görülen parlaklık ve film oluşumu ile teşhis edilmektedir (Şekil 2.15). Sıklıkla femur dokudan çok asetabulum doku etrafında gerçekleşen doku kaybı, aşınma sonucu çıkan parçacıklar ile makrofajların uyarılması sonucunda başlamaktadır. Makrofajlar tarafından fagositoza uğrayan parçacıklar, sitokinlerin ve enflamatuvar aracıların (mediators) (IL-1, IL-6, IL-10, TNF-α) salınmasına yol açar. Partiküllerin uyardığı sitokinlerin salımı osteoklastogenezisi uyaran, kemik yapım-yıkım döngüsünü etkileyen bir dizi olayı başlatır (Şekil 2.11). Stromal ve enflamatuvar hücrelerden salınan nükleer faktör kappa B reseptör aktivatörü ligandı (receptor activator of nuclear factor kappa B ligand; RANKL) osteoklast oluşumuna neden olur. TNF-alfa ve RANKL, osteoklast (kemik dokusunu eriten kemik hücreleri) oluşumu ve osteolizden sorumlu temel aracılardır [47]. Osteolizin meydana geldiği bölgelerde fibroblastlar ve lenfositler de dahil olmak üzere diğer hücre türleri de bulunabilir. Bu hücrelerin her ikisi osteoklastın oluşumuna ve osteolizin başlamasına katkıda bulunmaktadır. Yapılan bilimsel çalışmalar aşınma sonucu vücuda salınan parçacıkların boyutunun ve sayısının bu hücrelerin sayısı ile bir ilişkisi olduğunu göstermektedir. Nanoboyutlu olan parçacıkların ise osteoklast oluşumunu

etkilemediği bulunmuştur. Bu sebeple son yıllarda bilim insanları düşük aşınma hızına sahip implant yüzeyleri geliştirilmesi ve bu sayede implant malzemelerin ömrünün arttırılması için çalışmalar yürütmektedir [48].



Şekil 2. 15. Aşınma sonucu çıkan parçacıklar tarafından tetiklenen osteoliz (kemik erimesi) mekanizması

3. ULTRA MOLEKÜL AĞIRLIKLI POLİETİLEN (UMAPE)

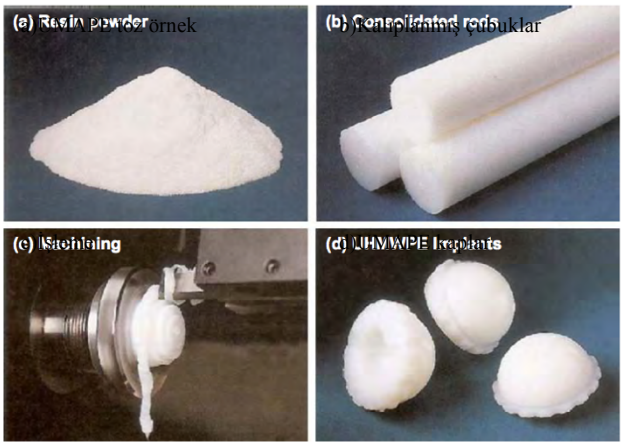
Polietilen gıda ambalajı, alışveriş poşetleri, yakıt tankları, kozmetik tüpleri, implant malzemeleri gibi çok çeşitli ürünlerde ve alanlarda çok yaygın olarak kullanılmakta olan termoplastik bir polimerdir. Etilen (C_2H_4) gazının polimerizasyonu ile sentezlenmekte olan polietilen -$(C_2H_4)_n$- kimyasal formülü ile gösterilmektedir. Polietilen farklı zincir yapılarında ve molekül ağırlıklarında sentezlenebilmektedir (Tablo 3.1.). Düşük molekül ağırlıklı polietilen (LDPE) dallanmış zincir yapısında olup 5x10^4 g/mol molekül ağırlığından düşük bir polietilen türü iken HDPE düz zincir yapısında ve en fazla 2x10^5g/mol molekül ağırlığına sahip bir polietilen türüdür. Diğer polietilen türlere kıyasla çok daha üstün fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olan UMAPE ise 6 x10^6g/mol molekül ağırlığına kadar olabilmektedir. Aslında çok yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu için geleneksel molekül ağırlığı tayin yöntemleri ile molekül ağırlığı tayin edilemez ve bağıl viskozitesinden molekül ağırlığı hesaplanır [49]. En belirgin olarak, kimyasal olarak inertlik, kayganlık ve yüksek darbe ve aşınma direnci gibi özelliklere sahip olmasından dolayı 1950 yılından beri farklı endüstriyel alanlarda kullanılmaktadır.

Tablo 3. 1. Bazı polietilenlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Özellik Property	LDPE	LLDPE	HDPE	UHMWPE
Molekül ağırlığı Molecular weight (10^6 g/mol)	–	–	0.05–0.25	2–6
Erime sıcaklığı Melting temperature (°C)	110–115	110–125	130–137	125–138
Poisson oranı Poisson's ratio	–	–	0.40	0.46
Yoğunluk Specific gravity	0.910–0.930	0.910–0.925	0.952–0.965	0.932–0.945
Çekme modülü Tensile modulus of elasticity (GPa)	0.1–0.4	0.1–1.6	0.4–4.0	0.8–1.6
Germe akma dayanımı Tensile yield strength (MPa)	7–14	7–42	26–33	21–28
Çekme dayanımı Tensile ultimate strength (MPa)	3–57	8–46	22–31	39–48
Uzama Elongation (%)	145–1000	460–1100	10–1200	350–525
Kristalinite Crystallinity (%)	< 50	–	60–80	39–75

UMAPE, son 50 yıldan beri ortopedik alanda yapay eklemlerin bileşenlerinden biri olarak kullanılmaktadır. Ortopedik implant malzemelerin üretimi 3 basamakta gerçekleştirilmektedir. İlk basamak etilen gazının polimerizasyonu ile UMAPE'nin hazırlanması, ikinci basamak toz halindeki UMAPE'nin yüksek sıcaklık ve basınç ile konsolide edilmesi (sıkıştırarak kalıplama, ram ekstrüzyon gibi yöntemlerle) ve son basamakta da işlenerek implant malzemesi şekline getirilmesidir. Birinci ve ikinci

basamaklar UMAPE'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde oldukça etkili iken son basamak yüzey topografisini ve görünümünü etkilemektedir. Polimerizasyon ve işleme basamakları ile ilgili detayların her biri patentli olduğu için literatürde bu basamaklar hakkında detaylı bilgi bulunmamaktadır. Yıllardır farklı ticari isimlerde üretilen UMAPE'nin üretim basamakları yıllar içerisinde değişme ve gelişme göstermiştir.



Şekil 3. 1. UMAPE implant malzemelerin üretim aşamaları

UMAPE'nin polimerizasyonu ilk olarak 1955 yılında Ruhrchemie (şimdiki ismi ile Ticona GmbH, Oberhausen, Almanya) firması tarafından ticarileştirilmiştir. O zamandan beri toz formundaki UMAPE Ziegler prosesi ile üretilmektedir. Prosesin ana bileşenleri etilen gazı, hidrojen ve titanyum tetraklorür katalizöründen oluşmaktadır. Kullanılan katalizör elde edilen toz halindeki UMAPE'nin saflığı üzerinde oldukça etkili olduğu için prosesteki önemli bileşenlerden biridir. Bu sebeple 1950'den bu yana katalizör de sürekli olarak geliştirilmiştir. Polimerizasyon, ısı ve kütle transferi için kullanılan bir çözücü içerisinde gerçekleştirilmektedir.

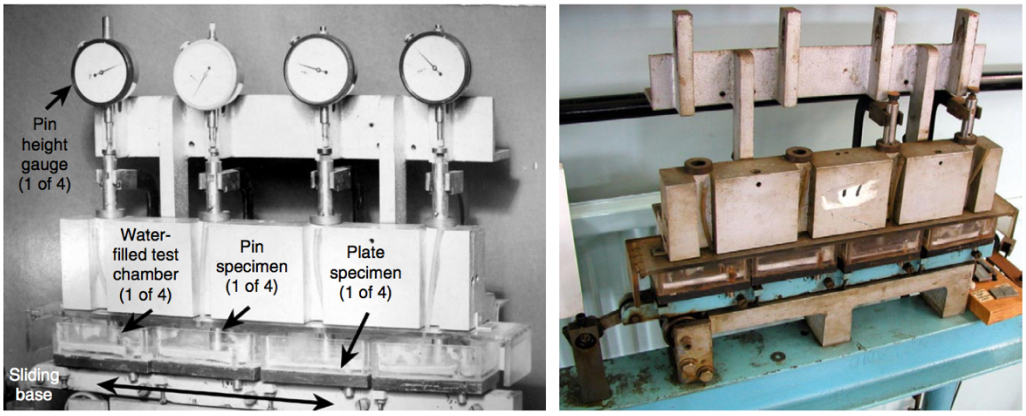
Şu anda ortopedik implant malzemelerin üretiminde kullanılan yüksek kalitedeki UMAPE, Ticona (Oberhausen, Almanya) firması tarafından GUR1020 ve GUR1050 ticari isimleri ile üretilmektedir. GUR ismi "Granular," "UHMWPE," ve "Ruhrchemie" kelimelerinin baş harflerinden türetilmiş bir kısaltmadır. GUR kısaltmasından sonra gelen 1020 ve 1050 numaraları da üretilen UMAPE hakkında bazı bilgiler vermektedir. İkinci basamaktaki numara kalsiyum sterat içerip içermediğini, üçüncü basamaktaki numara ise molekül ağırlığını göstermektedir.

Tıbbi alanda kullanılan UMAPE toz malzemenin gereklilikleri ASTM standardı F648 ve Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO) standardı 5834-1'de belirtilmiştir.

3.1. UMAPE'nin Ortopedik Alanda Kullanılmaya Başlanması

UMAPE implant malzemeler total kalça değişim ameliyatlarında ilk olarak 1962 yılında Sir John Charnley tarafından kullanılmaya başlanmıştır. 1962 yılından bugüne hala UMAPE implant malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Femur baş ve asetabular kap arasında ara yüzey olarak kullanılan UMAPE'den yapılmış asetabular liner malzemeler günümüzdeki altın standart malzemelerdir. Ortopedik alanda kullanılan teknolojinin hızla değiştiği düşünüldüğünde UMAPE'nin TKA'de 55 yıldır en çok kullanılan malzeme olması oldukça dikkat çekicidir.

Sir John Charnley'nin uzun yıllar PTFE ile yapmış olduğu çalışmalar sonunda UMAPE'nin ortopedik implant malzemesi olarak kullanılabileceğini fark etmesi ile ilgili ilginç hikaye William Waugh tarafından kaleme alınmış olan Charnley'nin biyografisinde detayları ile anlatılmaktadır [35]. İlginç hikaye Charnley'nin Wrightington'da çalışmakta olduğu hastaneye aletler için UMAPE'den yapılmış parçalar satan bir satıcının gelmesi ile tesadüfen başlar. İlk olarak Charnley'nin teknisyeni Harry Craven tarafından fark edilen UMAPE malzeme Craven tarafından Charnley'e alternatif bir malzeme olarak gösterilmiştir. Ancak Craven bu tavsiyesine Charnley'den 'Zamanımı kaybettiriyorsun' şeklinde olumsuz karşılık almıştır. Buna rağmen UMAPE'nin aşınma testlerini (Şekil 3.2.) Charnley'den habersiz olarak yapan Craven, PTFE'e göre çok düşük aşınma gösteren UMAPE'e ait umut vaat edici sonuçları Charnley ile paylaşması üzerine Charnley'nin de dikkatini çekebilmiştir. Charnley malzemeyi hastalar üzerinde denemeden önce malzemenin biyouyumluğunu test etmek için öncelikle kendi uyluk kemiğine implante etmiş ve malzemenin enflamasyona sebep olmadığını gördükten sonra 1962 yılında ilk olarak hastaları üzerinde kullanmaya başlamıştır [35].



Şekil 3. 2. Harry Craven tarafından tasarlanan, PTFE ve UMAPE pinlerin aşınma testlerinin yapıldığı aşınma testi cihazı

Araştırmacılar 1970'li yılların başından beri UMAPE'nin aşınma direncini arttırmak amacıyla çalışmalar yapmaktadır (Tablo 3.2).

İlk olarak 1970 yılında, Zimmer firması tarafından Poly II olarak bilinen karbon fiber ile güçlendirilmiş UMAPE kompozit malzemeler hazırlanmıştır. Karbon fiber-UMAPE kompozit malzemenin mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu ancak aşınmasının geleneksel UMAPE'e ile yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür [8]. Daha sonra 1970'li yıllarda Japonya'da iki önemli teknolojik gelişme meydana gelmiştir. Biri UMAPE asetabular ara yüzeyinin metal femur baş yerine alümina seramik femur baş ile birlikte kombine edilerek kullanılması ve bir diğeri Oonishi ve arkadaşları tarafından hava ortamında 1000 kGy üstünde gama ışınları ile ışınlanarak elde edilen ve 100 Mrad PE olarak isimlendirilen yüksek çapraz bağlı UMAPE' dir [50, 51]. Radyasyonla ışınlanarak yüksek çapraz bağlı UMAPE elde etme fikri J Japonya'da gerçekleştirilen çalışmalar ile aynı zamanda Güney Afrika'da Grobbelaar ve arkadaşları tarafından ise asetilen varlığında 700 kGy ışınlanarak gerçekleştirilmiştir [52].

1980'li yılların başında gerçekleşen diğer bir kayda değer gelişme ise, Chas F. Thackray-DePuy International Ltd. tarafından enjeksiyon kalıplama yöntemi ile hazırlanan ve silan ile çapraz bağlanarak hazırlanan HDPE' den hazırlanan kalça implant malzemeleridir. Oldukça düşük aşınma oranına sahip bu malzemeler 1986 yılında Wroblewski tarafından 22 hastaya implante edilmiştir [53].

1980'lerin sonlarına doğru Depuy Ortopedik ve Dupont tarafından geliştirilen ve

Hyalemer ticari ismi ile piyasaya çıkan yüksek kristaliniteye (%65-71) sahip UMAPE malzemenin düşük aşınma özelliği gösterdiği ve bazı cerrahlar tarafından performansının daha iyi olduğu iddia edilmiştir. Ancak elde edilen bazı klinik sonuçlara göre geleneksel UMAPE implant malzemeden daha yüksek aşınma gösterdiği rapor edilmiştir [8].

1990'lı yılların sonuna gelindiğinde ise yüksek oranda çapraz bağlanmış ve termal olarak muamele edilmiş UMAPE implant malzemeler Amerika Birleşik Devletleri'nde kullanılmaya başlandı ve o zamandan beri 3 milyonun üstünde hastaya implante edilmiş olan UMAPE malzemeler hala yaygın bir şekilde uygulanmaktadır [37]. İlk olarak 1970 yılında Japonya'da Oonishi ve Güney Afrika'da Grobbelaar tarafından UMAPE implant malzemeleri çapraz bağlama fikri uygulanmış olsa da hastalara uygulanan bu ilk çapraz bağlı implant malzemelere ait klinik sonuçların takip edilememiş olmasından bu uygulamalar 1.nesil çapraz bağlı UMAPE implant malzemeler olarak kabul görmemektedir.

Tablo 3. 2. UMAPE implant malzemelerin tarihsel gelişimi

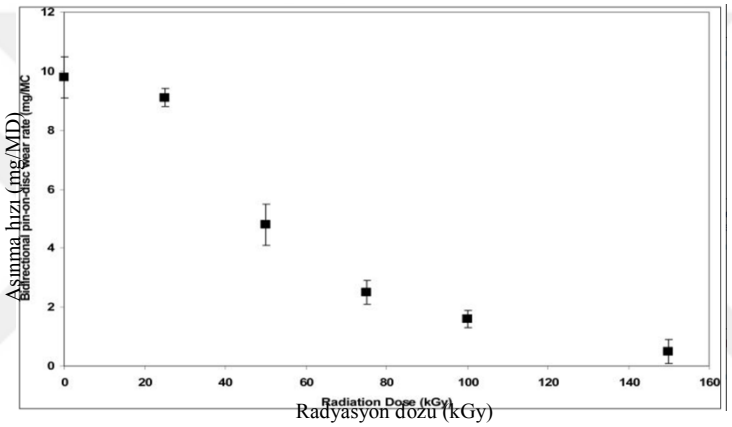
Yıl Year	Gelişmeler Developments
1958	Clinical use of polytetrafluoroethylene as the bearing material implants for hip arthroplasty by Charnley *et al*. Charnley tarafından Politetrafloroetrenden yapılan temas yüzeylerinin kalça artroplastisinde kullanılmaya başlaması
1962	Charnley *et al*. adopts UHMWPE for use in hip arthroplasty. Charnley tarafından UMAPE'nin kalça artroplastisinde kullanılmaya başlaması
1969	UHMWPE was gamma-ray sterilized in air with a minimum dose of 25 kGy. UHMWPE'nin gamma ışınları (25 kGy) ile havada sterilizasyonu
1970s	Commercial release of the PolyII—carbon fiber reinforced UHMWPE for hip arthroplasty by Zimmer, Inc. Zimmer tarafından karbon fiber takviyeli UMAPE'nin kalça artroplastisinde kullanılmaya başlaması
1971	Clinical introduction of the 100 Mrad PE—extremely highly CLPE by more than 1000 kGy of gamma-ray irradiation in air by Oonishi *et al*. Oonishi ve arkadaşları tarafından 100 kGy'den fazla gama ışınları kullanılarak yüksek oranda çapraz bağlanmış UMAPE'nin klinik olarak kullanılmaya başlaması
1972	Commercial release of alumina ceramic balls articulating against UHMWPE by Kyocera, Corp. Kyocera Corp. Tarafından UMAPE yüzeyler katı alüminadan yapılan seramik toplar ile ticari olarak üretilmeye başlaması
1986	Clinical introduction of silane cross-linked HDPE by Wroblewski *et al*. Wroblewski ve arkadaşları tarafından silan çapraz bağlı HDPE'nin klinik olarak kullanılması başlaması
1991	Commercial release of the Hylamer—highly crystalline UHMWPE for hip arthroplasty by DePuy Orthopedics, Inc. DePuy Ortopedi firması tarafından yüksek kristalin UMAPE'nin (Hylamer) kalça artroplastisi için ticari olarak üretilmeye başlaması
1997	Commercial release of highly CLPE with an energy-ray irradiation of 50–105 kGy by several orthopaedic product manufacturers. Birçok ortopedik firması tarafından 50-105 kGy aralığında enerjili ışınlama ile yüksek çapraz bağlanmış UMAPE'nin üretilmeye başlaması

3.2. Birinci Nesil UMAPE Malzemeler

İlk olarak 1998 yılında ortopedik malzeme üreticileri tarafından birinci nesil yüksek çapraz bağlı implant malzemeler piyasaya sürülmüştür. Çapraz bağlı UMAPE malzemeler üreticiye bağlı olarak toplam 50-105 kGy toplam dozda ışınlanarak hazırlanmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğu 100 kGy ışınlamanın sonunda doygunluğa

ulaşmaktadır [13]. Üreticiden üreticiye uygulama şekilleri ve yöntemleri değişmekle birlikte birinci nesil çapraz bağlı ve termal işlem görmüş UMAPE implant malzemelerin hazırlanması üç basamaktan oluşmaktadır; iyonlaştırıcı radyasyon ile ışınlama (gama veya elektron demeti ile), ışınlama sonrası termal muamele (tavlama veya tekrar eritme) ve sterilizasyon basamaklarıdır.

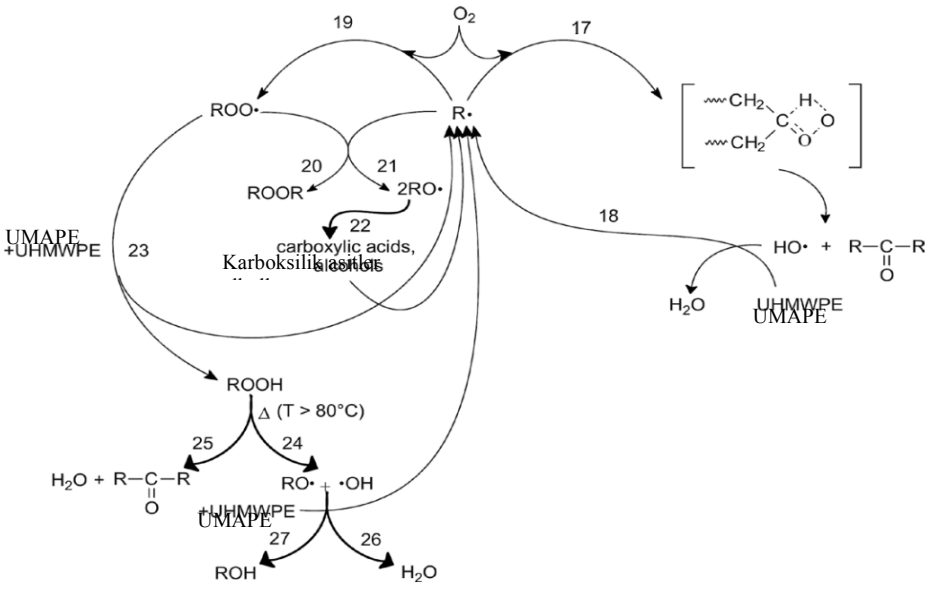
Literatürdeki hem deneysel [54] hem de klinik [55] çalışmalardan çapraz bağlı UMAPE implant malzemelerin geleneksel UMAPE implant malzemelere kıyasla çok daha az aşınma gösterdikleri bilinmektedir. Aşınmadaki düşme ışınlama dozu ile orantılı olarak artmaktadır (Şekil 3.3.).



Şekil 3. 3. e-demetleri ile çapraz bağlanan ve sonrasında tekrardan eritilen UMAPE'nin aşınma testi sonuçları (Muratoglu, Bragdon et al. 1999)

Ancak çapraz bağlanma ile sağlanan avantajlar beraberinde zincir hareketliğinin azalması, daha az malzeme sünekliği, yorulma ve kırılma direncinde azalma gibi dezavantajları doğurmaktadır [56]. Bu sebeple ortopedik malzeme üreticileri çapraz bağlanma yoğunluğunu mekanik özellikler ve oksidasyon direncine göre dengelemek zorundadır (Çapraz bağlanma mekanizması ile ilgili ayrıntılı bilgi 4. Bölümde verilecektir). Ancak kristalin bölgelerde oluşan radikaller, kristalin bölgedeki zincirler arasındaki mesafeden (4.1 Å) [13] ve zincir hareketliliğinin olmamasından dolayı bir araya gelemez ve sönümlenemezler. Kristalin bölgede hapsolan bu radikaller zamanla kristalin ve amorf bölgelerin ara yüzeyine difüzlenerek oksijen ile reaksiyona girerek peroksit radikallerini oluşturur ve oluşan kararsız peroksit radikalleri polimer zincirlerinden –H atomu koparark yine kararsız olan hidroperoksitleri oluşturmaktadır. Hidroperoksit gruplarının oluşması polimer

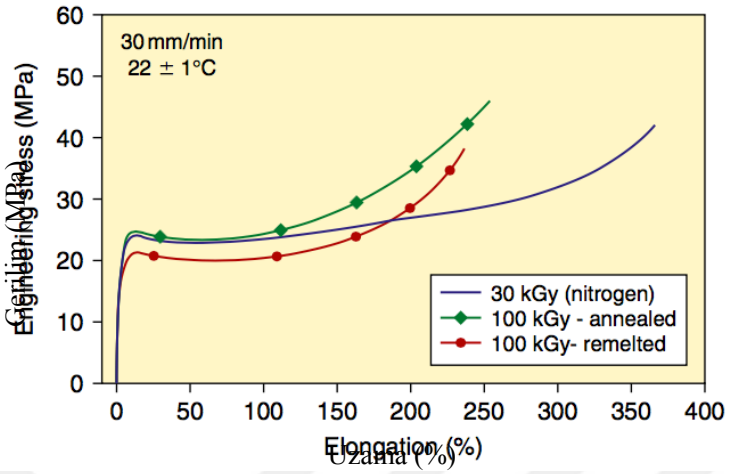
zincirinde başka radikallerin oluşmasına sebep olur ve bu döngü ile zincir üzerinde radikal oluşumu devam eder (Şekil 3.4). Bu döngü ışınlama sonrasında da bir süre devam eder, sonra yavaşlar ve oluşan radikal miktarına bağlı olarak ortalama 100 saat sonra tamamlanır. [57]



Şekil 3. 4. UMAPE' nin oksidasyon mekanizması [9]

Hidroperoksit gruplarının zamanla bozularak keton, alkol, asit ve esterlere dönüşmesi polimerin molekül ağırlığının azalmasına ve polimerde oksidatif kırılganlığın oluşmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple 1.nesil implant malzemelerde oksidasyon problemini ortadan kaldırmak için ışınlama sonrasında çapraz bağlı örnekler, termal (tavlama veya tekrar eritme) olarak muamele edilerek kristalin bölgede oluşan radikallerin sönümlenmesi sağlanır. Termal muamale erime sıcaklığının üstünde (tekrardan eritme) veya altında (tavlama) yapılmaktadır. Erime sıcaklığının üstünde kristalin bölgelerin erimesi ile hapsolan radikallerin bir araya gelmesi sağlanmaktadır. Işınlama sonrasında malzemenin tekrar eritilmesinin dezavantajı, zincirlerin çapraz bağlanmış olmasından dolayı tekrar kristallenme sonrası kristalinitenin eskisi kadar yüksek olmaması ve UMAPE'nin zaten azalmış olan yorulma mukavemetinin daha da azalmasıdır (Şekil 3.4.) [58]. Diğer bir termal muamele yöntemi ise çapraz bağlı UMAPE malzemelerin erime sıcaklığının altında belirli bir süre bekletilerek zincirlere sağlanan termal hareketlikle kristalin bölgedeki

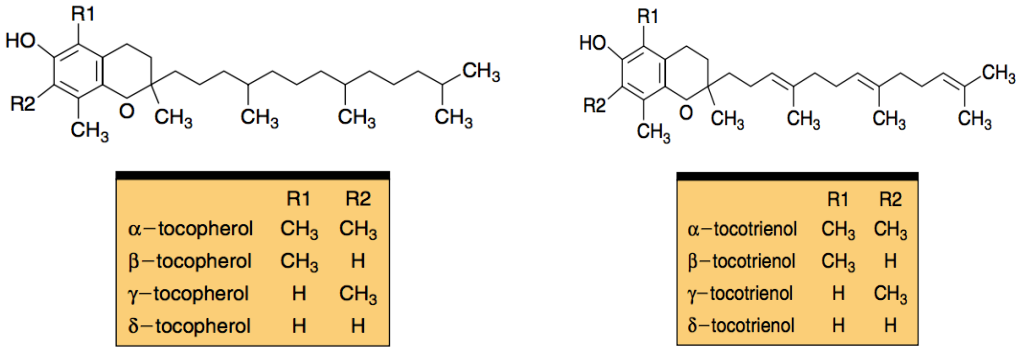
radikal konsantrasyonunu düşürmektir. Ancak bu yöntemde de radikallerin hepsi yok olmadığı için malzemenin oksidasyon problemi tamamıyla ortadan kalkmaz [59].



Şekil 3. 5. Yüksek oranda çapraz bağlanmış (100 kGy) ve ısıl muameleye sokulmuş (tavlama ve tekrar eritilen) iki UMAPE örnek ve ışınlanarak sterilize edilen (30 kGy) UMAPE örneğin çekme-uzama eğrileri (Tekrar eritilen örneğin kristalinitesi %43, tavlama yapılan örneğin kristalinitesi %60)

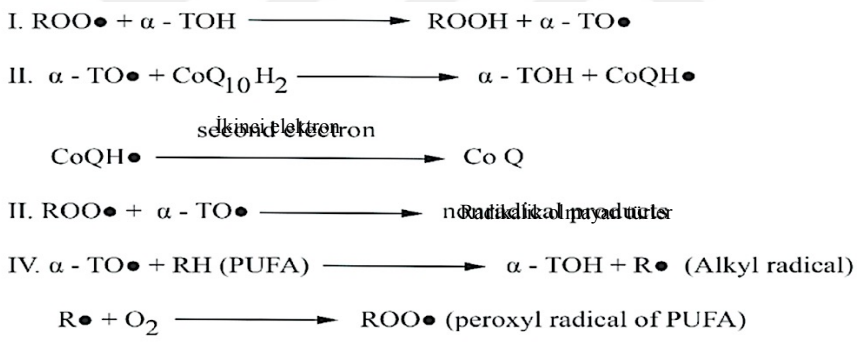
3.3. İkinci Nesil UMAPE Malzemeler

Şu an klinik uygulamalarda E vitamini (alfa tocopherol) ile stabilize edilmiş ikinci nesil çapraz bağlı UMAPE malzemeler kullanılmaktadır. İkinci nesil UMAPE malzemelerde amaçlanan birinci nesil malzemelerde yaşanan oksidasyon problemini mekanik özelliklerinden ödün vermeden çözmektir. Bir çeşit antioksidan olan E vitamininin malzemeye katılması, UMAPE malzemenin okside olmasını engellemektedir ve birinci nesil malzemelerde uygulanan ışınlama sonrası termal muamele basamağını uygulamadan aşınma direncinin arttırılmasını ve oksidasyon probleminin ortadan kalkmasını sağlamaktadır. E vitamini vücutta bolca bulunan ve oldukça etkili antioksidanlardan birisidir [60]. Vücuttaki en önemli fonksiyonu hücre zarının ve doymamış lipidlerin okside olmasını engellemektir [61]. E vitamini 8 farklı tokoferol ve tokotrienol içermektedir (Şekil 3.5.). İçlerinde en aktif olanı ise alfa-tokoferoldür ve dokularda bulunan E vitamininin %90'ını oluşturmaktadır [62]. UMAPE malzemelerde E vitamini olarak kullanılan çeşidi de alfa-tokoferoldur.



Şekil 3. 6. E vitaminini oluşturan tokoferol ve tokotrienollerin kimyasal yapıları

E vitamininin oksidayona engel olma mekanizması; okside olmuş lipid zincirlerinde oluşan aktif serbest radikallere (ROO•, RO•) yapısında bulunan –OH gruplarından –H atomu transfer etmesine dayanmaktadır. –H atomunun transfer edilmesi sonucunda oluşan alfa tokoferil radikalleri başka bir serbest radikalle birleşerek aktif olmayan bir türe dönüşürler (Şekil 3.6.) [63-66].

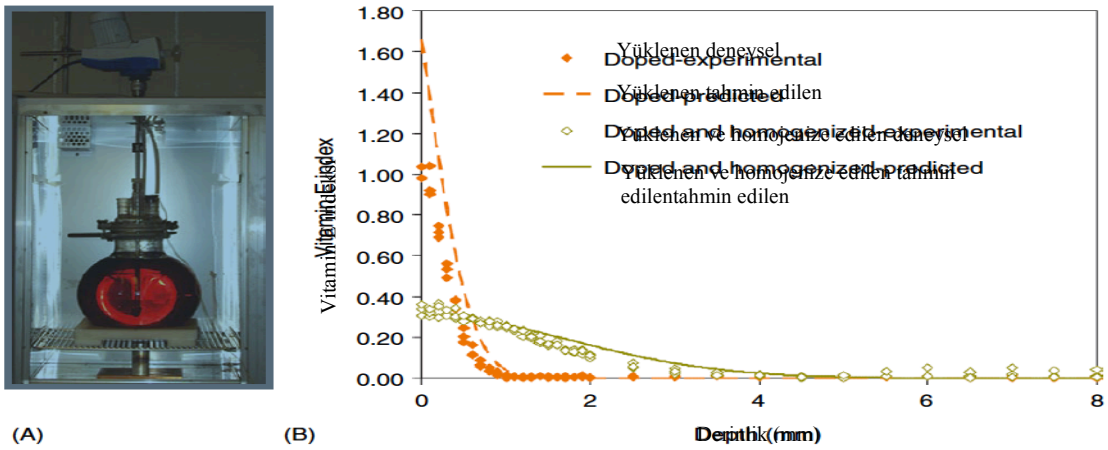


Şekil 3. 7. Alfa-tokoferol yapısının antiokidasyon mekanizması [67]

Lipid benzeri bir moleküler yapıya sahip UMAPE' nin oksidasyon mekanizması lipidlerin vücutta gerçekleştirdiği oksidasyon mekanizması ile benzerlik göstermektedir [66]. E vitamini içeren UMAPE zincirlerinde oluşan peroksit radikalleri muhtemelen E vitamininin yapısında bulunan –OH gruplarından –H atomunu koparak hidroperoksitleri oluşturlar. Ancak hidroperoksit oluşması polimer zincir üzerinden –H atomunu koparak gerçekleşmediği için polimer zinciri üzerinde daha fazla radikal oluşumu da engellenmiş olur.

E vitamininin UMAPE içerisine katılması iki farklı şekilde yapılabilmektedir. Bunlardan ilki, viskoz bir sıvı olan E vitaminini konsolidasyon öncesi toz haldeki

UMAPE ile karıştırıp birlikte konsolide etmek, diğeri ise konsolide edilmiş ve ışınlanarak çapraz bağlanmış UMAPE malzeme içerisine uygun koşullarda E vitaminini difüze etmektir. İlk yöntemin uygulanması E vitamininin UMAPE içerisinde kolayca homojen ve eşit konsantrasyonda dağılmasını sağlamaktadır ancak ışınlama sırasında radikal süpürücü bir ajan olan E vitamininin yapı içerisinde bulunması çapraz bağlanma verimini azaltmaktadır [18]. Ayrıca konsolidasyon ve ışınlama sırasında bazı E vitamini moleküllerinin aktivitesini kaybetmesine sebep olmaktadır. Bu sebeple bu işlemin, yüksek çapraz bağlanma yoğunluğunun elde edilebileceği ve oksidasyonun uzun süre önlenebileceği düşük E vitamini konsantrasyonuna göre çok iyi bir şekilde optimize edilmesi gerekmektedir. E vitamininin çapraz bağlı UMAPE malzeme içerisine difüzlenmesi bu problemleri ortadan kaldırmaktadır. Bu yöntem yüksek sıcaklıkta E vitamininin yapıya katılarak yüksek sıcaklıkta ve inert gaz ortamında homojenize edilmesi ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 3.7). Bu yöntemde de E vitamininin kalın bir UMAPE malzeme içerisine difüzlenebilmesi için sıcaklık ve süre optimizasyonunun yapılması gerektirmektedir [68]. Sıcaklığın arttırılması E vitaminin difüzlenmesini arttırır ancak kristalinitenin azalmaması için UMAPE' nin erime sıcaklığının altında yapılması gerekmektedir.



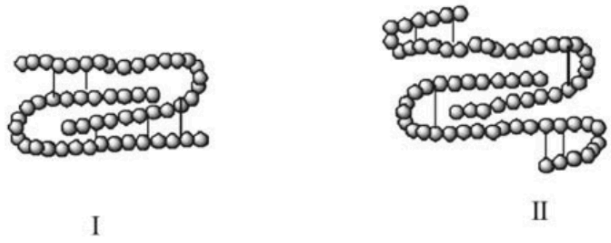
Şekil 3. 8. A) İnert gaz atmosferinde konveksiyon fırının içerisinde çapraz bağlı UMAPE örneğe E vitamininin yüklenmesi, B) Yüklenen örneğin kalınlığına göre E vitamini indeksi [37, 68]

FDA tarafından vitamin E difüzlenmiş ve radyasyonla çapraz bağlanmış implant malzemelerin klinikte kullanımına onay verilmesi üzerine 2007 yılında kalça implant

malzemeleri olarak 2008 yılında da diz implant malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Klinik performans sonuçlarına göre 2. nesil implant malzemeler 1. nesil implant malzemelere kıyasla daha uzun ömürlü ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş umut vaat edici malzemelerdir. Günümüzde de hala metal-UMAPE bileşenlerden oluşan malzemeler altın standart malzemeler olarak kullanılsa da araştırmacılar UMAPE implant malzemelerin özelliklerinin daha da geliştirilmesi ve doğal eklem kıkırdağı yapısına en benzer hale getirilmesi için çalışmaktadır. Malzemenin geliştirilmesinin yanı sıra implant malzemeleri daha kısa sürede daha ekonomik ve UMAPE malzemenin yığın özelliklerini değiştirmeden çapraz bağlanmasını sağlayacak alternatif çapraz bağlanma yöntem arayışları da devam etmektedir.

4. ÇAPRAZ BAĞLANMA

Polimerlerin fiziksel özellikleri ve mekanik özellikleri kimyasal yapılarına ve zincirlerin esnekliğine bağlı olduğu gibi komşu zincirler arasındaki etkileşimlere de oldukça bağlıdır. Zincir etkileşimleri farklı şekillerde gerçekleşebilir; zincirler arasındaki takılmalar, hidrojen bağları, kristalinite veya çapraz bağlanma gibi. Çapraz bağlanma zincir etkileşimleri arasında polimerin özelliklerini en çok etkileyen türdür ve polimer zincirlerinin kendi aralarında (intermoleküler) veya kendi içinde (intramoleküler) kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşur (Şekil 4.1.) [69].



Şekil 4. 1. I) İntermoleküler, II) intramoleküler çapraz bağlanmanın şematik gösterimi

Çapraz bağlanma fiziksel ya da kimyasal olarak gerçekleşebilir. Fiziksel çapraz bağlanma polimer zincirlerinde meydana gelen takılmalarla oluşur. Kimyasal çapraz bağlanma ise bir polimer zincirinin diğer zincire doğrudan C-C bağıyla bağlanması ile oluşur.

Kimyasal çapraz bağlanma polimerizasyon sırasında ya da polimerizasyon sonrasında gerçekleştirilebilir. Kondenzasyon ya da katılma polimerizasyonu yöntemleriyle polimerizasyon sırasında çapraz bağlı polimerler sentezlenebilir. Bunun için üç ya da daha fazla fonksiyonaliteye sahip çapraz bağlayıcı ajanlar kullanılır. Polimerizasyon sonrasında da vulkanizasyon yöntemiyle ya da elektron, gama fotonları, UV ışık kullanılarak polimerler çapraz bağlanabilir.

İki lineer molekül gelişigüzel bağlandığında ilk olarak molekül ağırlığında artış gerçekleşir. Bu kendini viskozitede küçük bir artış olarak gösterir. Güçlü değişim üç boyutlu bir ağ yapısının oluştuğu jelleşme noktasında meydana gelir. Oluşan büyük molekül bir çözücü içerisinde çözünmez ancak şişebilir.

4.1. UMAPE'nin Çapraz Bağlanması

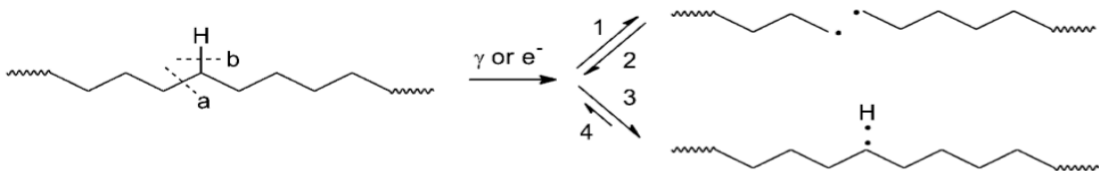
Çapraz bağlı UMAPE implant malzemelerin geliştirilmesindeki temel amaç aşınma direncini arttırarak aşınma sonucu oluşan parçacıkların sebep olduğu osteoliz problemini azaltmaktır. UMAPE implant malzemeler farklı yöntemlerle çapraz bağlanabilmektedir; silan bileşikleri, perokistler, iyonlaştırıcı radyasyon veya UV ışınlama.

4.1.1. UMAPE'nin İyonlaştırıcı Radyasyon İle Çapraz Bağlanması

Son yıllarda endüstriyel uygulamalarda iyonlaştırıcı radyasyonun malzeme üzerine etkileri ve polimerlerin yüksek enerjili ışınlarla ışınlanarak çapraz bağlanması üzerine çokça çalışma yürütülmektedir. Işınlanarak çapraz bağlanmış polietilenin ticari olarak üretimi ilk kez ABD'de 1950'li yıllarda kablo ve tel izolasyon malzemeleri için kullanılmıştır. Radyasyonla ışınlanarak çapraz bağlanan ve bu sayede aşınma ve oksidasyon direnci arttırılan UMAPE implant malzemeler ise ilk olarak 1990'lı yılların sonunda klinik olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknolojinin geliştirilmesi implant malzemeler için devrim niteliği taşımaktır. UMAPE asetabular bileşenlerin çapraz bağlanmasında en yaygın olarak kullanılan yöntem iyonlaştırıcı radyasyondur ve iyonlaştırıcı radyasyon kaynakları olarak genellikle gama veya e-demetleri kullanılmaktadır.

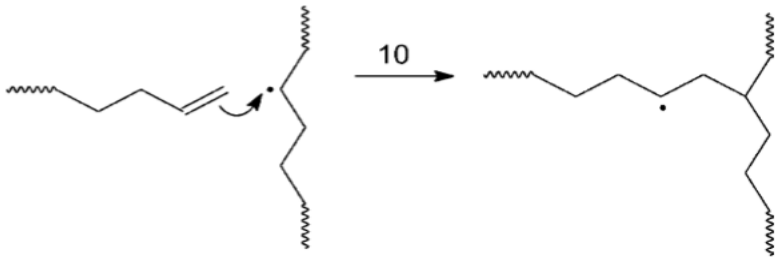
Yüksek enerjili ışınlar ile ışınlanan UMAPE malzemelerin polimer zincirleri üzerinde yer alan C-C ve C-H bağlarının kırılması sonucu $H^{\cdot}$ radikalleri ile birinci dereceden ve ikinci dereceden makroradikaller oluşur (Şekil 4.5.) [70, 71]. Radikal oluşumu yarı-kristalin bir polimer olan UMAPE'nin hem amorf hem de kristalin bölgelerinde oluşmaktadır. Ana zincir üzerinde yer alan C-C bağlarının kırılması sonucu gerçekleşen zincir kesilmesi polimerin molekül ağırlığında düşüşe sebep olmaktadır. Molekül ağırlığındaki azalma malzemenin mekanik özelliklerinde de azalmaya sebep olmaktadır. Şekil 4.5'de gösterilen mekanizmadaki 1. reaksiyon sonucunda oluşan birinci dereceden makroradikaller kristalin bölgelerde dahi çok hızlı bir şekilde tekrar bir araya gelirler. O nedenle birçok çalışmada spektroskopik yöntemlerle bu radikalleri analiz edilemediği rapor edilmiştir [72, 73]. Ortopedik implant malzemelerde kullanılan UMAPE malzemeler ortalama $2x10^6$ g/mol molekül ağırlığına sahiptir ve çok yüksek molekül ağırlığından dolayı da eriyik halde bile çok yüksek viskoziteye sahiptirler. Bu sebeple oluşan makroradikallerin hareketi oldukça

kısıtlıdır. Ancak 1 Å daha küçük çapa sahip olan H· radikalleri kristalin bölgelerde bile kolaylıkla difüzlenebilir ve diğer radikallik türlerle bir araya gelerek sönümlenirler [9].



Şekil 4. 2. Birinci ve ikinci dereceden makroradikallerin oluşma mekanizması

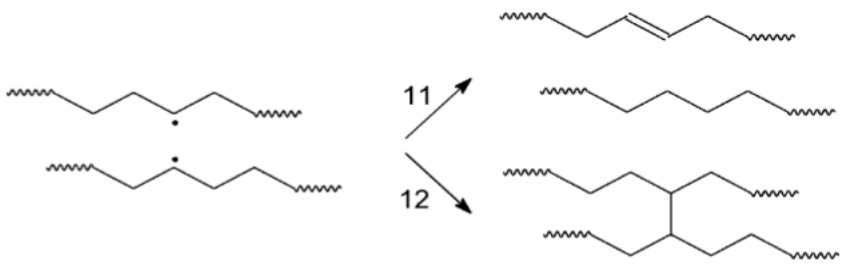
Reaksiyonlar sonucunda oluşan radikalik türler çapraz bağlanmanın da oluşmasından sorumludur. UMAPE'nin çapraz bağlanması iki mekanizma üzerinden gerçekleşebilmektedir: H ve Y tipi çapraz bağlanma olmak üzere.
UMAPE polimer zincirleri sadece metilen ($-CH_2$) tekrarlanan gruplarından oluşmaz, aynı zamanda ölçülebilir konsantrasyonda zincir uçlarında vinil grupları da içerir. Zincir ucunda bulunan vinil gruplarının makroradikallerle birleşmesi sonucunda (ΔH:88 kJ/mol) [9] Y tipi-çapraz bağlanma meydana gelir (Şekil 4.6.) [69, 74]. Bu çapraz bağlanma tipi oda sıcaklığında oldukça baskındır [69]. Ayrıca gama sterilizasyonunda ve gama ışınları ve e-demetleri kullanılarak gerçekleştirilen yüksek çapraz bağlanma reaksiyonlarında da baskın çapraz bağlanma şekli Y tipi-çapraz bağlanmadır [69]. Y-tipi çapraz bağlanmanın sterik engellerden dolayı Şekil 4.8'de gösterilen 5.reaksiyonla oluşan vinilen grupları ile oluşması çok zordur.



Şekil 4. 3. Y tipi-çapraz bağlanma mekanizması

Diğer bir çapraz bağlanma mekanizması olan H tipi-çapraz bağlanma, iki tane ikinci dereceden makroradikalin bir araya gelmesi (ΔH:313 kJ/mol) [9] sonucunda gerçekleşir (Şekil 4.7.). UMAPE katı halde iken bu tip çapraz bağlanma sterik

engellerden dolayı oldukça zordur ancak eriyik halde ışınlama yapıldığında H tipi çapraz bağların oluşumu gerçekleşebilir [75].



Şekil 4. 4. H tipi-çapraz bağlanma mekanizması

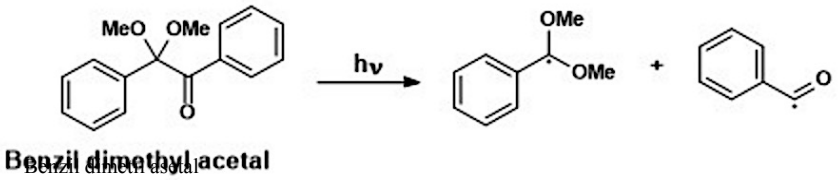
Oldukça istemli bir reaksiyon olan Şekil 4.8' de gösterilen mekanizmadaki 5. reaksiyon, ekzotermik bir reaksiyondur (∆H:288 kJ/mol) [9]. H· radikalinin komşu C-H grubundan bir H· radikali kopartması sonucunda çok hızlı bir şekilde polimer zinciri üzerinde vinilen çift bağları ve H_2 gazı oluşur. Literatürdeki çalışmalarda NMR sonuçlarından elde edilen bilgilere göre, trans vinilen grupları termodinamik olarak daha kararlı olmasına rağmen amorf bölgelerde trans ve cis izomerleri şeklinde bulunan vinilen grupları, kristalin bölgelerde trans izomerleri şeklinde bulunur. Trans vinilen gruplarının oluşumu (Trans vinilen indeksi) FT-IR analizi ile incelenerek UMAPE örneklerin çapraz bağlanma derecesi hakkında bilgi edinilmektedir [69, 76].

Şekil 4. 5. H_2 oluşma mekanizması

4.1.2. UMAPE'nin UV Işınları İle Çapraz Bağlanması

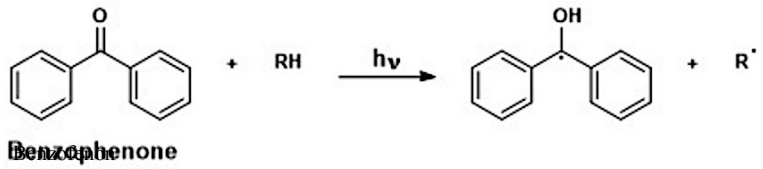
Foto-aktifleştirilebilir moleküllerle gerçekleştirilen çapraz bağlanma reaksiyonlarında reaksiyonu başlamak için gerekli enerji ışıktan alınır. Foto-reaktif gruplar UV veya görünür ışığın aldığında aktif hale geçerler. Bu yöntem uzun yıllardır farklı alanlarda farklı kimyasal yapılardaki malzemelerin çapraz bağlanmasında etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Foto-başlatıcılar foto-reaksiyon sistemlerinde parametreleri

belirleyen şüphesiz en önemli bileşenlerdir. Foto-başlatıcının kimyasal yapısı reaksiyon hızını, spektral duyarlılığı (absorpsiyon dalga boyunu), ışığa karşı direnci ve saklama koşullarında malzemenin kararlığını belirler. Foto-başlatıcılar radikal oluşturma mekanizmalarına göre iki ayrı sınıfa ayrılırlar: 1. tip ve 2. tip foto-başlatıcılar olmak üzere. 1. tip foto-başlatıcılar ışınlandıklarında radikal vermek üzere doğrudan foto parçalanmaya uğrayan çeşitli fonksiyonel gruplar içeren aromatik karbonil bileşiklerdir. Genellikle foto parçalanma aromatik karbonil grubun yanındaki bağdan (α yarılması) gerçekleşir (Şekil 4.9.).



Şekil 4. 6. 1. tip foto-başlatıcının radikal oluşturma mekanizması

2. tip foto-başlatıcılar ise ışınlandıklarında absorpladıkları enerji ile triplet enerji seviyesine uyarılırlar ve bu enerji seviyesinde sahip oldukları enerji ile başka bir molekülden kopardıkları H atomları ile radikalik türler oluştururlar (Şekil 4.10.).



Şekil 4. 7. 2. tip foto-başlatıcının radikal oluşturma mekanizması

Oster ve arkadaşları tarafından ilk defa 1950'lerde yapılmış olan bir çalışmada polietilenin UV ışınlarının etkisiyle fotokimyasal olarak çapraz bağlanabildiği bulunmuştur [77]. O zamandan beri birçok çalışmada farklı tür polietilenlerin (düşük yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen, UMAPE) UV ışınları ile çapraz bağlanması üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Chen ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise yüksek yoğunluklu polietilenin UV ile çapraz bağlanma şartları belirlenmiştir. Çalışmada 18 farklı çeşit foto-başlatıcı denenmiş ve 2. tip foto-başlatıcıların 1. tip foto-başlatıcılara göre daha etkili bir şekilde polietileni çapraz bağladığı bulunmuştur [78].

Yüksek enerjili radyasyonla (gama ve e-demetleri ile) karşılaştırıldığında UV ile başlatılan çapraz bağlanma daha çevre dostu ve daha az bozulmaya sebep olması gibi avantajlar sağlamaktadır. Diger bir öenmli avantajı ise yüksek enerjili radyasyona kıyasla çok daha ekonomik ve kontrol edilebilir olmasıdır. Ayrıca ışınlama hem katı hem sıvı halde gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemdeki en kısıtlayıcı faktör UV ışınlarının giriciliğinin az olmasından dolayı yöntemin uygulanabilirliğinin yüzey modifikasyonu (1 mm kalınlığa kadar) ile sınırlı olmasıdır. Bu sebeple bu tez çalışmasına ek olarak yapılan çalışmalarda, literatürde ilk defa UMAPE implant malzemelerin yüzeyinde aşınma direncini arttırmak amacıyla 2. tip bir fotobaşlatıcı olan 4-hidroksibenofenon kullanılarak UV ışınları ile yüzeyin çapraz bağlanması sağlanmıştır.

5. YÜZEY MODİFİKASYONU

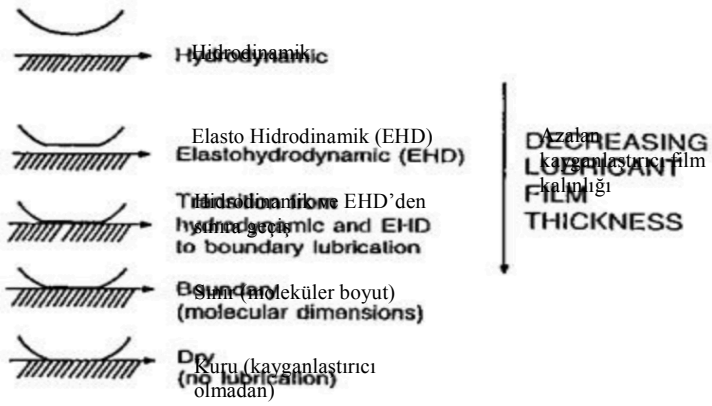
Biyomalzeme geliştirmek için uygulanabilecek en etkili yaklaşım halihazırda mükemmel biyolojik işlevselliğe ve yığın özelliklerine sahip bir malzemenin yüzey özelliklerini modifiye ederek istenen özelliklere sahip bir malzeme geliştirmektir. Biyomalzemeler vücuda yerleştirildiklerinde vücut ile yapacakları ilk temas yüzeyleri aracılığıyla olmaktadır. Vücudun malzemeye vereceği ilk tepki malzemenin yüzey özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle biyomalzemelere uygun yüzey özellikleri kazandırmak oldukça önemlidir. Biyomalzemelerin yüzeyleri genellikle malzemeye biyouyumluluk veya fizyolojik etkinlik kazandırmak amacıyla modifiye edilmektedir.

Yapay eklem malzemeler için ise yüzeylerinde yapılacak modifikasyonlarla kazandırılacak olan özellikler sayesinde protez malzemelerin aşınmasına bağlı kemik erimesi problemlerinin en aza indirilebileceği düşünülmektedir. Bu nedenle yapay eklemlerin kullanım süresini arttırmak için uygulanabilecek bir yaklaşım yapay eklem yüzeyini doğal eklemin karakteristik yüzey özelliklerine benzetmektir [79]. Ayrıca, yüzey kayganlığının arttırılması ile protez üzerinde etkili olan dönme momentinin azalması da sağlanabilir ve bu şekilde de aseptik gevşeme riski azaltılabilir.

5.1. Yüzey Kayganlığı

Kayganlık birbiri ile temas eden yüzeyler arasında oluşan sürtünmenin ve aşınmanın azalmasını sağlamak için araya katı, sıvı veya gaz halde kayganlık sağlayan bir maddenin (kayganlaştırıcı) sokulması işlemidir. Kayganlaştırıcı malzemelere verilebilecek örnekler çok geniş ve çeşitlidir, otomotiv motor yağları, makine yağları, jet yakıtları, talk pudrası, molibden disülfit ,grafit, mum, sabun veya eklem yüzeyleri arasındaki sinoviyal sıvı gibi. Akışkan kayganlık, (fluid lubrication) mekanik ara yüzeylerde birbiri ile temas eden malzemelerin temas yüzeylerini akışkan bir malzemeyle kaplayarak (kayganlaştırıcı) yüzeyler arasında fiziksel ayrım sağlamak ve yüzeylerin birbirine yapışmasını engellemek için yaygın olarak uygulanmaktadır. Temas eden yüzeyler arasındaki kayganlaştırıcının film kalınlığının arttırılması temas basıncını, aşınma hızını, aşındırıcı (abrasive) ve yorulma (fatique) aşınmasını azalttığı görülmüştür [80]. Kayganlaştırıcının viskozitesinin arttırılarak ve temas geriliminin azaltılarak yüzeyler arasındaki kayganlaştırıcı filmin kalınlığı arttırılabilir. Kayganlık sağlayan filmin kalınlığı temel

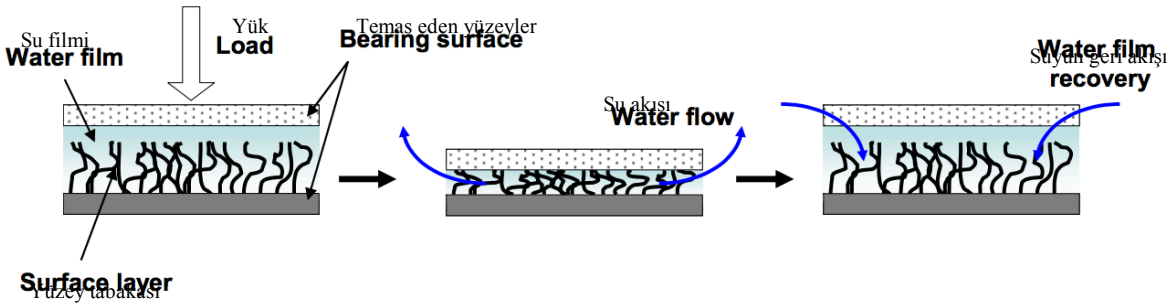
alınarak kayganlık, hidrodinamik kayganlık, elastohidrodinamik kayganlık, karışık kayganlık ve sınır kayganlık (Şekil 5.1) olmak üzere (azalan film kalınlığı sırasına göre) 4 ana kategoride toplanmaktadır.



Şekil 5. 1. Kayganlık türleri

5.1.1. Hidrate Kayganlık

Malzemelerin yüzeyinde bulunan hidrofilik makromoleküller tarafından yüzeyde absorplanan su tabakası yüzeyin kayganlığında önemli rol oynamaktadır. Yüzeye uygulanan kuvvet karşısında yüzeydeki makromoleküllerin esnek yapıda olması yüzeyin uygulanan kuvvete karşı koymasına engel olurken, yüzeyde absorplanan su tabakası yüzeye uygulanan kuvvet altında destekleyici rol oynar. Bu sırada makromoleküllerin karşı yüzeyle olan etkileşimi uygulanan karşı yüzey ile kuvvetin uygulandığı yüzey arasında sürtünme kuvvetinin oluşmasına sebep olur. Hidrate kayganlık ile yüzeyde oluşan sürtünme kuvveti oluşumu şu şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 5.2.) [81] Uygulanan kuvvet karşısında su ara yüzeyden uzaklaşır. Suyun yüzeyden uzaklaşması sonucu yüzeydeki su miktarı azalır ve yüzey kalınlığı azalır. Bunun sonucunda karşı yüzeyle olan etkileşim ve sürtünme kuvveti artar. İki yüzey arasında oluşan sürtünme kuvveti yüzeydeki su miktarı ile yakından ilişkilidir. Yüzeyde sağlanan hidrate kayganlık düşük sürtünme kuvveti ve düşük yüzey aşınmasının elde edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 5. 2. Hidrate kayganlığın şematik gösterimi [82]

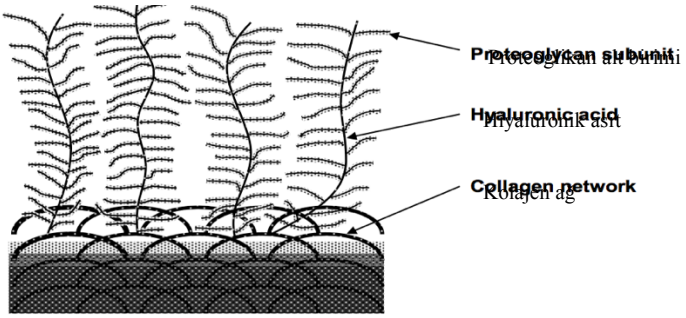
Malzeme yüzeyine uzun süreli hidrate kayganlık kazandırmak için uygulanabilecek stratejiler şu şekilde sıralanabilir:

1. Hidrofilik makromoleküllerin yüzeye kuvvetli bir şekilde bağlanması
2. Yüzeye bağlanan hidrofilik makromolekül zincirlerin yüksek hareket yeteneği
3. Yüzeye tutturulan hidrofilik makromolekül zincirlerinin yüksek yoğunlukta olması
4. Hidrofilik makromolekül zincirlerin uzunluğunun kontrolü ile yüzeyin kalınlığının kontrol edilmesi
5. Yüzeye tutturulan hidrofilik makromolekül zincirler ile yüzey ve temas halinde olduğu karşı yüzeyin biribirinden ayrılması

5.1.2. Eklem Kıkırdağının Yapısı Ve Malzeme Tasarımı

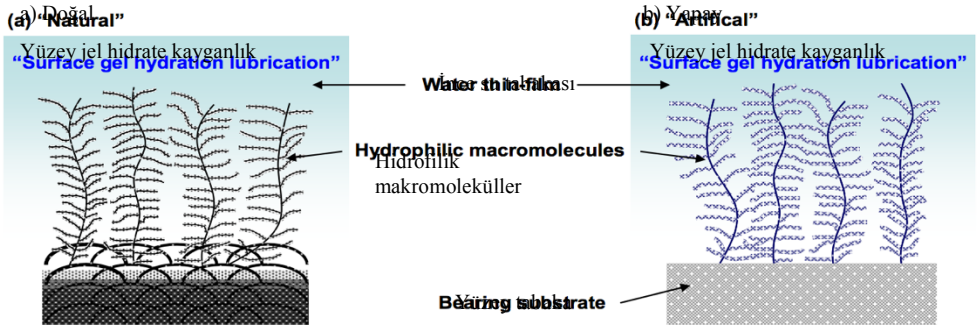
Doğal eklem yüzeylerinin kayganlık mekanizmasının açıklanması ve bileşenlerinin analiz edilmesi üzerine 1930'lu yıllardan bu yana çalışmalar sürdürülmektedir. Eklemlerin yüzeylerinde oluşan kayganlığın mekanizması hala tam olarak anlaşılamamış olmakla birlikte kıkırdak yapısının kolajen ağ yapıya sahip olduğu ve hiyaluronik asit ve proteoglikan alt birimlerinden oluştuğu bilinmektedir. Yapılan çalışmalarda kıkırdak yüzeyinin kolajen ağ yapısı ile kaplı olduğu ve bazı proteoglikan alt birimlerinin yüzeyde fırça yapısında olduğu bazılarının da sinoviyal sıvı içerisinde serbest halde dolaştığı rapor edilmiştir (Şekil 5.3.) [83]. Proteoglikan alt birimlerinin sinoviyal sıvı ile hidrate olması yüzeyde jelimsi bir tabakanın oluşmasını sağlamaktadır. Jelimsi tabaka eklem yüzeyinde kayganlığın sağlanmasını ve bu şekilde sürtünmenin düşük olmasını sağlarlar. Obara ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada bu jelimsi yapı eklem kıkırdağının

yüzeyinden çıkarıldığında eklem yüzeyleri arasında çok fazla sürtünmenin meydana geldiği rapor edilmiştir [84].



Şekil 5. 3. Eklem kıkırdağı yüzeyinin fırça gibi (brush like) yapısının şematik gösterimi [85]

Longfield ve arkadaşları [86] ile Ikeuchi ve arkadaşları [87] tarafından da eklem yüzeyinin kayganlık mekanizmasının hidrate kayganlığa dayandığı rapor edilmiştir. Yüzeyde bulunan hidrofilik makromoleküller tarafından tutulan su tabakası, yüzeyde sürtünmenin düşük olmasını sağlamaktadır. Bu nedenle tasarlanan yeni malzemelerde bu yaklaşım taklit edilerek daha uzun ömürlü yapay eklem malzemelerinin elde edilmesi amaçlanmaktadır (Şekil 5.4.).



Şekil 5. 4. Doğal eklem kıkırdağının yüzeyi taklit edilerek yüzeyde hidrate kayganlığın sağlanmasının şematik gösterimi [83]

5.2. Biyomalzemelerin Yüzey Özelliklerinin Değiştirilmesi

Polimerik biyomalzemelerin yüzeylerine biyouyumluluk, kayganlık, protein direnci, hücre yapışmasının engellenmesi, hücre tutunmasının ve büyümesinin arttırılması, antibakteriyel özellik, aşınma direncinin arttırılması gibi farklı özellikler kazandırmak amacıyla farklı yöntemler uygulanmaktadır [88]. Özellikle kan uyumluluğu,

heparinizasyon, enzimlerin hareketsizleştirilmesi ve çeşitli enzimlerin immobilizasyonu gibi bir dizi kimyasal ve biyokimyasal yüzey işlemleri ile kanın pıhtılaşmasını engellemek amacıyla çalışmalar yürütülmektedir [89, 90].

Vücuda implante edilen malzemenin yüzeyi ile implante edildiği yerdeki yumuşak doku ve kemik arasında gerçekleşen reaksiyon ve malzeme yüzeyinin yapısının yumuşak doku ve kemiğin iyileşmesi ile ilişkisi tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Ancak malzemenin yüzey özelliklerinin vücut tarafından malzemeye verilen tepkide belirleyici ve çok önemli olduğu konusunda şüphe yoktur.

Biyomalzemelerin yüzey modifikasyonu üzerine 1960'lı yıllardan bu yana çalışmalar yapılmaktadır. Farklı türde birçok yüzey modifikasyon yöntemi geliştirilmiştir ve bu yöntemler vücutta kullanılan metal, seramik ve polimerden (Tablo 5.1.) yapılmış malzemelerin her biri için uygulanmaktadır. Çoğu yüzey modifikasyon yöntemi post fabrikasyon işlem tekniği olarak kabul edilebilir ve fabrikasyondan sonra uygulanan yüzey modifikasyonu basamağı biyomalzemenin kimyasal özelliklerine göre tasarlanır. Yüzey modifikasyon yöntemlerinin avantajı malzemenin mekanik özellikleri gibi yığına ait özelliklerini değiştirmemesidir. Ancak vücut içerisinde (in vivo) modifiye edilen yüzeyin malzemeden ayrılma olasılığı ciddi bir endişedir.

Bu sebeple, ideal bir yüzey modifikasyon yöntemi ile şu özellikler sağlanmalıdır:

1) İnce olmalıdır (yığının özelliklerini en az etkileyecek şekilde).

2) Yüzeyden ayrılmaya karşı dirençli olmalıdır.

3) Basit ve etkili olarak uygulanabilir olmalıdır.

Tablo 5. 1. Polimerik malzemeler için uygulanan farklı yüzey modifikasyon yöntemleri [91]

Yöntemler	Örnekler
Pürüzlendirme (Roughening)	Kum püskürtme, aşındırma
Oksidasyon	Alkali işlemi, plazma uygulama (aydınlık (glow) ve korona (deşarj)
Kaplama (Coating)	Dökme, laminasyon, plazma polimerizasyonu
Karıştırma (Blending)	Yüzey aktif madde ekleme, blok ve aşı kopolimerleri ekleme
İyon Katkılama (Ion implentation)	Yüksek enerjili argon ve azot enjeksiyonu
Aşı Polimerizasyonu	UV, iyonlaştırıcı radyasyon, düşük sıcaklık plazma

Biyomalzemelerin yüzeylerinin modifiye edilmesinde iki yaklaşım uygulanmaktadır : fizikokimyasal veya biyolojik yöntemler.

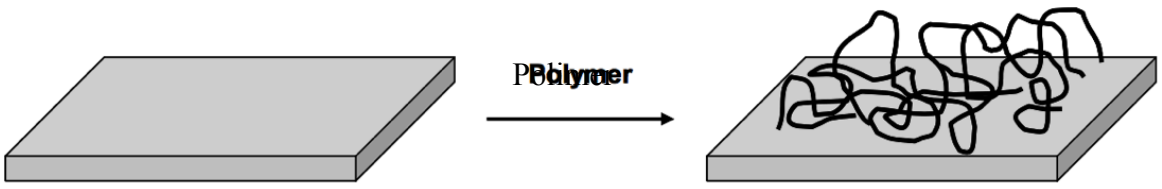
5.2.1. Fizikokimyasal Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

Fizikokimyasal yüzey modifikasyon yöntemlerinde malzemenin yüzey bileşenlerini değiştirmek için fiziksel yaklaşımlar veya kimyasal reaksiyonlar kullanılmaktadır. Fizikokimyasal modifikasyonlar yüzeye kaplama yaparak veya kaplama yapmadan çeşitli etkilerle yüzeyin kendisinde değişiklikler yaparak da gerçekleştirilebilir. Yüzey kaplama ise kovalent veya kovalent bağ olmadan gerçekleştirilebilir (Tablo 5.2.).

Tablo 5. 2. Fizikokimyasal yüzey modifikasyon yöntemleri

Kovalent olarak kaplama	Plazma uygulamaları
	Kimyasal buhar birikimi
	Fiziksel buhar birikimi
	Radyasyonla aşılama/fotoaşılama
	Kendiliğinden birleştirilmiş monotabakalar
Kovalent bağ olmadan kaplama	Çözeltiye daldırarak kaplama
	Langmuir-Blodgett filmleri
	Yüzeyi modifiye eden katkı maddeleri
Kaplama olmadan yapılan modifikasyonlar	İyon demeti ile bombardıman
	Plazma uygulamaları
	Biyoaktif camlar

Kovalent bağ olmadan yani fiziksel adsorpsiyon veya tutunma ile yapılan kaplama yönteminde ikincil etkileşimler ile (van der Waals, elektrostatik) yüzeyde zayıf ve daha kısa süreli yüzey modifikasyonları sağlanabilir (Şekil 5.5.).



Şekil 5. 5. Fiziksel kaplama yöntemi

Kovalent bağ ile yani kimyasal olarak yapılan kaplama yönteminde ise yüzeyde sağlanan değişiklerin uzun süreli ve kararlı olması sağlanır. Bu nedenle fiziksel kaplama yöntemi polimerlerin yüzeyden kolaylıkla kopması gibi dezavantajlara sahipken kimyasal olarak bağlama polimerlerin yüzeye kalıcı olarak aşılanmasını sağlamaktadır. Bu tez çalışmasında da polimerik kalça implant malzemelerin yüzeylerinde gerçekleştirilecek modifikasyonlarla aşınmanın azaltılması ve bu sayede kullanım süresinin uzatılması amaçlanmaktadır. Modifikasyonun uzun süre yüzeyde kalmasını sağlamak için kimyasal kaplama yöntemi uygulanmıştır. Bu nedenle bir sonraki bölümde sadece farklı kimyasal kaplama yöntemleri anlatılacaktır.

5.2.1.1. Plazma Uygulamaları

Plazma terimi ilk olarak 1928 yılında Langmuir tarafından bir gaz deşarjının ana yapısını tanımlamak için kullanılmıştır. Plazma iyonlaşmış gaz anlamına gelmektedir ve malzemenin dördüncü hali olarak kabul edilmektedir. İyonlaşmış gaz pozitif ve negatif iyonlar, elektronlar ve serbest radikallerden oluşmaktadır. Farklı sıcaklıklarda (25^{o}C ve daha yüksek sıcaklıklar) ve vakum altında elektriksel alan uygulandığında gaz atomların veya moleküllerin ayrışması sonucu tam veya kısmi iyonlaşma gerçekleşir. Bir atom veya molekülün dışarından bir etki ile uyarılarak yeterli enerji kazanmasıyla ya da atomların veya moleküllerin birbiriyle çarpışmasıyla iyonlaşma gerçekleşebilir. Oluşan negatif ve pozitif yüklerin eşit ve toplam yükün sıfır olduğu yani ortamın nötr halde bulunduğu düşünülmektedir. Malzemelere plazma uygulandığında iyonlaşma sonucunda oluşan türlerin malzemenin yüzeyi ile temas etmesi sonucunda meydana gelen reaksiyonlarla yüzeyin kimyası değişir.

Plazma teknolojisi polimerik malzemeler için genellikle yüzeyin temizlenmesi veya yüzeyde hidroksil (OH) veya amin (NH_2) grupları oluşturarak ileri modifikasyonlar için yüzeyin aktifleştirilmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca proses gazına bağlı olarak ince film kaplama, aşındırma, yüzeyden başlatılan polimerizasyonun gerçekleştirilmesi amacıyla da kullanılmaktadır [92].

Plazma modifikasyonu birçok malzeme için uygulanabilir, kolay, işlem sonunda malzemenin steril olması ve kimyasal olarak yüzeye kaplanması gibi avantajlara sahipken pahalı, yüzeydeki derin ve dar gözeneklerde homojen olarak reaksiyonun

gerçekleşmemesi, işlem sırasında ve sonrasında kontaminasyonların oluşmasını engellemek için örnek hazırlama aşamasının çok hassas olması gibi dezavantajlara sahiptir [92].

5.2.1.2. Kimyasal Buhar Birikimi

Kimyasal buhar birikimi (chemical vapor deposition, CVD) yöntemi, reaktör haznesine ulaştırılan gaz ya da buhar haline getirilmiş reaktantların reaktör içerisinde çeşitli enerji kaynaklarının etkisiyle (ısı, ışık, plazma) aktif hale getirilip malzeme üzerinde ince film oluşturmak üzere tepkimeye girmesidir. Bu yöntem biyomalzemelerin üzerine tantal, molibden/rutenyum, grafit gibi prolitik karbon kaplamaları yapmak için sıklıkla kullanılmaktadır [92].

5.2.1.3. Fiziksel Buhar Birikimi

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi 3 aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk basamakta kaplama malzemesi buharlaştırma veya püskürtme (sputtering) işlemleri ile buhar fazına geçirilir, ikinci basamakta buhar fazındaki malzeme kaplanacak yüzeye taşınır ve son basamakta yüzey ile buluşan buhar fazındaki malzeme çekirdeklenme ve büyüme prosesleri sonucunda yüzeyde ince film tabakası oluşturulur [93].

5.2.2. Biyolojik Yüzey Modifikasyon Yöntemleri

Biyolojik yüzey modifikasyon yöntemleri biyolojik olarak aktif moleküllerin malzeme yüzeyine tutturulması ile gerçekleştirilmektedir. Yüzeye tutturulan biyolojik türler hedef alandaki hücreler veya dokuların bileşenleri ile etkileşime girebilirler. Bu nedenle bu yöntemle ilgili en önemli husus biyolojik türlerin biyolojik etkinliğini muhafaza ederken yüzeye bağlı kalabilmesidir. Bu amaçla genellikle biyolojik tür olarak çeşitli dokulardan elde edilmiş olan proteinler veya karbonhidratlar kullanılarak yüzeyler modifiye edilmektedir.

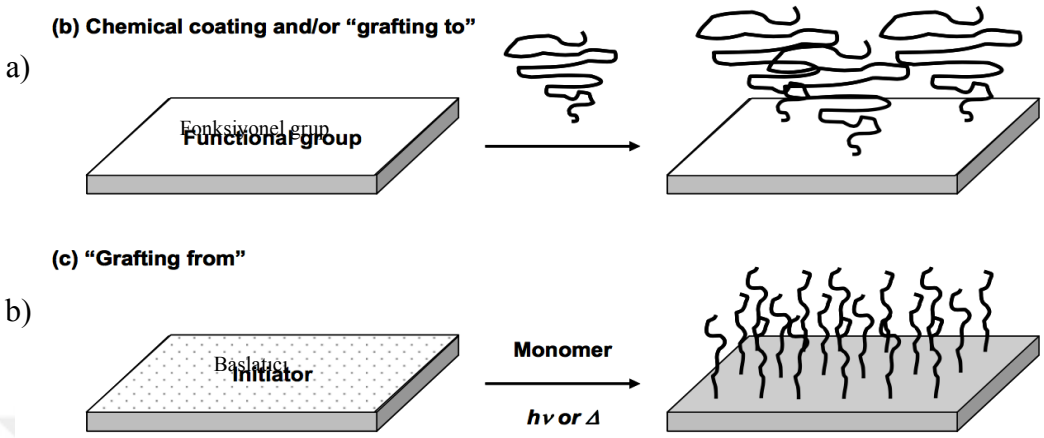
5.3. Polimerik Yüzeylere Aşılama: Yüzeyden ve Yüzeye Aşılama Yöntemleri

Yüzey modifikasyon yöntemleri arasında aşılama yöntemi en umut verici olanıdır.

Polimerlerin başka bir polimer yüzeyine kimyasal olarak aşılanması için iki yaklaşım uygulanmaktadır: yüzeye aşılama (grafting to) ve yüzeyden aşılama (grafting from) yöntemleri olmak üzere.

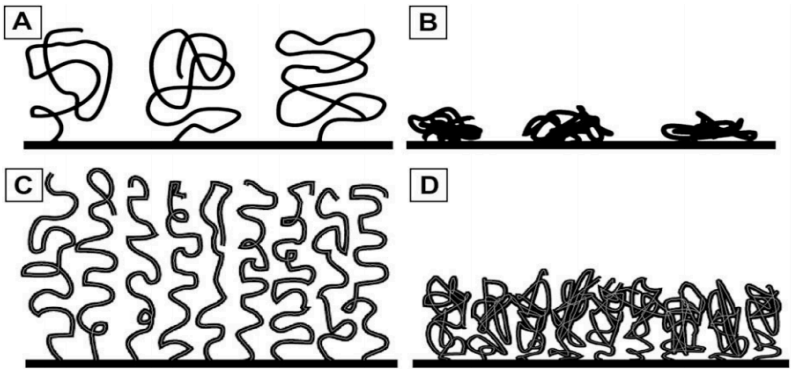
Yüzeye aşılama yönteminde, polimer yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplara karşı reaktif olan ve fonksiyonel uç gruplara sahip olan polimer zincirleri yüzeye kimyasal

olarak bağlanır, yüzeyden aşılama yönteminde ise polimer yüzeyinde bulunan reaktif gruplar ile monomerler serbest radikal polimerizasyon yöntemi ile yüzeyde polimerleştirilir (Şekil 5.6.).



Şekil 5. 6. a)Yüzeye aşılama ve b)yüzeyden aşılama yöntemleri

Ancak yüzeye aşılama yönteminde önceden yüzeye aşılanmış polimer zincirleri diğer polimer zincirlerinin yüzeye difüzlenmesine engel olduğundan düşük yoğunlukta ve homojen olmayan aşılamalar elde edilir. Yüzeye aşılama yönteminin aksine yüzeyden aşılama yöntemi yüzeyde yüksek yoğunlukta aşı polimerlerin elde edilebilmesini sağlamaktadır [94]. Çözücü içerisinde yüzeye aşılanan polimer fırçaların konformasyonları aşı yoğunluğuna önemli ölçüde bağlıdır. Düşük aşı yoğunluğunda serbest polimer zincirlerinde olduğu gibi 'mantar' konformasyonunda zincirler yüzeyde elde edilir. Artan aşı yoğunluğunda ise zincirlerin sık bir şekilde aşılanması polimer zincirlerinin uzamasına ve yüzeyde polimer fırçaların oluşmasına neden olur. Bu nedenle yüzeyden aşılama yönteminde yüzeye aşılama yöntemine kıyasla daha uzun uzanmış polimer zincirleri elde edilebilir (Şekil 5.7.). Bu tez çalışmasında amaçlanan, UMAPE'den yapılan yapay kalça eklemi malzemelerinin yüzeyinde hidrate kayganlık elde etmek için doğal eklem kıkırdağının yüzeyindeki hidrate kayganlığın oluşmasını sağlayan fırça şeklindeki hidrofilik makromoleküllerden oluşan yüzey yapısını taklit etmek olduğundan, yüzeyden aşılama yöntemi kullanılarak daha sık ve fırça konformasyonunda hidrofilik PAA zincirleri aşılamaktır. Bundan sonraki bölümde yüzeyden aşılama yöntemi ile ilgili ayrıntılar verilecektir.



Şekil 5. 7. Aşılanmış polimer zincirlerinin farklı konformasyon yapılarının şematik gösterimi, A, B) hidrate olmuş ve olmamış mantar konformasyonu, C, D) hidrate olmuş ve olmamış fırça konformasyonu

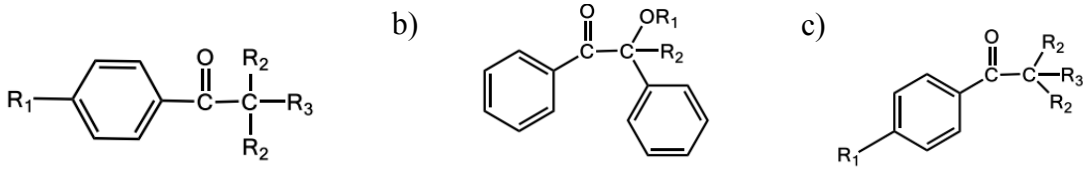
5.3.1. Yüzeyden Aşılama Yöntemleri

Yüzeyden aşılama yönteminde, polimerler kimyasal olarak, termal olarak veya radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyon yöntemi ile yüzeye aşılanabilir. Radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyon yöntemi oda sıcaklığında yapılabilmesi açısından termal olarak başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemine kıyasla daha avantajlıdır. Aşılamanın oda sıcaklığında yapılabilmesi sıcaklıkla bozulan bazı fonksiyonel gruplara sahip makromoleküllerin de yüzeye aşılanabilmesine olanak sağlamaktadır. Radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyonunda gama ışınları, elektron demetleri veya UV ışınları kullanılarak yüzeyde aktif merkezler oluşturulur. Bu yöntemler arasından UV ile başlatılan aşı polimerizasyon yöntemi kolay, hızlı, endüstriyel olarak uygulamaya uygun ve yığın polimerin özelliklerini değiştirmeden sadece yüzeyde istenen özelliklerin kazandırılabilir olması açısından oldukça avantajlıdır. İlk olarak Oster ve Shibata tarafından yapılan ve UV ile başlatılan aşı polimerizasyon yöntemlerine öncülük eden çalışma 1957 yılında yayınlanmıştır [95].

Yüzeyden aşı polimerizasyonunun UV ile başlatılabilmesi için fotobaşlatıcılara ihtiyaç vardır. Radikal oluşturma mekanizmasına göre fotobaşlatıcılar iki sınıfa ayrılmaktadır; 1. tip 2. tip fotobaşlatıcılar olmak üzere (Şekil 5.8.) [96].

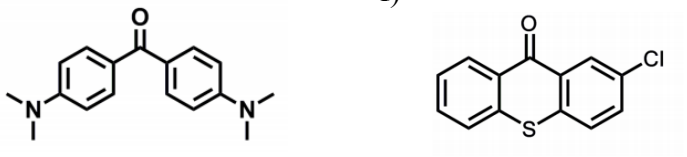
1.tip fotobaşlatıcılar

a) b) c)



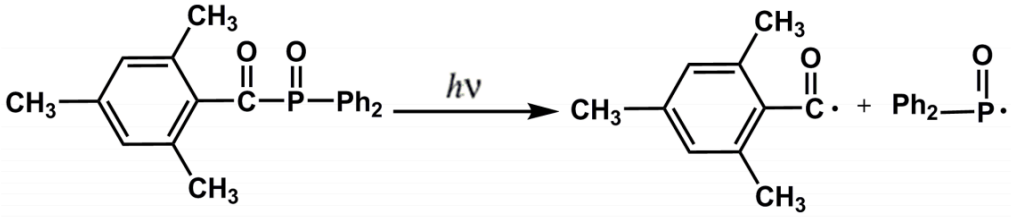
2.tip fotobaşlatıcılar

d) e) f)



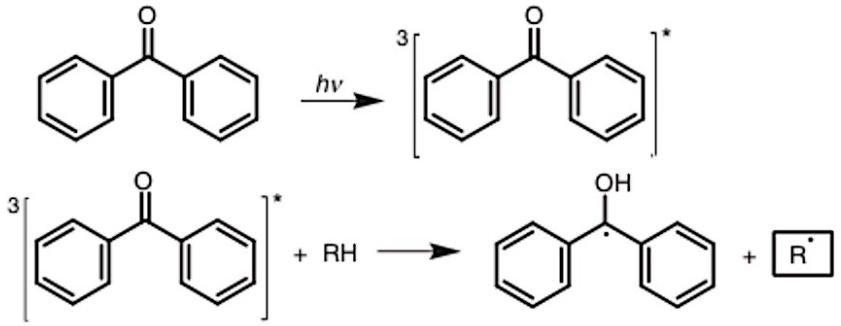
Şekil 5. 8. Çeşitili fotobaşlatıcılar, a) aminoalkilfenonlar, b) benzoin eterleri c) asetofenonlar, d) benzofenon, e) Michler keton, f) 2-kloro tiyokzanton

1. tip fotobaşlatıcılar UV ile ışınlandıklarında homolitik bağ kırılması sonucu iki tane radikalik tür oluştururlar. Fonksiyonel grubun yapısına ve moleküldeki karbonil grubuna olan komşuluğuna göre kırılma karbonile komşu olan karbondan (α-bölünmesi) veya β-pozisyonundaki karbondan (β-bölünmesi) meydana gelebilir. Genellikle fotobaşlatıcı moleküller için en önemli bölünme α-bölünmesidir ki bu Norrish Tip I reaksiyonu olarak bilinir (Şekil 5.9.). En etkin 1. tip fotobaşlatıcılar benzoin eter türevleri, benzil ketaller, hidroksialkilfenonlar, α-aminoketonlar ve açilfosfin oksitlerdir.



Şekil 5. 9. Açilfosfin oksitlerin UV ile bozulma mekanizması

2. tip fotobaşlatıcılar ise UV ile ışınlandıklarında uyarılmış oldukları triplet halde iken başka bir molekülden bir hidrojen atomu kopartarak bimoleküler reaksiyon sonucunda iki tane radikalik tür oluştururlar. Benzofenon (BP), tiyokzanton ve antrakinonlar, ketokumarinler ve 1,2- diketonlar bazı 2. tip fotobaşlatıcılardır (Şekil 5.10.).



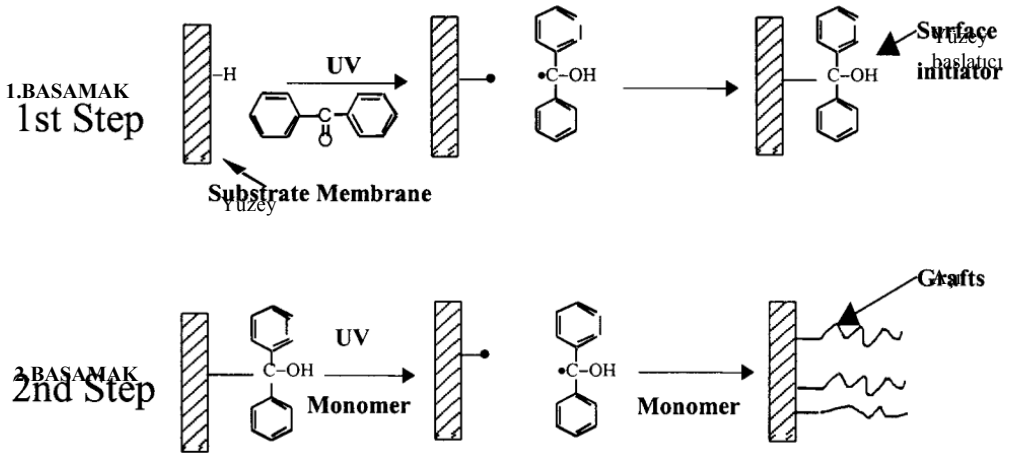
Şekil 5. 10. Benzofenonun UV ile bozulma mekanizması

Yüzeyden başlatılan fotopolimerizasyon çalışmalarında 2. tip fotobaşlatıcılar ile 1. tip fotobaşlatıcılara kıyasla daha yüksek aşılama ve daha düşük homopolimerizasyon verimi elde edilebilmesi nedeniyle daha çok tercih edilmektedir. 2. tip fotobaşlatıcılardan da yüzeye aşılama çalışmalarında en çok tercih edilen benzofenon (BP) ve türevleridir. BP ve türevleri UV ile ışınlandıklarında birincil hale sonra da triplet hale uyarılırlar. Triplet halde iken ortamda bulunan substrat yüzeyinden H atomu koparark yüzeyde aktif radikallerin oluşmasını sağlarlar. Yüzeyde oluşan radikaller sayesinde yüzeyden aşı polimerizasyonunu başlatabilirler. Oluşan benzopinakol (BP-OH$^{\cdot}$) radikallerinin sterik engellerden dolayı serbest radikal polimerizasyonunu başlatma olasılığı oldukça düşüktür.

Tan ve Deng tarafından yapılan bir çalışmada vinil asetat (VAc) monomerinin LDPE üzerine aşılanması benzofenon ve farklı türde diğer fotobaşlatıcılar (izopropiltiyokzanton, kzanton, antrakinon, benzoil peroksit, 2,2′-azo-bis-isobutironitril) kullanılarak yapılmış ve fotobaşlatıcıların yüzeyden aşı polimerizasyonunu başlatma etkinlikleri kıyaslanmıştır. Kullanılan fotobaşlatıcılar arasında en yüksek aşılama verimi BP ile elde edilmiş ve antrakinon, benzoil peroksit ve 2,2′-azo-bis-isobutironitril kullanıldığında yüzeye aşılama gerçekleşmediği rapor edilmiştir [97]

UV ile yüzeyden aşı polimerizasyonun gerçekleştirildiği sırada homopolimerizasyon ve aşı polimerizasyon reaksiyonları aynı anda gerçekleşebilmektedir. Ancak homopolimerizasyonun veriminin yüksek olması aşı polimerizasyon verimini oldukça düşürmektedir. Bu nedenle bazı çalışmalarda fotobaşlatıcılar polimerik

yüzeylere kovalent olarak bağlanarak aşı polimerizasyon verimi arttırılmaya çalışılmaktadır. Bowman ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada polipropilen yüzeyine UV ile başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi ile akrilik asit aşılanması iki basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta polipropilen (PP) ve benzofenon çözeltisi UV ile ışınlanarak benzofenon PP yüzeyine kovalent olarak bağlanmıştır. İkinci basamakta ise akrilik asit monomeri ortama eklendikten sonra UV ile ışınlanıp monomerlerin yüzeye aşılanması sağlanmıştır (Şekil 5.11.) [98].



Şekil 5. 11. Polipropilen yüzeyine UV ile başlatılan aşı polimerizasyon yöntemi ile iki basamakta akrilik asit aşılanmasının şematik gösterimi [98]

Hacettepe Üniversitesi Polimer Kimyası Ana Bilim Dalında Olgun Güven'in danışmanlığında, Parisa Golshaei tarafından yapılan doktora çalışmasında da sıcaklığa duyarlı PET filmler hazırlamak amacıyla PET filmlerin yüzeyine UV ışınları ile ön ışınlama yapılarak BP molekülleri immobilize edildikten sonra termal aşı polimerizasyonu ile PNiPAAm aşılanmıştır [99].

5.4. Kontrollü Radikal Polimerizasyonu

Son yıllarda aşılama yöntemleri yüzey özelliklerini kontrol etmek için kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleri ile birlikte uygulanmaktadır [7]. Bu sayede yüzeye aşılanan polimerlerin zincir yapısı, fonksiyonalitesi, molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı kontrol edilebilmektedir.

Kontrollü radikal polimerizasyonu bir zincir polimerizasyonu türüdür. Serbest radikal polimerizasyonunda olduğu gibi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarını içermektedir. Serbest radikal polimerizasyonunda büyümekte olan radikal uçlu

zincirler birleşerek ya da ayrı ayrı sonlanırlar. Makroradikallerin sonlanma eğilimlerinden dolayı ortamdaki tüm zincirlerin aynı anda aktif olması mümkün değildir. Ayrıca serbest radikal polimerizasyonunda, yavaş ve sürekli olarak devam etmekte olan başlama ve sonlanma reaksiyonları sebebiyle polimerlerin yapısının, molekül ağırlığının ve molekül ağırlığı dağılımının kontrol edilmesi mümkün değildir. Ancak kontrollü radikal polimerizasyonun, büyüyen makroradikalleri geri dönüşümlü olarak pasif yapabilen ajanlar varlığında gerçekleştirilmesi tüm zincirlerin polimerizasyon boyunca aktif olmasını sağlar. Kontrollü polimerizasyon yöntemlerinin en belirgin özelliği transfer ajanı ile makro radikallerin aktif ve geçici pasif türleri arasında dinamik bir dengenin olmasıdır [100]. Radikallerin aktivasyon/deaktivasyon reaksiyonları veya tersinir transfer reaksiyonları ile denge içinde tutulması sonlanmayı minimuma indirerek radikal konsantrasyonunu kontrol eder ve başlatıcının hızla tükenmesiyle zincirler eş zamanlı büyümeye başlar. Kontrollü polimerizasyonda ortamda monomer olduğu sürece polimer zincirleri büyümeye devam eder. Bu özellikleri sayesinde kontrollü radikal polimerizasyonu ile sentezlenen polimerlerin zincir uzunlukları birbirine çok yakındır. Ayrıca sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, zincir dizilimi ve uç gruplarının fonksiyonalitesi kontrol edilebilmektedir.

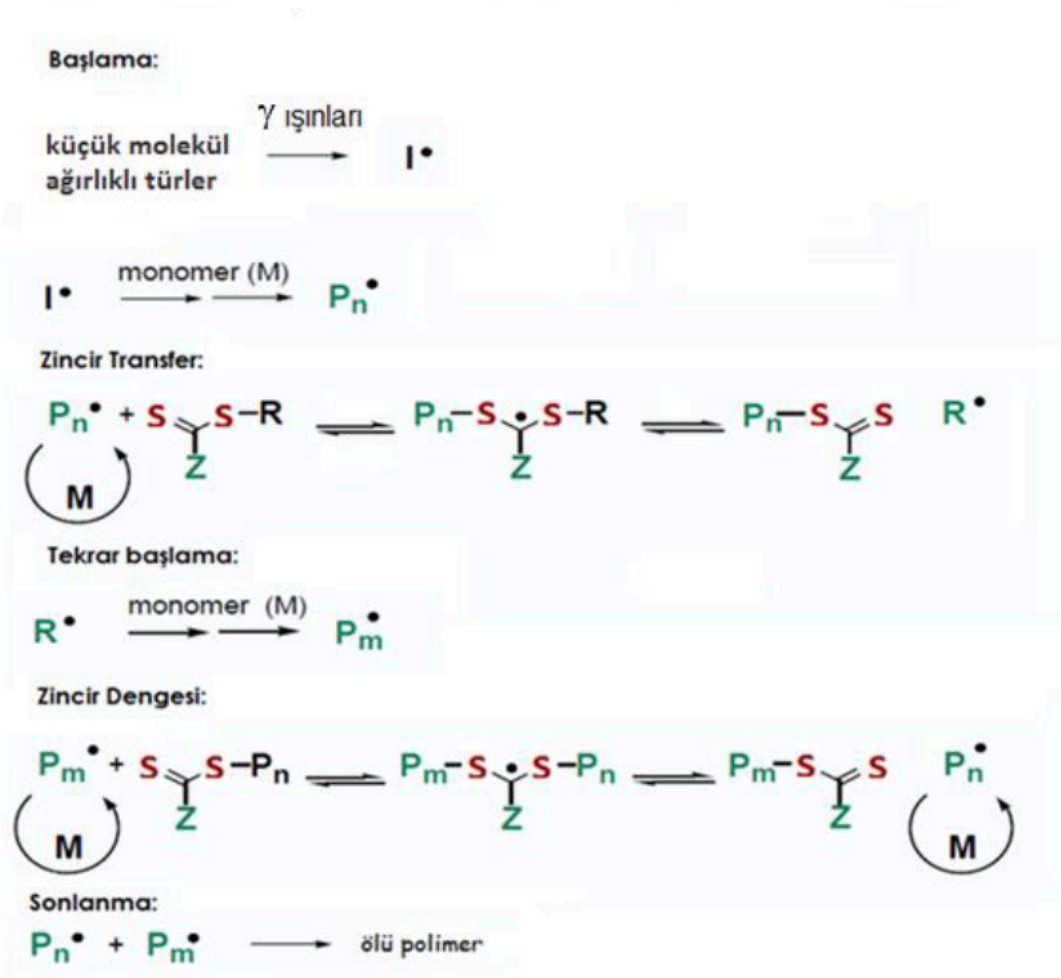
4 farklı kontrollü radikal polimerizasyonu yöntemi bulunmaktadır; Nitroksit Vasıtasıyla Polimerizasyon (NMP), Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT) ve Tek Elektron Transferli Radikal Polimerizasyonu (SET-RP).

Kontrollü polimerizasyon yöntemleri içerisinden RAFT polimerizasyonu, farklı çeşitte monomerlerin polimerizasyonu için uygulanabilir, reaksiyon koşulları bakımından diğer yöntemlere kıyasla daha kolay, birçok polimerizasyon tekniği ile uygulanabilir ve farklı çözücüler içerisinde yapılabilir olması gibi çok önemli avantajlara sahiptir. Bu nedenle yapılan çalışmada RAFT polimerizasyonu tercih edilmiştir.

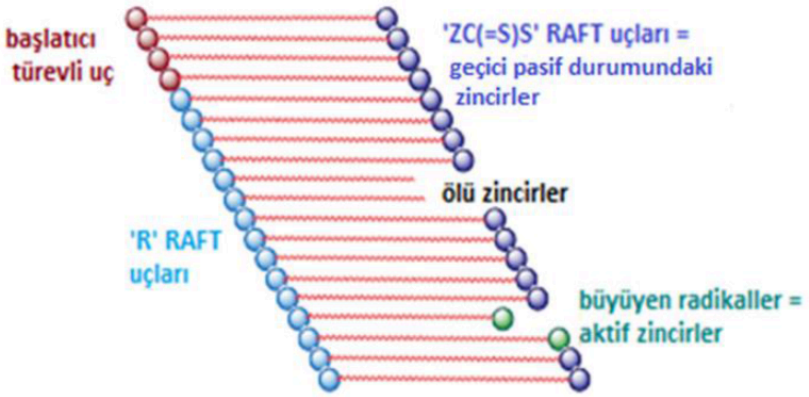
5.4.1. Tersinir Katılma-Ayrılma Zincir Transfer Polimerizasyonu (RAFT)

RAFT polimerizasyonu ilk olarak 1998 yılında Rizzardo ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir [101]. Kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerinden biri olan bu yöntemde, zincir transfer ajanı olarak RAFT ajanları kullanılmaktadır. Başlama ve sonlanma basamağı serbest radikal polimerizasyonu ile aynı şekilde

gerçekleşmesine rağmen büyüme basamağında polimerizasyon ortamında bulunan RAFT ajanları ile zincirler arasında gerçekleşen tersinir katılma ayrılma reaksiyonları polimerizasyonun kontrollü olarak ilerlemesini sağlanır (Şekil 5.12). Başlama basamağında oluşan makroradikalin (Pn·) RAFT ajanına eklenmesiyle oluşan ara ürün, makro RAFT ajanı ve yeni bir radikal (R·) oluşturur ve oluşan radikalin monomere eklenmesi sonucunda da yeni bir makroradikal daha oluşur (Pm·). Büyüyen makro radikaller (Pn·, Pm·) ve makro RAFT ajanının aktif ve geçici pasif türler olarak tersinir bir denge reaksiyonu içinde olması polimer zincirlerinin eşit uzunlukta büyümesini sağlar [102]. Polimerizasyon sırasında oluşan polimer zincirlerinin şematik gösterimi ise Şekil 5.13'de verilmiştir.



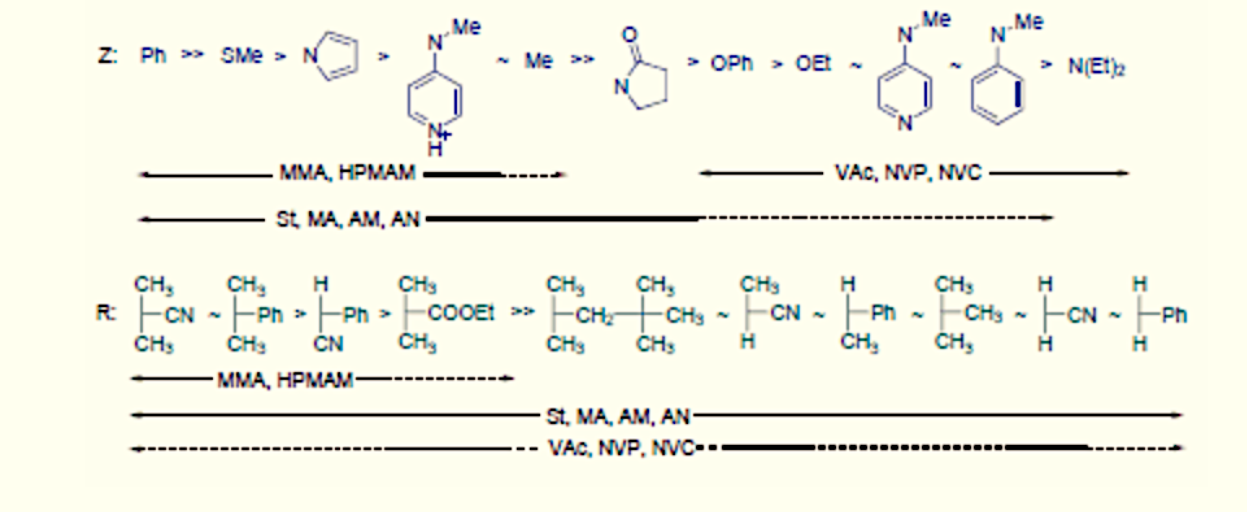
Şekil 5. 12. RAFT polimerizasyonu mekanizması (Moad, Rizzardo et al. 2008)



Şekil 5. 13. RAFT polimerizasyonu esnasında polimer zincirlerinin şematik gösterimi (Moad, Rizzardo et al. 2008)

RAFT metodunun diğer kontrollü radikal polimerizasyon yöntemlerine kıyasla avantajı birçok monomer fonksiyonelitesine uyumlu olması ve birçok monomerin polimerizasyonu için kullanılabilmesidir. Serbest radikal polimerizasyonu ile polimerleştirilebilen çoğu monomer RAFT yöntemi ile de polimerleştirilebilmektedir. RAFT polimerizasyonundaki en önemli bileşen RAFT ajanıdır. RAFT mekanizmasının düzgün olarak çalışması için monomere ve reaksiyon koşullarına göre RAFT ajanı seçimi oldukça önemlidir. RAFT ajanları 3 farklı fonksiyonel grup (X, R ve Z) içermektedir. Radikal eklenmesini sağlayan ve reaktif C=S çift bağı içeren X grubu, kolayca ayrılabilen ve tekrar yeni bir zincir başlatabilen R grubu ve RAFT ajanının aktivitesini belirleyen Z grubudur. Sentezlenen polimerlerin düşük dispersite değerine sahip olması, kullanılan RAFT ajanın Z grubunun monomerden daha düşük kararlılığa sahip ara ürün vermesine bağlıdır [103]. Şekil 5.14'de bazı monomerlerin polimerizasyonu için R ve Z gruplarına göre kullanılan RAFT ajanları gösterilmiştir. Son yıllarda ticari olarak satılan RAFT ajanlarının sayısının artması da RAFT yönteminin kullanım alanlarının genişlemesine olanak sağlamaktadır. RAFT polimerizasyonunda, [monomer]/[RAFT] ajanı oranı ve dönüşüm ayarlanarak istenilen molekül ağırlığında polimerlerin elde edilmesi mümkündür (Eşitlik 5.1) .

$$Mn_{teorik} = Mw_{RAFT} + \frac{[Monomer]}{[RAFT]} \times Mw_{monomer} \times Dönüşüm \qquad \text{Eşitlik 5.1}$$



Şekil 5. 14. Bazı monomerlerin polimerizasyonları için kullanılabilecek RAFT ajanları (Barner-Kowollik, Blinco et al. 2012)

RAFT polimerizasyonunun geniş bir sıcaklık aralığında ve oldukça yüksek basınç altında gerçekleştirilebilmesi de yöntemin kullanım alanlarını genişletmektedir [104]. Yüksek basınç altında radikal-radikal sonlanmalarının yavaşlaması polimerizasyonu hızlandırır ve bu sayede yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler kontrollü olarak elde edilebilir [102]. Ayrıca polimerizasyon organik çözücüler [105], su [106], alkol, iyonik sıvılar [107] ve süperkritik çözücüler [108] gibi birçok çözücü içerisinde gerçekleştirilebilmektedir. Çözelti [109], emülsiyon [110], süspansiyon [111] ve yığın [112] polimerizasyon yöntemleriyle de uygulanabilmektedir.

RAFT yönteminde de geleneksel radikal polimerizasyonunda olduğu gibi reaksiyonu başlatmak için başlatıcılara ihtiyaç duyulmaktadır. Yaygın olarak reaksiyonu başlatmak için termal, foto, redoks, plazma başlatıcılar veya iyonlaştırıcı radyasyon kullanılabilmektedir.

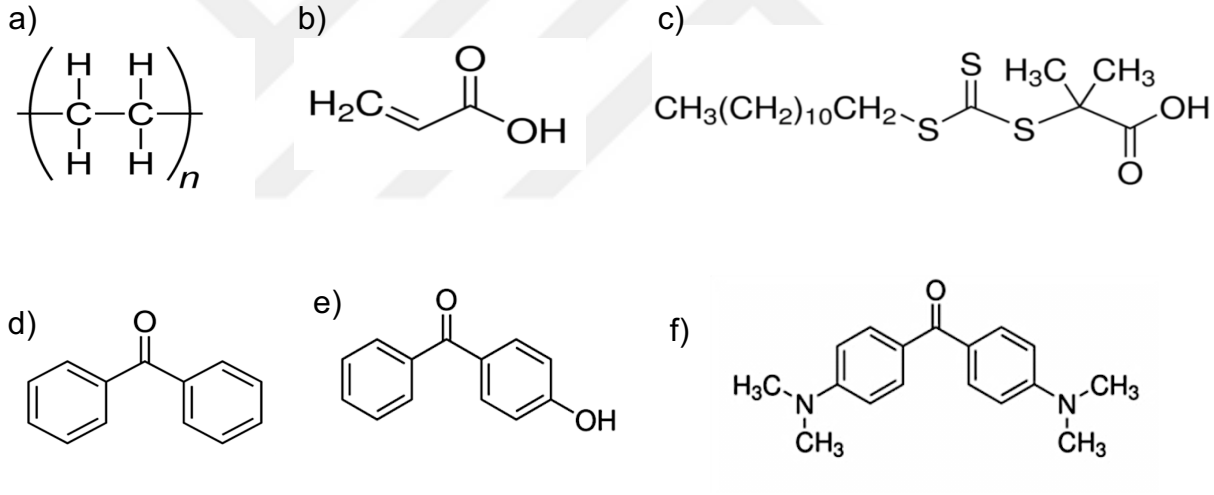
Polimerik malzemelerin yüzey özelliklerini kontrol etmek için kullanılan aşılama yöntemleri de kontrollü radikal polimerizasyon ile gerçekleştirilebilmektedir [113]. Kontrollü aşı kopolimerizasyonunda radyasyonla (gama, elektron demetleri, UV ışınları) başlatmak aşı polimerlerin yüzeye oda sıcaklığında aşılanmasını sağlamaktadır. Barsbay ve Güven tarafından yapılan bir çalışmada PE/PP dokumasız kumaşların yüzeyine gama ışınları ile başlatılan önışınlama yöntemi RAFT kontrollü aşı polimerizasyonu yöntemi ile birleştirilerek PAA zincirleri aşılanmış ve yüzey özellikleri değiştirilmiştir [105]. Literatürde UMAPE kalça

protezlerinin yüzeylerine kayganlık kazandırmak için yapılan çalışmalar bulunsa da aşılama yöntemlerinin kontrollü aşı kopolimerizasyon yöntemleriyle yapıldığı çalışmalar bildiğimiz kadarıyla bugüne kadar yapılmamıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında RAFT kontrollü polimerizasyon yöntemi ile UMAPE yuvalara PAA'in homojen olarak ve polimer zincir uzunluğu kontrol edebilerek aşılanması amaçlanmıştır. İmplant malzemelerin yüzeyine geleneksel ve kontrollü radikal polimerizasyon yöntemleriyle yapılan aşılamaların malzemenin kayganlığına getirdiği farklılıklar incelenmiştir.

6. DENEYSEL TEKNİKLER

6.1. Kimyasallar

Tez çalışması kapsamında, ultra molekül ağırlıklı polietilen (UMAPE, M_v= 2x10^6 g/mol, GUR1020, Ticona, Bishop, TX) (Şekil 1.a) kullanılmıştır. %99 saflıkta, 200 ppm MEHQ inhibitörü içeren akrilik asit (Şekil 1.b), %99.9 saflıkta aseton ve RAFT ajanı olarak kullanılan S-dodesil-S′-(α,α′-dimetil-α′′-asetik asit)tritiyokarbonat, DDMAT (Şekil 1.c) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. UV başlatıcı olarak kullanılan benzofenon (BP) (Şekil 1.d), 4-hidroksibenzofenon (4-HBP) (Şekil 1.e) ve Michler keton (Şekil 1.e) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Bütün çözeltiler deiyonize su (max. iletkenlik 0.05 μS) ile hazırlanmıştır. Akrilik asit monomeri içerisindeki MEHQ inhibitörü asidik alümina kolondan geçirilerek uzaklaştırılmıştır.



Şekil 6. 1. a) Polietilen, b) akrilik asit, c)DDMAT, d) benzofenon, e) 4-hidroksibenzofenon, f) Michler keton

6.2. Poli (Akrilik Asit)'in UMAPE'ye Aşılanması

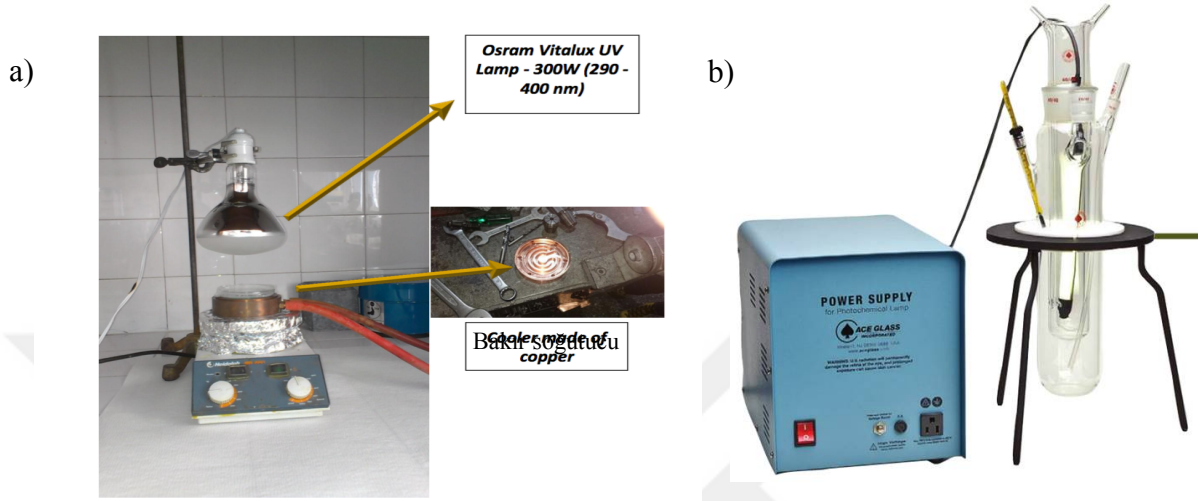
6.2.1. UMAPE Toz Örneklere PAA Aşılama

Çalışmanın ilk aşamasında farklı lamba uzaklıkları, monomer derişimleri ve ışınlama sürelerinde UMAPE toz örneklere farklı yüzdelerde PAA aşılanmıştır ve bu aşamaya kadar olan çalışmaların hepsi Hacettepe Üniversitesi Polimer Kimyası laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Bu ışınlamalar 300 W Osram Vitalux UV

lamba ile (Şekil 6.2.a) yapılmıştır ve öncelikle UMAPE toz örnekleri UV başlatıcı olan BP ile kaplamak için, 1.0 g UMAPE toz örneği %1 w/w derişiminde hazırlanan BP/aseton çözeltisi içerisinde iyice karıştırıldıktan sonra 24 saat oda sıcaklığında çeker ocak içerisinde ışık almayacak şekilde bekletilerek aseton tamamen uzaklaştırılmıştır. BP kaplı toz örnekler 50:50 (v/v) aseton-su karışımı içerisinde 15 dakika sonikatörde bekletildikten sonra cam petri kabına aktarılmış ve AA monomeri eklenmiştir. Daha sonra cam petri kabının ağzı çözeltinin buharlaşmasını engellemek amacıyla PE streç filmle kapatıldıktan sonra belirli bir lamba uzaklığında ışınlamalar yapılmıştır. Farklı lamba uzaklıklarında ışınlamalar yapılmış ve elde edilen aşılama yüzdeleri sonuçlarına göre cam petri kabı ile lamba arasındaki en uygun uzaklık 6 cm olarak belirlenmiş ve ışınlamaların hepsi bu uzaklık ayarlanarak yapılmıştır. Işınlama sırasında çözeltinin sıcaklığının artması ile çözeltinin buharlaşarak derişiminin değişmemesi ve termal polimerizasyonla ortamdaki monomerlerin homopolimer oluşturarak derişimini azaltarak aşılama derecesini azaltmaması için bakırdan yapılmış soğutucu sistem üzerinde ışınlamalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.2.). PAA aşılanmış UMAPE toz örnekler 2 gün boyunca deiyonize su içerisinde ve 1 gün boyunca etanol içerisinde yıkanmıştır. UMAPE toz örneklere aşılanan PAA yüzdesini kontrol etmek için farklı monomer derişimlerinde (%5, 10, 20, 25, 30 v/v), farklı ışınlama sürelerinde (30, 60, 90, 120, 150, 180 dak) ışınlamalar yapılmıştır.

Çalışmanın bir sonraki aşaması ise Harvard Medical School'a bağlı Massachusetts General Hospital içerisinde yer alan Harris Ortopedi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Burada yapılan çalışmalarda farklı yüzdelerde PAA aşılanmış olan örneklerin mekanik özelliklerinin ve aşılanmaya bağlı olarak yüzeyin aşınmasının nasıl değiştiği incelenmiştir. Yapılan testlerde oldukça fazla miktarda aşılanmış toz örneğe ihtiyaç duyulduğu için Hacettepe Üniversitesi Polimer Kimyası Laboratuvarlarında petri kabında gerçekleştirilen aşılama çalışmaları ile aynı şartlarda fakat büyük ölçekte yapılabileceği bir UV reaktör içerisinde (Şekil 6.2.b) aşılamalar yapılmıştır. Reaktör içerisinde yapılan ışınlamalar 450 W orta basınçlı, civa buharlı UV lamba ile gerçekleştirilmiştir. Işınlama sırasında UV lambadan dolayı çözeltinin sıcaklığının artmasını engellemek için ceketli UV reaktörden ışınlama boyunca 25^{o}C su geçirilerek sistem soğutulmuştur. Işınlama süresi boyunca toz örnekler sabit hızda sürekli olarak karıştırılmıştır. PAA aşılanmış UMAPE toz örnekler 2 gün boyunca deiyonize su içerisinde ve 1 gün boyunca etanol içerisinde

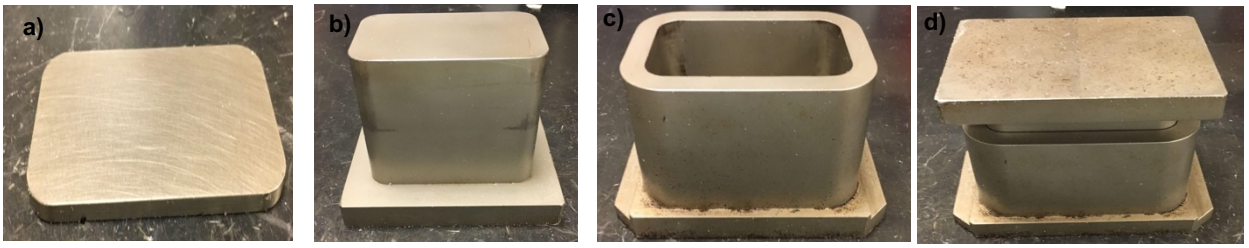
yıkanmıştır. UMAPE toz örneklere aşılanan PAA yüzdesini kontrol etmek için farklı monomer derişimlerinde (%5, 10, 20 v/v) (reaktör içerisinde yapılan aşılamalarda %20 monomer derişiminin üstünde jelleşme olduğu için daha yüksek derişimlerde çalışılmamıştır) ve sürelerinde (60, 90 dak) ışınlamalar yapılmıştır.



Şekil 6. 2. a) Osram Vitalux UV lamba ile hazırlanan UV polimerizasyon sistemi, b) UV reaktör

6.2.1.1. PAA Aşılanmış UMAPE Toz Örneklerin Konsolide Edilmesi

PAA aşılanmış toz örnekler paslanmaz çelik kalıpların (85x50x55 mm) içerisinde, UMAPE'nin erime sıcaklığının üstünde belirli bir süre basınç uygulayarak eriyik hale geçirilip soğutularak kalıplanmış diğer bir deyişle konsolide edilmiştir. Kalıplar dişi kısım, dişi kısmın içerisine yerleştirilen düz plaka ve erkek kısımdan oluşmaktadır (Şekil 6.3). PAA aşılanan UMAPE toz örneklerden daha iyi mekanik özelliklere sahip kalıplanmış örnekler elde etmek için PAA aşılanmış UMAPE örnekler işlenmemiş UMAPE toz örneklerle farklı yüzdelerde (%10, 25, 50 w/w) karıştırıldıktan sonra kalıplanmıştır. Düz plaka dişi kısmın içerisine yerleştirildikten ve kalıplanan örneğin kolayca kalıptan çıkması için kalıplara teflon spray sıkıldıktan sonra hazırlanan toz örnek içerisine dökülmüş ve erkek kısım dişi kısmın üstüne yerleştirilmiştir. Örnekler farklı sıcaklık ve farklı basınçlarda sıkıştırarak kalıplama yöntemi ile konsolide edilmiştir (Tablo 6.1). Yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta kalıplanan örnekler 13^{o}C/dak hızla soğutulmuştur.



Şekil 6. 3. Paslanmaz çelik kalıp bileşenleri, a)Düz plaka, b)erkek kısım, c)dişi kısım, d)bileşenlerin biraraya getirilmiş hali

Tablo 6. 1. Konsolidasyon şartları

	Isıtma basamağı			Soğutma Basamağı		
	Süre (dak)	Sıcaklık (ºC)	Basınç (MPa)	Süre (dak)	Sıcaklık (ºC)	Basınç (MPa)
1	90	160	9.92	90	15	9.92
2	90	160	15	90	15	15
3	90	160	20.6	90	15	20.6
4	90	180	9.92	90	15	9.92
5	90	180	15	90	15	15
6	90	180	20.6	90	15	20.6
7	90	200	9.92	90	15	9.92

6.2.2. Konsolide Edilmiş UMAPE Örneklere PAA Aşılama

Konsolide edilmiş UMAPE örneklere PAA aşılamak için ise öncelikle işlem görmemiş UMAPE toz örnekler Tablo 6.1'de gösterilen konsolidasyon şartları altında (toz örnekler için en iyi mekanik özelliklerin elde edildiği şartlarda; 180ºC sıcaklık ve 9.92 MPa basınçta) konsolide edildikten sonra farklı testler için (çekme testi, IZOD darbe testi, aşınma testi) ASTM standartlarına uygun olarak farklı şekillerde kesilmiştir. Konsolide edilen UMAPE örnekler UV başlatıcı olan BP ile kaplamak için, %1 w/w derişiminde hazırlanan BP/aseton çözeltisi içerisine

daldırılmıştır. Örnekler aseton çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca çeker ocak içerisinde ve ışık almayacak şekilde bekletilerek asetonun tamamen buharlaşması ve BP'nin konsolide UMAPE örneklerin üzerinde birikmesi sağlanmıştır. Örnekler 50:50 (v/v) aseton-su karışımı ve AA monomeri (%10 ve %20 başlangıç monomer derişiminde) UV reaktör içerisinde 90 dakika boyunca ışınlanmıştır. Çözeltinin ışınlama sırasında ısınmasını engellemek için quartzdan yapılmış olan soğutuculu haznenin içerisine yerleştirilmiş olan UV lambasının etrafından ışınlama boyunca 15^{o}C'de su geçirilmiştir. Işınlama sonrasında yüzeylerine PAA aşılanmış konsolide örnekler 2 gün boyunca deiyonize su içerisinde ve 1 gün boyunca etanol içerisinde yıkanmıştır.

6.2.3. Toz ve Konsolide Örneklere RAFT Polimerizasyonu ile PAA Aşılama

RAFT polimerizasyonu ile toz ve konsolide haldeki UMAPE örneklere S-dodesil-S′-(α,α′-dimetil-α″-asetik asit) tritiyokarbonat, DDMAT, RAFT ajanı varlığında PAA aşılanmıştır. Öncelikle RAFT ajanı reaktör içerisinde aseton ile çözünmüş ve sonrasında üzerine su (50:50 (v/v) aseton-su karışımı olacak şekilde) eklenmiştir. Sonrasında çözeltiye akrilik asit monomeri eklenmiştir. RAFT ajanı suda çözünmüyor olmasına rağmen aseton, su ve akrilik asit monomeri varlığında çözünebiliyor, fakat RAFT ajanını çözebilmek için çözücü eklenme sırası önemlidir. RAFT ajanı ve monomer içeren çözeltiden Ar gazı geçirilmiş ve sonrasında BP kaplı (Bölüm 6.2.1 ve 6.2.3'de anlatıldığı gibi hazırlanmıştır) toz veya konsolide örnekler çözelti içerisine eklenmiştir. Bölüm 6.2.1 ve 6.2.3'de anlatıldığı gibi örnekler ışınlanmış ve ışınlama sonrasında 2 gün boyunca deiyonize su içerisinde ve 1 gün boyunca etanol içerisinde yıkanmış ve vakum etüvü içerisinde kurutulmuştur. Konsolide örneklere %20 başlangıç monomer derişiminde, 60 ve 120 dakika ışınlama sürelerinde ve üç farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında (450, 600, 900) aşılamalar gerçekleştirilmiştir. UMAPE toz örneklere ise %10 başlangıç monomer derişiminde ve [AA]/[DDMAT]:900 oranında, 60, 120, 180 dakika ışınlanarak aşılamalar gerçekleştirilmiştir.

Toz örnekler PAA aşılandıktan sonra işlem görmemiş UMAPE toz örneklerle karıştırılmadan, konsolide edilmiştir. Konsolidasyon sırasında testler için (IZOD, aşınma testi) standartlara uygun boyutlarda örnek hazırlanabilmesi için oldukça fazla miktarda toz örneğe ihtiyaç duyulmaktadır. RAFT ajanının çok pahalı olması sebebiyle RAFT yöntemi ile hazırlanan UMAPE-g-PAA toz örneklerden hazırlanan

konsolide örnekler, işlem görmemiş UMAPE örneklerin üzerinde 1 mm kalınlığında aşılanmış örnek olacak şekilde hazırlanmıştır. Konsolidasyon 180°C sıcaklıkta ve 9.92MPa sıcaklık altında yapılmıştır.

6.2.4. UV Işınlama Sonrası Fotolize Uğrayan DDMAT Derişiminin Hesaplanması

RAFT ajanları UV ışınlarından etkilenmektedir [114]. Tez çalışmasında RAFT ajanı olarak S-dodesil-S′-(α,α′-dimetil-α″-asetik asit) tritiyokarbonat, DDMAT kullanılmıştır. UV spektroskopisi analiziyle reaktör içerisinde farklı ışınlama sürelerinde 280-400 nm dalga boyu aralığında UV lamba kullanarak ışınlanan çözelti içerisindeki (50:50 (v/v) aseton-su ve %10 AA içeren) DDMAT derişiminin nasıl değiştiği incelenmiştir. Toplamda 180 dakika boyunca gerçekleştirilen ışınlamada 60., 120. ve 180. dakika sonunda çözeltiden alınan örneklerin UV analizleri Cary 100 model UV spektroskopisi ile yapılmıştır. DDMAT'nin 342nm'de verdiği karakteristik pikin absorbansı ölçülmüştür (kalibrasyon eşitliği: $y=0.816x+0.002$, $R^2=0.9996$)

6.2.5. PAA Aşılanan UMAPE Örneklerin Tuttuğu Sıvı Miktarının Hesaplanması

UMAPE örneklere hidrofilik özellikteki PAA'in aşılanması sonucu tuttukları sıvı miktarının bulunması için PAA aşılanmış örnekler 1 hafta boyunca sığır serumu içerisinde bekletilmiş ve örnekler tarafından tutulan sıvı miktarı Eşitlik 6.1 kullanılarak gravimetrik olarak hesaplanmıştır.

$$\%Sıvı\ tutma\ miktarı = \frac{W2-W1}{W1} X100 \qquad \text{Eşitlik 6.1}$$

W_2, 1 hafta boyunca sığır serumu içerisinde bekletilen örneklerin kütlesi, W_1, örneklerin sıvı içersinde bekletilmeden önceki kütlesidir.

6.3. Karakterizasyon

6.3.1. FT-IR/ATR

PAA aşılanmıs UMAPE toz örneklerin yapısal karakterizasyonu Perkin Elmer Spektrum 2 model FT-IR spektrometre kullanılarak yapılmıştır. Spektrumlar ATR modunda ve tek yansımalı elmas kristali kullanılarak alınmıştır. Spektrumlar 32 tarama ve 4cm^{-1} çözünürlükle çekilmiştir. Spektrumlar 2921 cm^{-1} görülen C-H gerilme pikine göre normalize edilmiştir.

PAA aşılanmış UMAPE konsolide örneklerin yapısal karakterizasyonu UMA-500 model FT-IR spektrometre kullanılarak yapılmıştır. Spektrumlar ATR modunda ve tek yansımalı elmas kristali kullanılarak alınmıştır. Spektrumlar 32 tarama ve 4 cm^{-1} çözünürlükle çekilmiştir. Spektrumlar 2921 cm^{-1} görülen C-H gerilme pikine göre normalize edilmiştir.

6.3.2. CHNS/O Elementel Analiz

PAA aşılanmış UMAPE toz ve konsolide örneklerin elementel bileşimi AI/AS 3000 serisi oto örnekleyici ile donatılmış Flash 2000 NC (Thermo Scientific) model elementel analizör kullanılarak analiz edilmiştir. Örnekler kalay kapsüllerin içerisinde 5-bis-5-ter-butil-2-benzoksiazoliltyiofen (BBOT) kalibrasyon standardı ve vanadyum pentaoksit (V_2O_5) katalizörü kullanılarak analiz edilmiştir.

6.3.3. X-ışınları Fotoelektron Spektropisi (XPS)

XPS analizleri Monokromatize Al Kα X-ray (1486.6 eV fotonlar) kaynaklı XPS spektrometresi (Thermo Scientific K-Alpha) ile yapılmıştır. Analiz haznesinin basıncı analiz süresince 2×10^{-9} Torr ve altında tutulmuştur

6.3.4. Temas Açısı

UMAPE toz ve konsolide örneklere PAA aşılanması sonucunda temas açılarında meydana gelen değişimler Krüss DSA100 model gonyometre kullanılarak incelenmiştir. Temas açısı değerleri oda sıcaklığında, 10 µL hacminde deiyonize su damlası kullanarak ve analiz için hazırlanan örneğin 3 farklı yerine damlatılarak elde edilen temas açılarının ortalaması alınarak elde edilmiştir. PAA aşılanmış toz örneklerin temas açısı analizleri manuel hidrolik press ile 10 ton/cm^2 basınç altında 2 dakika sıkıştırılarak elde edilen peletler ile yapılmıştır.

6.3.5. Çekme Testi

Konsolide edilen örneklerin çekme testleri 3.2 mm kalınlığında ve ASTM D638 standartlarına göre köpek kemiği şeklinde kesilen örneklerle yapılmıştır. Tek eksenli çekme testi, 10 mm/dak hızında Insight 2 model MTS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örneklerin kopmadaki uzamasını (EAB) belirlemek için lazer ekstansiyometre kullanılmıştır.

Gerilme dayanımı (UTS), akma dayanımı (YS) ve elastik modül (E) ASTM D-638 standartlarına göre hesaplandı.

6.3.6. IZOD Darbe Dayanımı Testi

Çift çentikli IZOD darbe dayanımı ölçümleri, CEAST Instron model darbe sarkaç çekici ile gerçekleştirilmiştir. Konsolide edilmiş örnekler (her bir örnek için n = 3) 63.5 x 12.7 x 6.35 mm^3 boyutunda kesilmiş ve ASTM D256'e göre 4.57 ± 0.08 mm'lik bir derinlikte çift taraflı olarak çentiklenmiştir. Çentiklenen örnekler oda sıcaklığında ASTM F648'e göre test edilmiştir. Örnekler tarafından absorplanan enerji, darbe dayanımının hesaplanması için kJ/m^2 cinsinden verilmiştir. Standart sapmalarla birlikte üç örneğin ortalama değerleri rapor edilmiştir.

6.3.7. Aşınma Testi

Çift yönlü POD aşınma testleri Penisillin-Streptomisin (Sigma, USA) ve EDTA (Fisher Chemical, USA) eklenmiş sığır serumu içerisinde gerçekleştirilmiştir. 9.5 mm uzunluğunda ve 9 mm çapında kesilen pin şeklindeki örneklerin (her bir örnek için n = 3) çift yönlü hareket uygulanarak yapılan aşınma testleri, 2 Hz hızında, parlatılmış Co-Cr-Mo diskleri üzerinde (Ra = 0.03-0.05) 1.1 MD uygulanarak test edilmiştir. Aşınma her 0.15 milyon devirdeki (MD) gravimetrik değişim ile toplam 1.2 MD'e kadar belirlenmiştir. Aşınma oranı, 0.5 ile 1.2 MD arasındaki ağırlık kaybının lineer azalmasıdır.

6.3.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

Örneklerin termal analizleri diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak yapılmıştır. 8-10 mg örnek standart alüminyum kapsül içerisine yerleştirilmiştir. Örneklerin yüzde kristalinitesini belirlemek için TA 1000 model diferansiyel taramalı kalorimetrenin fırınında 10^oC/dak ısıtma hızı ile 20^oC'den 180^oC'e kadar ısıtılmış ve 10^oC/dak hız ile 180^oC'den 20^oC'e kadar soğutulduktan sonra tekrar 10^oC/dak ısıtma hızı ile 20^oC'den 180^oC'e 5ml/dak azot gazı gazı akışında ısıtılmıştır. Kristalinite yüzdesi (%X_c) ikinci ısıtma eğrisinin 20^oC'den 160^oC'e kadar olan kristallenme pikinin altında kalan alanın integralinin %100 kristalin polietilenin erime entalpisi ($\Delta H_{\%100}$= 291 J/g)[58] ile normalizasyonuna göre hesaplanmıştır.

6.3.9. SEM-EDAX Analizi

Zeiss marka ULTRA55 model taramalı elektron mikroskobunda EDAX dedektörü kullanılarak örneklerin oksijen atomu profili incelenmiştir.

6.3.10. Aşılanma Derecesinin Gravimetrik Olarak Hesaplanması

Yüzeye aşılanma gerçekleştirildikten sonra kütlede meydana gelen artış aşılanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. UMAPE konsolide örnekler aşılanma öncesi aseton çözeltisine daldırılarak temizlendikten ve 40°C'de etüvde kurutulduktan sonra tartılmıştır. AA aşılanan UMAPE konsolide örnekler ise su ve etanol ile yıkandıktan ve 40°C'de etüvde kurutulduktan sonra tartılmıştır. AA aşılandıktan sonra aşılanma yüzdesi Eşitlik 6.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Aşılanma\ yüzdesi\text{=\%:}\ \frac{W2-W1}{W1} \times 100 \qquad \text{Eşitlik 6.2}$$

W_1, işlem görmemiş UMAPE örneğin kütlesi, W_2, PAA aşılanmış UMAPE örneğin kütlesidir.

6.3.11. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi

Aşı polimerizasyonu sırasında oluşan PAA homopolimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımları sulu faz Büyüklükçe Ayırma Kromotografisi kullanılarak bulunmuştur. Sistem, Isochrom LC pompa, Waters 717 model örnekleyici ve Wyatt EOS Çok Açılı Lazer Işık Saçılması (ÇALIS) ve Wyatt Optilab T-rEX refrakrif indeks dedektörlerinden oluşmaktadır. Ayırma için ise 3 adet PSS SUPREMA Linear M, 300X8μm kolonları kullanılmıştır. Çözücü olarak 0.05M $NaHCO_3$, 0.1M $NaNO_3$, 0.02M NEt_3 (pH:7) kullanılmış ve akış hızı 1ml/dak ayarlanarak 25°C sıcaklıkta analizler yapılmıştır. Örnekler enjekte edilmeden önce 0.1μm boyutunda gözenekleri olan filtreden geçirilmiştir.

Aşı polimerizasyonu sırasında çözelti içerisinde oluşan PAA homopolimerler dietil eter ile çöktürüldükten sonra 40°C vakum etüvü içerisinde tamamen kuruyuncaya kadar bekletilmiştir.

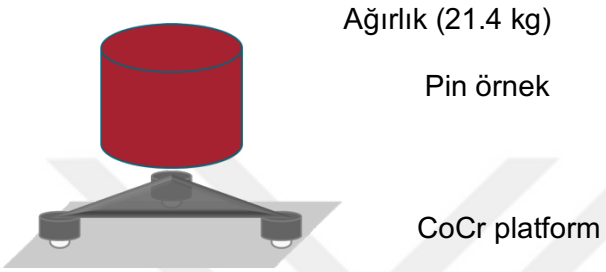
PAA homopolimerlerin teorik molekül ağırlıkları aşağıdaki Eşitlik 6.3 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Mn_{teorik} = Mw_{RAFT} + \frac{[Monomer]}{[RAFT]} \times Mw_{monomer} \times Dönüşüm \qquad \text{Eşitlik 6.3}$$

6.3.12. Kinetik (μk) ve Statik (μs) Sürtünme Katsayısı Değerlerinin Hesaplanması

Sürtünme katsayısı değerleri 3 adet modifiye edilmiş pin şeklindeki (9.5 mm uzunluğunda ve 9 mm çapında) örnek kullanılarak hesaplanmıştır. 3 adet UMAPE

pin örnek Şekil 6.6'da gösterildiği gibi üçgen şeklindeki kıskaça yerleştirilmiş ve CoCr'dan yapılmış bir platformun üzerinde kaydırılmıştır (Şekil 6.6). Kaydırma işlemi kayganlaştırıcılar (su ve sığır serumu) varlığında gerçekleştirilmiştir. Pinlerin üzerine 21.4 kg ağırlığında silindirik bir cisim yerleştirilerek her bir örneğin üzerine toplamda 1MPa basınç uygulanarak düzenek üzerinde sabit hızla (10m/s) çekilmiştir. Eşitlik 6.3 ve 6.4 kullanılarak hem statik hem kinetik sürtünme katsayısı değerleri hesaplanmıştır [115].



Şekil 6. 4. Düzeneğin şematik olarak gösterimi

$$\mu_k = \frac{A_k}{B}$$ Eşitlik 6.4

$$\mu_s = \frac{A_s}{B}$$ Eşitlik 6.5

A_k yük hücresi tarafından örnek hareket ederken okunan kuvvet, A_s yük hücresi tarafından örnek hareket etmeye başladığı anda okunan kuvvet, B ise pinlerin takılı olduğu kıskaç ve pin örneklerin kütlesini göstermektedir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ultra molekül ağırlıklı polietilen (UMAPE) sahip olduğu üstün mekanik, yorulma direnci ve süneklik gibi özellikleri sayesinde uzun yıllardır total eklem artroplastisinde altın standart malzeme olarak kullanılmaktadır [37]. Bugüne kadar UMAPE malzemelerin aşınma direncini geliştirmek amacıyla farklı stratejiler uygulanmıştır. Bu yöntemler arasında iyonlaştırıcı radyasyonla çapraz bağlama yöntemi son yirmi yıldır klinik uygulamalarda kullanılmakta olan implant malzemelere uygulanan yöntemdir. UMAPE implant malzemeler yüksek dozda radyasyona (>40 kGy) maruz bırakılarak yüksek oranda çapraz bağlanmaktadır. Gama ışınları ve e-demetleri yüksek oranda çapraz bağlanmış UMAPE örneklerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak iyonlaştırıcı radyasyonun oda sıcaklığında, çapraz bağlayıcı ajanlar kullanmadan çapraz bağlama gibi avantajlarının olmasının yanı sıra mekanik özellikler (kopmadaki uzama, tokluk (toughness), süneklik (ductility) ve yorulma direnci) [12, 116] üzerindeki olumsuz etkisi ve oldukça maliyetli olması gibi dezavantajları da vardır. Bu nedenle yeni yöntemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır [117]. Literatürde silan kimyası [118] ve peroksitler [15] kullanılarak UMAPE malzemelerin çapraz bağlanmasına ait çalışmalar rapor edilmiştir. Ancak bu yöntemler ile çapraz bağlanan malzemeler bugüne kadar çok az hastaya uygulamış ve henüz bu malzemelere ait klinik sonuçlar hakkında çok az bilgi bulunmaktadır.

Literatürde yer alan bazı çalışmalarda çapraz bağlanmanın malzemenin yüzeyi ile sınırlandırıldığı durumlarda mekanik özelliklerdeki azalmanın daha az olduğu gösterilmiş ve bununla ilgili farklı yöntemlere ait sonuçlar yayınlanmıştır [16, 17]. UMAPE implant malzemelerin çapraz bağlanmasının yüzey ile sınırlandırılabileceği diğer bir yöntem ise UV ile başlatılan çapraz bağlanma yöntemi ile çapraz bağlamaktır. UV ışınlarının malzeme içerisine giriciliğinin az olması çapraz bağlanmanın yüzeyde olmasını ve yüksek enerjili radyasyona kıyasla mekanik özelliklerin daha az etkilenmesine neden olmaktadır.

Son yıllarda uygulanan diğer bir yaklaşım ise UMAPE implant malzemelerin yüzeyinin kimyasal özelliklerini değiştirerek aşınma dirençlerini arttırmaktır. Bu nedenle uygulanan yaklaşımlardan biri yapay eklem yüzeyini doğal eklemin karakteristik yüzey özelliklerine benzetmektir [119]. Doğal eklem yüzeylerini taklit etmek için yüzeye hidrofilik polimerler aşılayarak yüzeyde tutulacak su tabakası ile

yüzeye yüksek kayganlık kazandırmak ve yüzeyde elde edilen düşük sürtünme kuvveti sayesinde aşınma direncinin arttırılması amaçlanmaktadır.

Bu doktora tez çalışmasında amaçlanan UMAPE malzemelerin aşınma direncini arttırmak için UMAPE yuvaların yüzeyini doğal eklem yüzeyinin yapısına benzetmektir. Bunun için tez çalışmasında UMAPE örneklere UV ile yüzeyden başlatılan polimerizasyonla akrilik asit (AA) aşılayarak yüzeyde oluşturulacak hidrofilik özellikle kayganlık sağlanması amaçlanmıştır. Protez yüzeyine aşılanan polimer tabakası kalınlığının kontrol edilmesi bu çalışmanın en önemli amacıdır. İstenen aşı özelliklerinin kontrol edilmesi için RAFT polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır.

7.1. PAA Aşılanan UMAPE Örneklere Ait Sonuçlar ve Tartışma

UV ile başlatılan aşı polimerizasyon yöntemi, son yıllarda polimerlerin yüzey özelliklerini değiştirmek için oldukça sık kullanılmaktadır. Fotopolimerizasyon sistemlerinde başlatıcı olarak fotobaşlatıcılara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada 2. tip bir UV başlatıcı olan benzofenon kullanılmıştır. Uygun dalga boyunda (290-400 nm) UV lamba ile ışınlandığında triplet hale uyarılan benzofenon, UMAPE zincirinden -H atomlarını koparark zincir üzerinde radikallerin oluşmasını sağlar. Polimer zinciri üzerinde oluşan radikallere ortamda bulunan monomerlerin atak yapması sonucu yüzeye aşı polimerizasyonu başlar. BP ile başlatılan aşı fotopolimerizasyonunun başlama basamağı Reaksiyon 7.1'de görülmektedir.

$$BP \xrightarrow{hV} {}^{1}BP^{*} \xrightarrow{hV} {}^{3}BP^{*}$$

$${}^{3}BP^{*} + PH \rightarrow BPH\cdot + P\cdot$$

$$P\cdot + M \rightarrow PM\cdot$$

Reaksiyon 7.1. BP ile başlatılan aşı fotopolimerizasyonunun başlama mekanizması

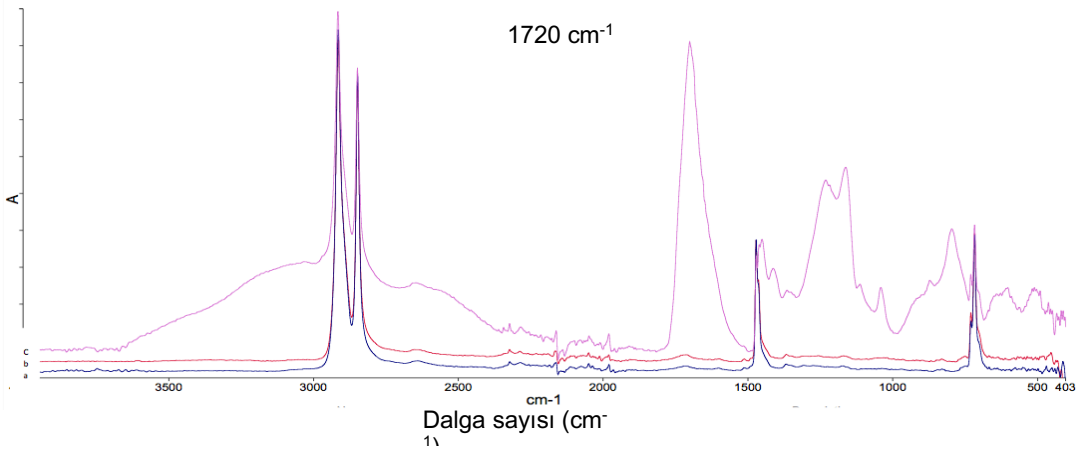
UMAPE örneklere PAA aşılanması akrilik asit monomerinin yüksek polariteye sahip olmasından ve polimerizasyon hızının polar çözücüler içerisinde daha yüksek olmasından dolayı polar çözücüler içerisinde yapılmaktadır [120]. Ancak UMAPE örneklerin hidrofobik olmasından dolayı suyun içine batmamasından aşılama çalışmaları örneklerin çözelti içerisinde homojen olarak karışmasının sağlanabildiği

ve en yüksek aşılama yüzdesinin elde edildiği su-aseton (50:50) çözeltisi içerisinde yapılmıştır. Ayrıca BP aseton içerisinde çözündüğü için ışınlamalar tamamen aseton içerisinde yapıldığında ışınlama çözeltisi içinde çözüneceğinden ve homopolimerizasyonu arttıracağından tamamen aseton içerisinde yapılması da mümkün değildir.

Ayrıca, aşılamalar hem toz halindeki örneklere yapılacak ve sonrasında bu toz örnekler sıkıştırılarak şekillendirilecek hem de sıkıştırılarak şekillendirilmiş örneklere yapılacak ve elde edilen malzemelerde sağlanacak aşınma dayanımları karşılaştırılacaktır. Toz halindeki örneklerin modifikasyondan sonra sıkıştırılması, sıkıştırılmış örneklerde yığının her yerinde aşılanmanın olmasını, sıkıştırılmış örneklere modifikasyon yapılması ise sadece yüzeyde aşılanmanın olmasını sağlayacaktır. Bu şekilde implant malzeme hazırlama basamaklarından hangisinde implant yüzeyine modifikasyon yapıldığında daha uzun süre kayganlık sağlanabileceği belirlenecektir.

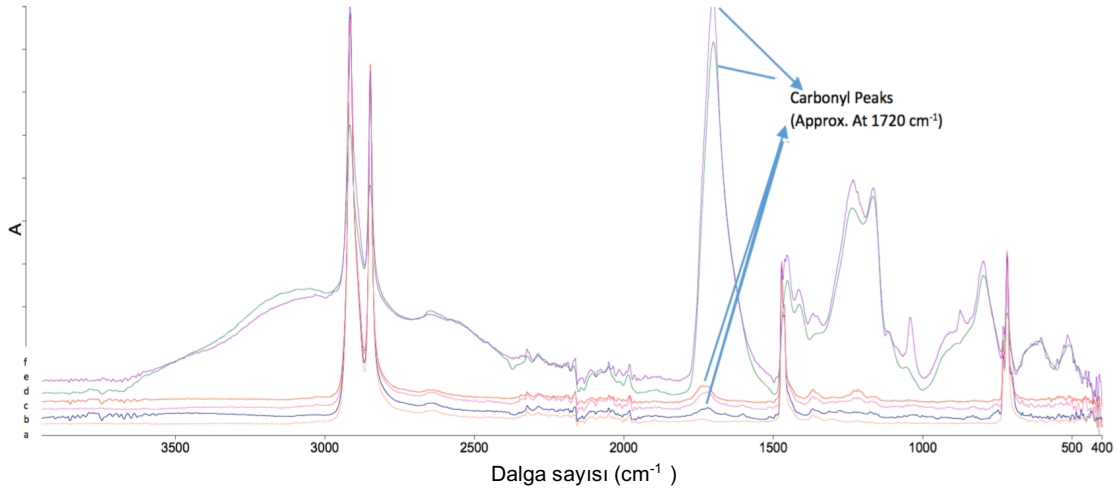
7.1.1. Toz Halindeki UMAPE Örneklere PAA Aşılama

Öncelikle UV lambasının petri kabı içerisindeki çözeltinin yüzeyine olan uzaklığı değiştirilerek aşılanma yüzdesinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Dört farklı lamba uzaklığında (3, 6, 9, 12 cm) aşılamalar yapılmıştır. Sadece lamba uzaklığının aşılama yüzdesine etkisini incelemek için monomer derişimi ve ışınlama süresi sabit tutulmuştur. Lamba uzaklığı 3 cm olduğunda çözeltinin sıcaklığı, soğutucu sistem kullanılmasına rağmen, çok arttığı için termal polimerizasyonun da etkisiyle jelleşme meydana gelmiş ve toz örnekler jel içinde kaldığı için analizleri yapılamamıştır. Şekil 7.1'deki FT-IR spektrumlarında görüldüğü gibi lamba uzaklığı 6 cm olduğunda 1720 cm^{-1} civarında oluşan yeni pik PAA'nın karboksilik asit gruplarının C=O gerilme bandına aittir ve UMAPE toz örneklere PAA'nın aşılandığını göstermektedir. 9 ve 12 cm lamba uzaklıklarında ise C=O gerilme bandına ait piklerin görülmemesi bu uzaklıkta PAA'nın UMAPE örneklere aşılanmadığını göstermektedir. Bu sonuç, bu mesafelerde UV lambanın şiddetinin BP'yi uyarmak için yeterli olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle en uygun uzaklık 6 cm olarak belirlenmiş ve ışınlamaların hepsi bu uzaklık ayarlanarak yapılmıştır.

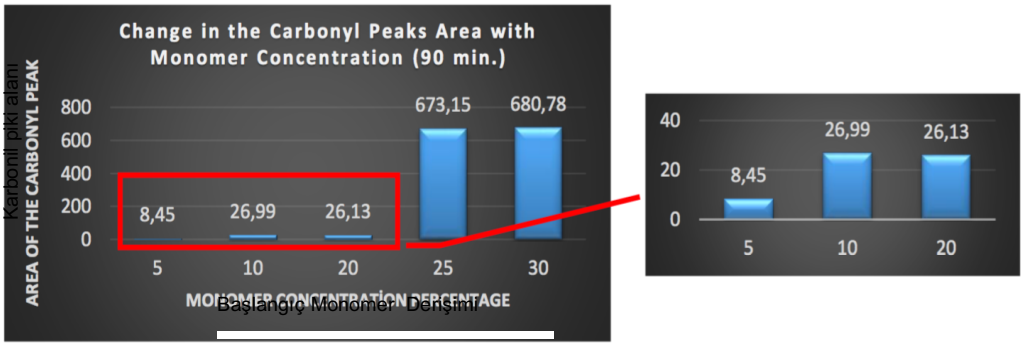


Şekil 7. 1. a)12 cm, b)9 cm ve c)6 cm lamba uzaklıklarında %10 başlangıç monomer derişiminde ve 180 dakika ışınlama süresinde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin FT-IR Spektrumları

Aşılanma yüzdesini etkileyen diğer bir parametre ise monomer derişimidir. Monomer derişimi arttıkça belirli bir limite kadar aşılanma yüzdesi artmaktadır [121]. Bu nedenle UMAPE toz örneklere farklı yüzdelerde PAA aşılamak için farklı başlangıç monomer derişimlerinde (%5, %10, %20, %25, %30 v/v) aşılamalar yapılmıştır. Monomer derişimi değiştirilerek yapılan aşılamalar 90 dakika ışınlama süresinde gerçekleştirilmiştir. 90 dakikalık ışınlama süresine literatürdeki calışmalar [20, 122] referans alınarak karar verilmiştir. PAA aşılanmış UMAPE toz örneklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Şekil 7.2'de verilen spektrumlarda, UMAPE toz örneklere PAA aşılanması sonrasında 1720 cm^{-1} civarında oluşan yeni pik PAA'nın karboksilik asit gruplarının C=O gerilme bandına aittir ve UMAPE toz örneklerin yüzeyine PAA'nın aşılandığını ve başlangıç monomer derişimi arttıkça bu pikin altında kalan alanın (Şekil 7.3.) artması da monomer derişimi ile UMAPE toz örneklere aşılanan PAA yüzdesinin de arttığını göstermektedir [123]. Ancak başlangıç monomer derişimi %10'dan %20'ye çıkarıldığında karbonil pikinin alanında yani aşılanma yüzdesinde beklendiği gibi artış gözlemlenmemiştir. 3100 cm^{-1}'de görülen geniş pik ise PAA'nın asit gruplarının -OH gerilme bandına ve 2800 cm^{-1} civarında görülen geniş pik ise karboksilik asit gruplarının dimerlerine aittir [123].



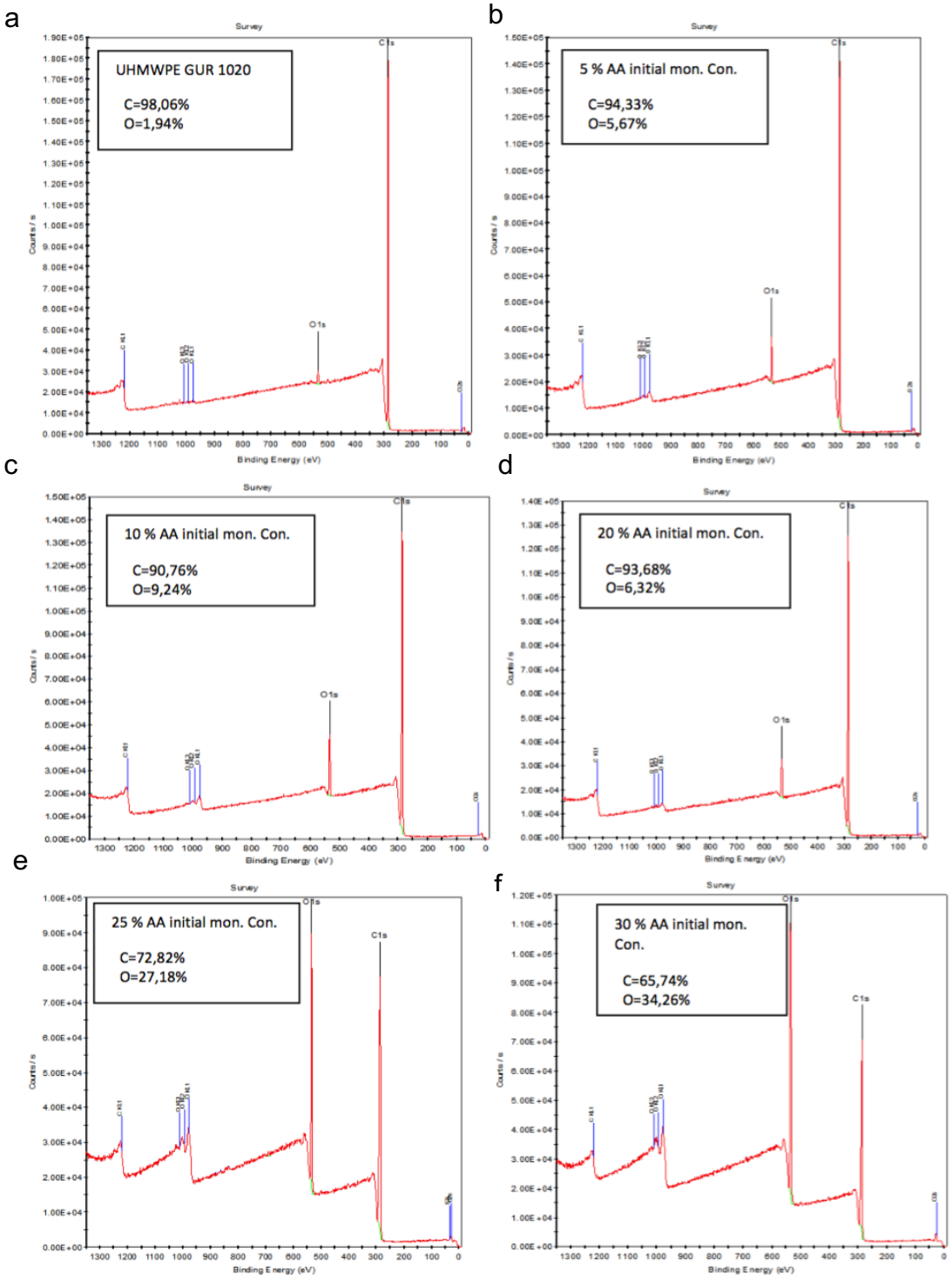
Şekil 7. 2. (a)UMAPE (GUR 1020) ve (b)%5, (c)%10, (d)%20, (e)%25, (f)%30 başlangıç monomer derişimlerinde 90 dak ve 6 cm lamba uzaklığında ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin FT-IR spektrumları



Şekil 7. 3. FT-IR spektrumunda 1720 cm-1 civarlarında gözlemlenen karbonil piki altında kalan alanların başlangıç monomer derişimi ile değişimi

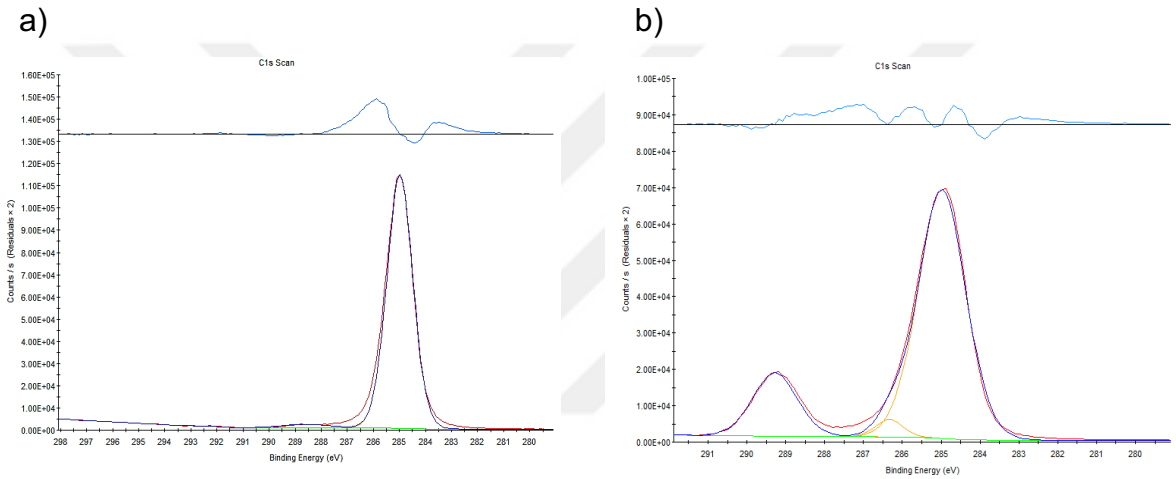
Farklı başlangıç monomer derişimleri kullanılarak farklı oranlarda PAA aşılanan UMAPE toz örneklerin yüzey kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinmek için XPS analizleri yapılmıştır. Şekil 7.4.a'da görülen modifiye edilmemiş UMAPE toz örneklere ait XPS survey spektrumlarında 285.2 eV'da C 1s ve 533 eV'da O 1s pikleri gözlemlenmiştir [122, 123]. Modifiye edilmemiş UMAPE örneklerin yüzeyinde görülen çok az miktardaki O bileşeni UMAPE'nin üretimi aşamasındaki işlemler sırasında ve sonrasında açık havaya bırakılan toz örneklerin yüzeyinin okside olmasından kaynaklanmaktadır [124]. UMAPE toz örneklere PAA aşılanması sonucu yüzeydeki atom yüzdesinin değiştiği XPS spektrumlarında (Şekil 7.4 b,c,d,e,f) net bir şekilde görülmektedir. 533 eV'da görülen O 1s pikinin şiddetinin

başlangıç monomer derişiminin arttırılması ile artması elde edilen örneklerde aşılanma yüzdesinin (aşılanma yüzdesi hesaplamaları elementel analizle yapılmıştır ve ilerideki bölümlerde sonuçlar verilmiştir) arttığını göstermektedir. Ancak FT-IR spektrumlarında da görüldüğü gibi başlangıç monomer derişimi %10 olduğunda elde edilen %O miktarı başlangıç monomer derişimi %20 olduğunda elde edilen %O miktarından daha fazladır. Bu durum %10 başlangıç monomer derişiminde beklenenden daha yüksek aşılanmanın olması veya %20 başlangıç monomer derişiminde beklenenden daha az olmasından kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 7. 4. (a)UMAPE (GUR 1020) ve (b)%5, (c)%10, (d)%20, (e)%25, (f)%30 başlangıç monomer derişimlerinde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerinin XPS spektrumları

Farklı yüzdelerde PAA aşılanan UMAPE toz örneklerin yüzey kimyasal özellikleri hakkında daha detaylı bilgi edinmek için C1s piklerinin yüksek çözünürlükte analizleri değerlendirilmiştir. Modifiye edilmemiş UMAPE (Şekil 7.5.a) örneğin C1s spektrumunda 285.2 eV'da görülen pik polimer ana zinciri üzerindeki C-C bağlarına aittir. Sekil 7.5.b'de ise %30 başlangıç monomer derişiminde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA örneğine ait C1s spektrumunda görülen ve polimer ana zinciri üzerindeki C-C bağlarına ait 285.0 eV'daki pike ek olarak 289.2 eV'da görülen pik PAA'in karboksilik asit gruplarındaki C=O bağına ve 286.3 eV'da görülen pik ise C-O bağına aittir [105]. Aşılanmış UMAPE örneklerde görülen bu pikler UMAPE örneklere başarılı bir şekilde PAA aşılandığını göstermektedir.



Şekil 7. 5. (a)UMAPE (GUR 1020), (b)%30 başlangıç monomer derişiminde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin C 1s XPS spektrumları

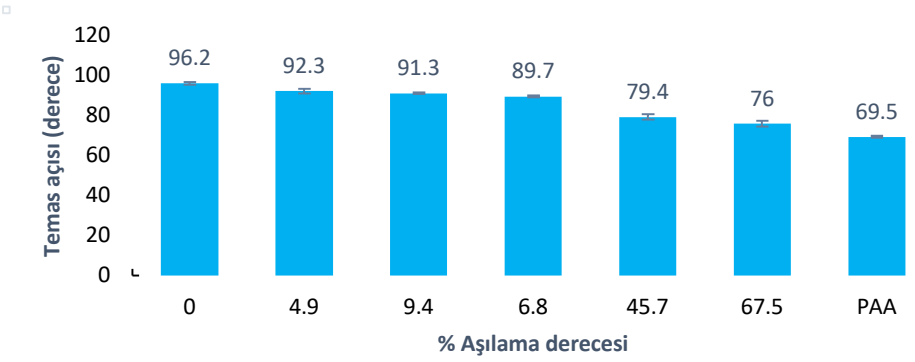
Sentezlenen UMAPE-g-PAA kopolimerlerin toplam kimyasal bileşimini incelemek için elementel analiz yapılmıştır. Tablo 7.1'de görülen elementel analiz sonuçlarında %O miktarının başlangıç monomer derişiminin artması ile artması UMAPE örneklere aşılanan PAA yüzdesinin arttığını göstermektedir. Ayrıca elementel analiz sonuçlarından elde edilen verilerle hesaplanan aşılanma yüzdeleri de monomer derişiminin arttırılması ile aşılanma yüzdesinin arttığını göstermektedir. Ancak FT-IR ve XPS spektrumlarında da görüldüğü gibi başlangıç monomer derişimi %10'dan %20'ye çıkarıldığında aşılama yüzdesi azalmıştır. Başlangıç monomer derişimi %20'den %25'e çıkarıldığında gerçekleşen ani artış ise literatürde jel etkisi (Trommsdorff etkisi) olarak tanımlanan polimerizasyon hızının, çözelti viskozitesinin artması ile molekül ağırlığında meydana gelen artıştan dolayı zincirlerin birbirine

takılması ve sonucunda sonlanma basamağının hızının oldukça azalmasından dolayı, artmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Tablo 7. 1. UMAPE ve farklı monomer başlangıç derişimlerinde elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin elementel analiz sonuçları

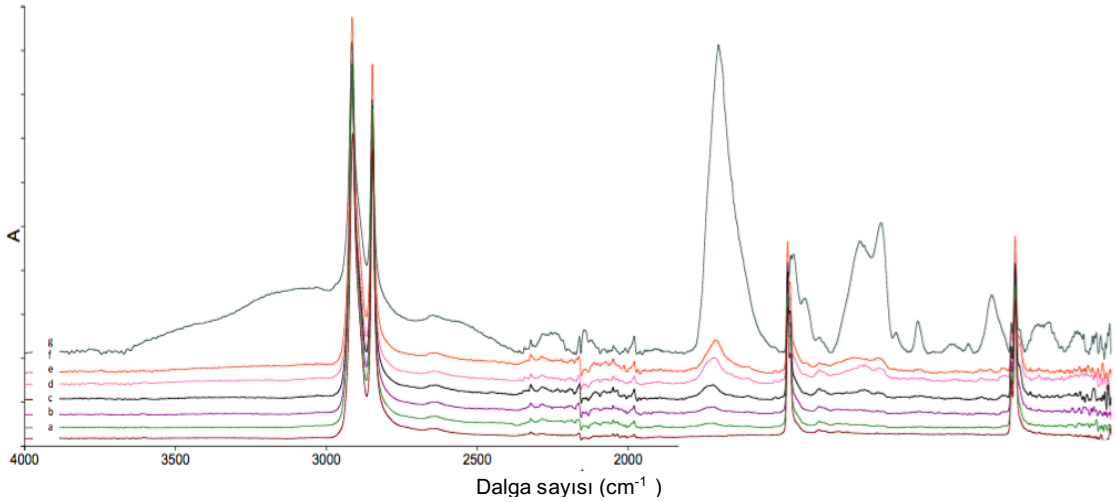
	Karbon %	Hidrojen %	Oksijen %	Aşılama %
UHMWPE (GUR 1020)	85.3	14.1	0.6	-
%5 başlangıç mon. der.	84.4	13.4	2.2	4.9
%10 başlangıç mon. der.	82.3	13.1	4.2	9.4
%20 başlangıç mon. der.	83.5	13.5	3.0	6.8
%25 başlangıç mon. der.	69.1	10.6	20.3	45.7
%30 başlangıç mon. der.	60.8	8.7	30.5	67.5

Örneklerin aşılama sonrası hidrofilik özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemek için UMAPE-g-PAA toz örneklerden basınç altında (10MPa) sıkıştırılmasıyla elde edilen pelet örneklerin yüzeyine 10 µL su damlatılarak suyun yüzeyle oluşturduğu temas açısı ölçülmüştür. Peletlerin yüzeyine damlatılan su filmin dış yüzeyi ile etkileşmektedir. Hidrofobik özellikteki yüzeyler suyun yüzeyde yayılmasını engeller ve su ile yüzey arasında yüksek temas açısı oluşur, hidrofilik yüzeylerde ise suyun yüzeyde yayılması sonucu su ile yüzey arasında düşük temas açısı oluşur. Şekil 7.6'da başlangıç monomer derişiminin artması ile temas açısı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Beklendiği gibi hidrofobik özellikteki UMAPE örneklerin yüzeyine PAA zincirlerinin aşılanması sonucu yüzey hidrofilik özellik kazanmaktadır. Ayrıca temas açısı değerlerinin monomer derişiminin arttırılması ile birlikte azalması yüzeye aşılanan PAA zincirlerinin uzunluğunun veya yoğunluğunun artmasından kaynaklanabilir. FT-IR, elementel analiz ve XPS analizleri sonuçlarında başlangıç monomer derişimi %10'dan %20'ye çıkarıldığında aşılama yüzdesinde gözlemlenen azalmaya dayanarak temas açısı analizlerinde başlangıç monomer derişimi %10'dan %20'ye çıkarıldığında temas açısında beklendiği gibi artma gözlemlenememiştir.

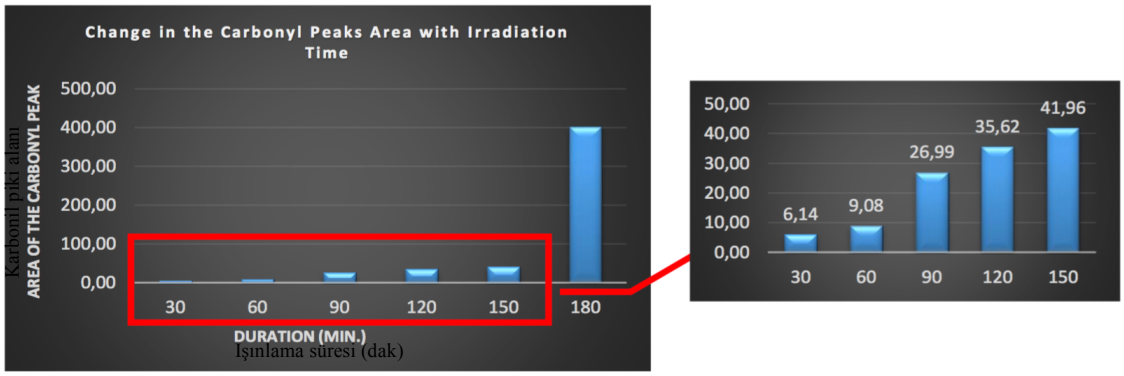


Şekil 7. 6. UMAPE ve farklı %aşılama derecesine sahip UMAPE-g-PAA toz örneklerin sıkıştırılması ile elde edilen pelet örneklerin ve PAA homopolimerinin su ile oluşturduğu temas açısı değerleri

UMAPE yüzeyine aşılanan PAA yüzdesinin ışınlama sürelerine (30, 60, 90, 120, 150, 180 dak) bağlı olarak nasıl değiştiği de incelenmiştir. Şekil 7.7'de farklı ışınlama sürelerinde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin FT-IR spektrumları görülmektedir. UMAPE örneklere PAA aşılandıktan sonrasında 1720 cm^{-1} civarında oluşan yeni pik PAA'in karboksilik asit gruplarının C=O gerilme bandına aittir ve UMAPE toz örneklerin yüzeyine PAA'in aşılandığını göstermektedir. Ayrıca ışınlama süresi arttıkça bu pikin altında kalan alanın (Şekil 7.8.) artması ışınlama süresi ile birlikte UMAPE toz örneklere aşılanan PAA yüzdesinin de arttığını göstermektedir [123]. 3100 cm^{-1}'de görülen geniş pik ise PAA'in asit gruplarının -OH gerilme bandına ve 2800 cm^{-1} civarındaki görülen geniş pik ise karboksilik asit gruplarının dimerlerine aittir.



Şekil 7. 7. (a)UMAPE (GUR 1020) ve (b)30, (c)60, (d)90, (e)120, (f)150, (g)180 dak, %10 başlangıç monomer derişiminde ve 6 cm lamba uzaklığında ışınlanarak elde edilen MAPE-g-PAA toz örneklerin FT-IR Spektrumları



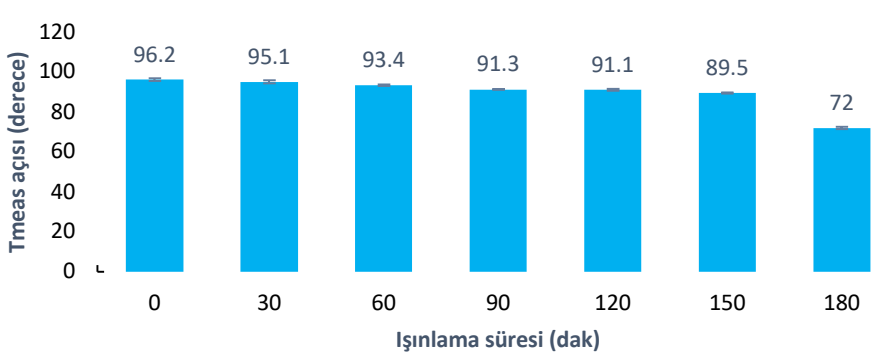
Şekil 7. 8. FT-IR spektrumunda 1720 cm^{-1} civarında gözlemlenen karbonil piki altında kalan alanın ışınlama süresi ile değişimi

Tablo 7.2'de görülen elementel analiz sonuçlarında da %O miktarının ışınlama süresinin arttırılması ile artması elde edilen örneklerde aşılanma yüzdesinin arttığını göstermektedir. Ayrıca tabloda elementel analiz sonuçlarından elde edilen verilerden hesaplanan aşılanma yüzdelerinin ışınlama süresi ile arttığı görülmektedir.

Tablo 7. 2. UMAPE ve farklı ışınlama sürelerinde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin elementel analiz sonuçları

	Karbon %	Hidrojen %	Oksijen %	Aşılama %
UHMWPE (GUR 1020)	85.3	14.1	0.6	-
30 dak.	84.7	13.7	1.6	3.6
60 dak.	83.1	13.3	3.6	8.0
90 dak.	82.7	13.1	4.2	9.4
120 dak.	81.8	13.2	5.0	11.3
150 dak.	75.9	11.8	12.3	27.0
180 dak	52.6	9.4	38.0	85.6

Şekil 7.9'da görülen temas açısı değerlerinin de beklendiği gibi ışınlama süresinin artması ile azalması ışınlama süresi ile aşılanma yüzdesinin arttığını göstermektedir ve sonuçlar elementel analiz sonuçları ile uyum içindedir.



Şekil 7. 9. UMAPE, farklı ışınlama sürelerinde elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin sıkıştırılması ile elde edilen örneklerin su ile oluşturduğu temas açısı değerleri

7.1.1.1. PAA Aşılanmış UMAPE Toz Örneklerin Konsolidasyonu

PAA aşılanarak modifiye edilen toz örneklerin aşılanması sonucunda mekanik özelliklerinin ve yüzeyde sağlanan hidrofilik özellikler ile yüzeyinin aşınmasının nasıl değiştiğini incelemek için standartlara uygun olarak hazırlanması gereken test

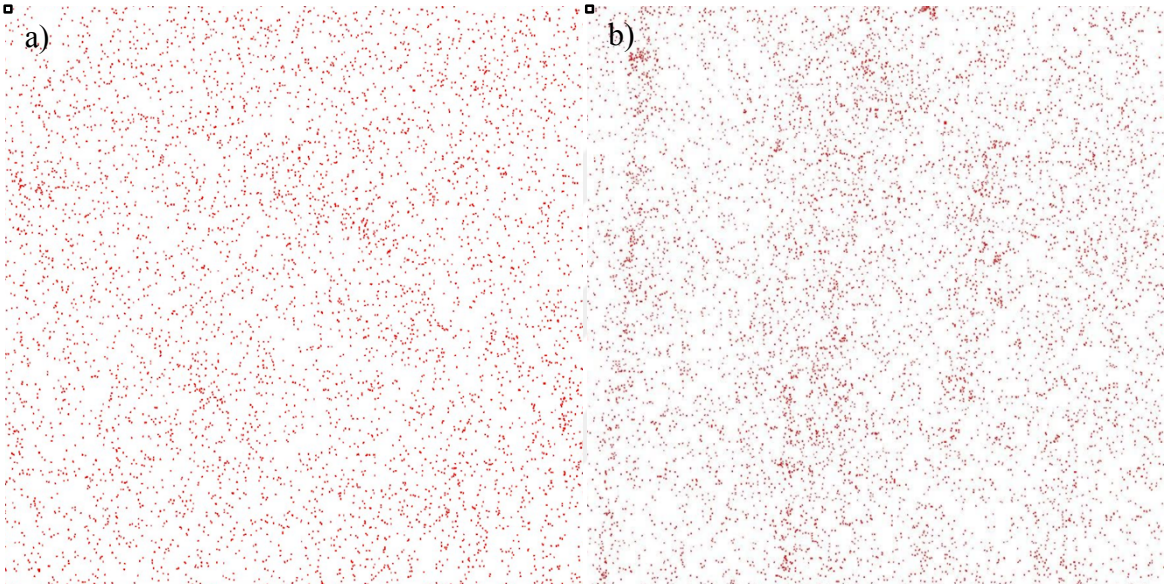
örneklerinde çok fazla miktarda aşılanmış toz örneğe ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle bundan sonraki ışınlamalar büyük ölçekte örneğin ışınlanabileceği UV reaktör içerisinde yapılmıştır. UV reaktörde bulunan UV lamba (370 mW/cm^2) küçük ölçekli ışınlamalarda kullanılan UV lambaya (125 mW/cm^2) kıyasla daha yüksek şiddete sahip olduğundan, elementel analiz sonuçlarından görüldüğü gibi (Tablo 7.3), reaktör içerisinde aynı monomer derişimi ve sürede yapılan aşılamalarda elde edilen aşı yüzdeleri daha yüksektir. Bu nedenle büyük ölçekli ışınlamalarda 60 dakika ışınlama süresi ve %10 başlangıç monomer derişiminde elde edilen aşılama yüzdesi optimum seçilmiş ve aşılamalar bu süre ve derişimde yapılmıştır. Süre ve derişim optimizasyonunda belirleyici önemli faktörler kısa sürede ve en az monomer derişimi ile UMAPE örneklerin yüzey kayganlığının ve aşınma direncinin arttırılabilmesidir. Çünkü reaktör içerisinde çok yüksek hacimlerde ışınlama yapıldığından çok fazla miktarda monomer kullanılmaktadır. UV reaktör içerisine yerleştirilen UV lambanın pozisyonunu değiştirme imkanı olmadığından ışınlamaların hepsi aynı UV lamba uzaklığında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7. 3. UV reaktör içerisinde farklı ışınlama süreleri ve başlangıç monomer derişimlerinde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin elementel analiz sonuçları

Monomer derişimi-Işınlama süresi	Karbon%	Hidrojen%	Oksijen%	%Aşılama
%5- 60 dak	84.3	13.1	2.6	5.1
%5- 90 dak	83.7	12.9	3.4	7.6
%10-60 dak	81.5	12.8	5.7	12.8
%10- 90 dak	81.3	11.5	7.2	16.2
%20- 60 dak.	75.4	10.8	13.8	31.05
%20- 90 dak	70.3	9.9	19.8	44.5

%10 başlangıç monomer derişiminde yapılan ışınlamalarda elde edilen PAA aşılanmış UMAPE toz örnekler daha iyi mekanik özellikler elde etmek için işlem

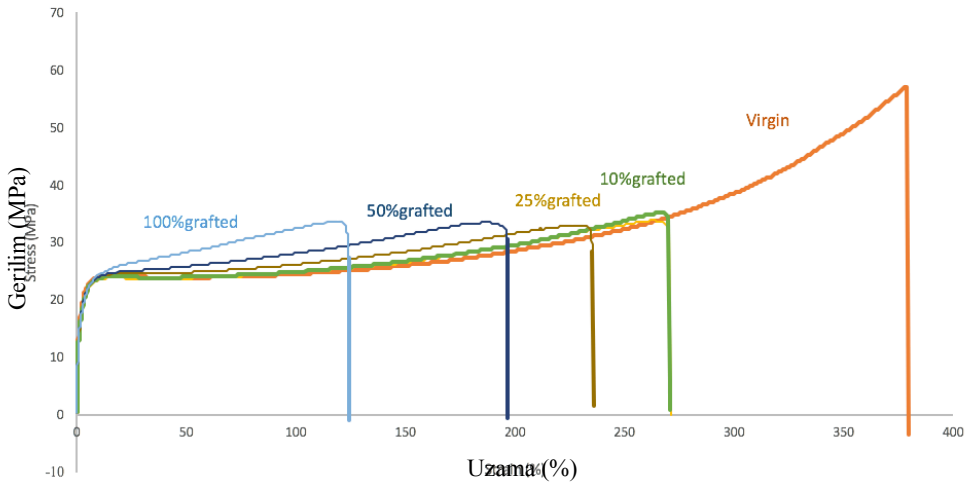
görmemiş UMAPE toz örneklerle farklı yüzdelerde karıştırıldıktan sonra sıkıştırarak kalıplama yöntemiyle konsolide edilmiştir. Konsolide edilen örneklerde işlem görmemiş UMAPE toz örnek ve PAA aşılanmış UMAPE toz örneğin birbiriyle homojen olarak karışıp karışmadığını görmek için SEM-EDX analizleri ile yüzeyde bulunan PAA aşılanmış örneklerin yan zincirinde bulunan karboksilik asit gruplarındaki oksijen atomlarının dağılımı haritalandırma (mapping) yöntemi ile incelenmiştir. Şekil 7.10'da karışımdaki PAA aşılanmış UMAPE toz örneğin yüzdesi arttıkça oksijen miktarının arttığı ve her bir örnekte oksijenin yani PAA aşılanmış örneğin homojen olarak dağıldığı görülmektedir.



Şekil 7. 10. a)UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama) (kütlece %10)-işlem görmemiş UMAPE(kütlece%90), b) UMAPE-g-PAA(kütlece%50)- işlem görmemiş UMAPE(kütlece %50) örneklerin SEM-EDX O atomu profilleri

Konsolide edilen örneklerin, en iyi mekanik özelliklerin elde edildiği UMAPE-g-PAA/virgin UMAPE karışım yüzdesini (kütlece) belirlemek için, çekme testleri yapılmıştır. Şekil 7.11'de 160^{o}C sıcaklık ve 9.92 MPa basınçta konsolide edilen örneklerin çekme-uzama eğrilerinden, karışımdaki aşılanmış UMAPE toz örnek miktarı arttıkça çekme dayanımı (UTS) ve kopmadaki uzama (EAB) değerlerinin azaldığı diğer bir deyişle mekanik özelliklerin azaldığı açıkça görülmektedir. Bu durum konsolidasyon sıcaklığı ve basıncı değiştirildiğinde de aynı şekilde gerçekleşmiştir. Karışımdaki aşılanmış UMAPE toz örnek miktarı arttıkça mekanik özelliklerin azalması, hidrofilik PAA zincirleri arasında oluşan ikincil

etkileşimlerinden dolayı oluşan topaklanmalardan konsolidasyonun çok iyi yapılamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İleriki bölümde verilmiş olan optik mikroskop görüntülerinden de UMAPE-g-PAA miktarı arttıkça örneklerin tam olarak konsolide olamamasından dolayı yüzeyde pürüzlülüklerin oluştuğu açıkça görülmüştür.

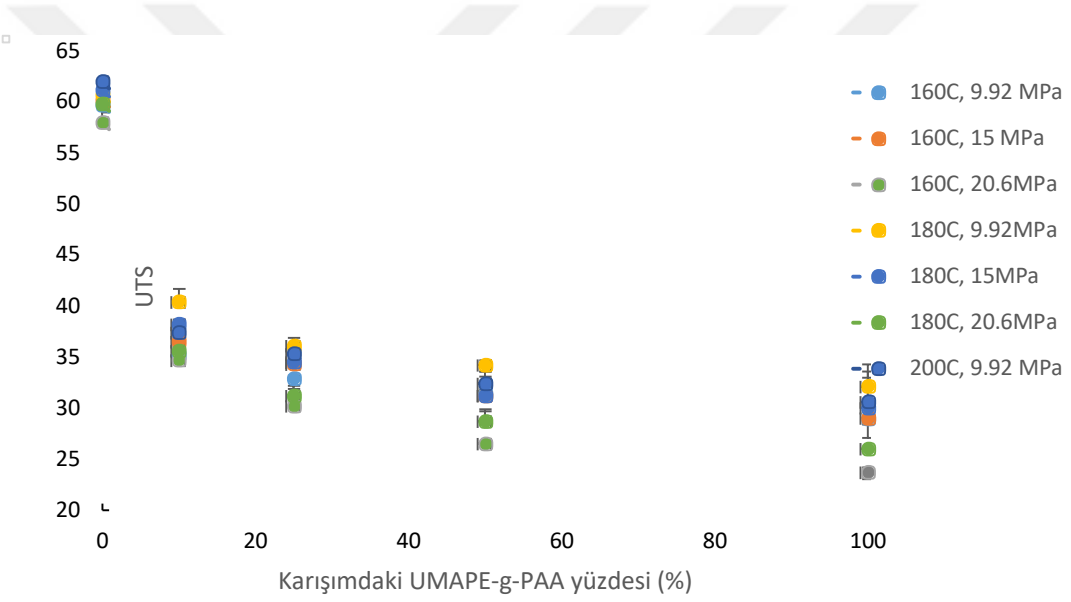


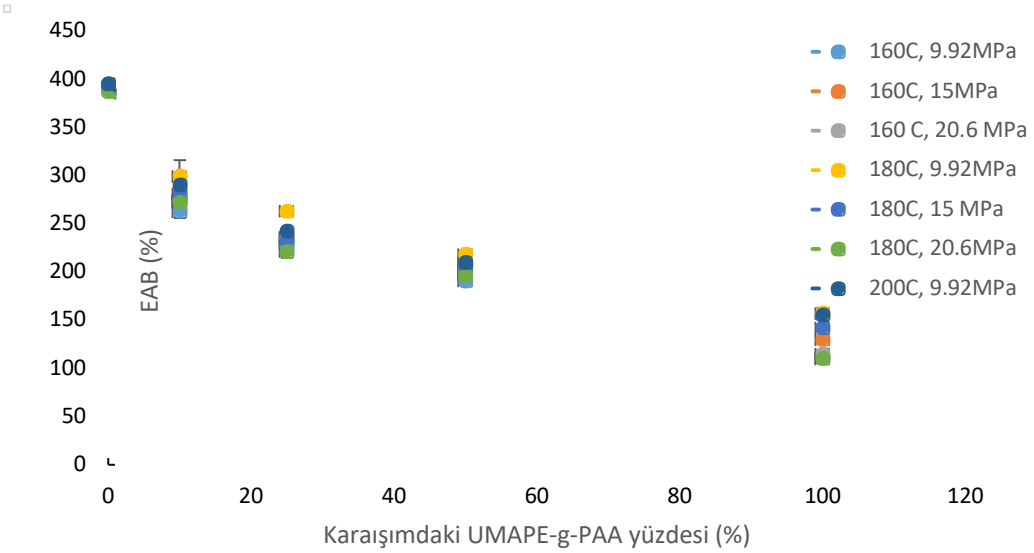
Şekil 7. 11. 160^{o}C sıcaklık ve 9.92 MPa basınçta konsolide edilen ve farklı yüzdelerde (kütlece) karıştırılarak hazırlanan UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama)/işlem görmemiş UMAPE örneklerin çekme-uzama eğrileri

Sıkıştırarak kalıplama yöntemi UMAPE toz örneklerin işlenmesinde en sık kullanılan yöntemdir. Ancak UMAPE'nin çok yüksek eriyik viskozitesine ve takılma yoğunluğuna (entanglement density) sahip olması konsolidasyon sırasında füzyon problemlerinin oluşmasına sebep olmaktadır. Yaşanan füzyon problemleri de konsolidasyon sırasında bozuklukların (ara boşluklar (voids), parçacık sınır bozukları (particle boundaries deficient)) olması ile sonuçlanmaktadır. Bu nedenle konsolidasyon sıcaklığı ve basıncı bu problemlerin en aza indirilmesinde büyük rol oynamaktadır. Yarı kristalin bir polimer olan UMAPE'nin konsolidasyon sıcaklığının UMAPE'nin erime sıcaklığının (130^{O}C) üstünde olması ve kristalin bölgelerin tamamının eridiği ve bu sayede parçacık sınırlarında boşlukların oluşmasının engellendiği bir sıcaklıkta olması füzyon problemlerinin azalmasını sağlamaktadır [125].

Bu nedenle konsolidasyonlar farklı sıcaklık ve farklı basınçlarda yapılarak en iyi mekanik özelliklerin elde edildiği konsolidasyon şartları belirlenmiştir.

Konsolidasyon sıcaklığı ve basıncını belirlerken kısıtlayıcı faktörlerden biri, örneğin çok yüksek sıcaklık ve basınçta kalıplardan dışarı taşmasıdır. Bir diğeri ise PAA'in 250^{o}C civarında termal olarak bozulmasıdır (Barsbay and Guven, 2013). Bu nedenle konsolidasyonlar üç farklı sıcaklık (160, 180, 200^{o}C) ve üç farklı basınçta (9.92, 15, 20.6 MPa) yapılmıştır. Şekil 7.12'de farklı sıcaklık ve farklı basınçlarda konsolide edilen örneklerin çekme testleri sonucunda elde edilen çekme dayanımı (UTS) ve kopmadaki uzama (EAB) değerlerinin karışımdaki UMAPE-g-PAA yüzdesine bağlı olarak nasıl değiştiği verilmiştir. Şekil 7.12'de görüldüğü gibi en yüksek UTS ve EAB değerleri toz karışımlar 180^{O}C sıcaklık ve 9.92 MPa basınçta konsolide edildiğinde elde edilmiştir.



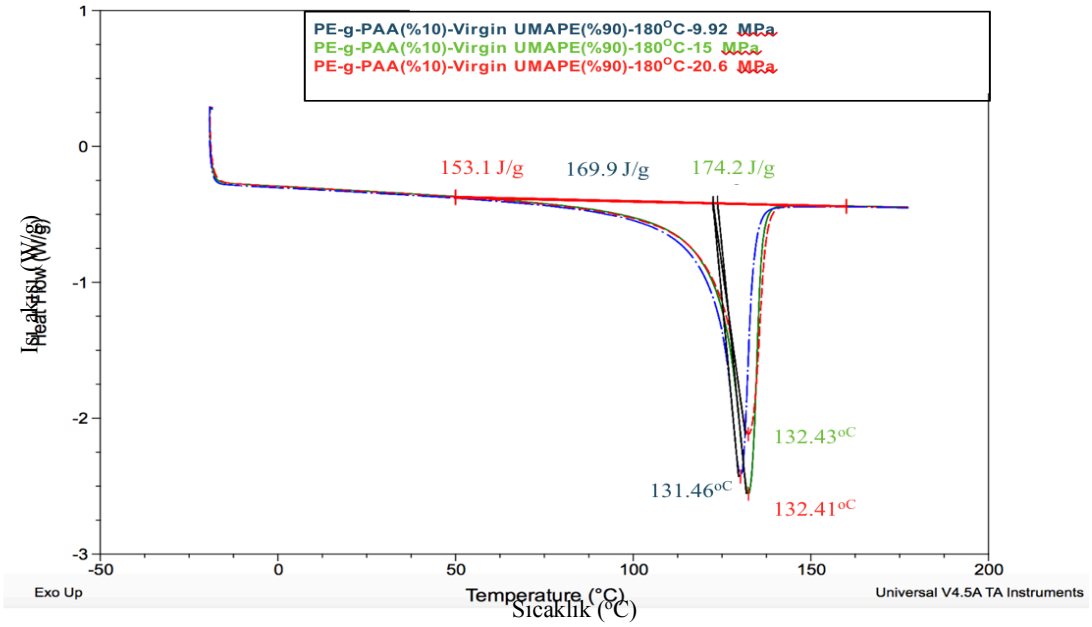


Şekil 7. 12. Farklı yüzdelerde karıştırılan UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama)/işlem görmemiş UMAPE örneklerin UTS ve EAB değerlerinin karışımdaki UMAPE-g-PAA yüzdesine bağlı olarak değişimi

Erime ve tekrar kristallenme esnasında uygulanan basıncın arttırılması kritik bir basınca kadar kristalinitenin artmasına (kristalin bölgelerde katlanmış zincirlerin oluşmasını azalttığı için) neden olmaktadır. Ancak kristalinitenin artması da belirli bir yüzdeye kadar mekanik özelliklerin artmasını sağlamaktadır [121]. Kritik basıncın üstünde basıncın arttırılması ise zincir hareketliliğini kısıtlamasından dolayı kristallenme hızının azalmasına ve kristalinitenin azalmasına sebep olmaktadır. Tablo 7.4'de 180^{o}C sıcaklıkta, farklı basınçlarda konsolide edilen UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama)/işlem görmemiş UMAPE örneklerin DSC analizleri sonucunda elde edilen termogramlarından (Şekil 7.13) hesaplanan yüzde kristalinite değerleri (X_c) görülmektedir. DSC analizlerinde görüldüğü gibi basınç 9.92 MPa'dan 15 MPa'a çıkarıldığında kristalinite artmış ve basınç 20.6 MPa'a arttırıldığında ise kristalinite azalmıştır.

Tablo 7. 4. UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama) (kütlece %10)-Virgin UMAPE(kütlece %90) karışımının 180°C ve farklı basınçlarda konsolide edilen örneklerinin DSC analizlerinden elde edilen yüzde kristalinite değerleri

	X_c (%)
180°C-9.92 MPa	57.8(±0.7)
180°C-15 MPa	59.2 (±0.3)
180°C-20.6 MPa	52.6 (±0.4)



Şekil 7. 13. UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama) (kütlece %10)-işlem görmemiş UMAPE(kütlece %90) karışımının farklı sıcaklık ve basınçlarda konsolide edilen örneklerinin DSC eğrileri

En iyi mekanik özellikler 180°C sıcaklık ve 9.92 MPa basınçta elde edildiği için çalışmanın ilerleyen kısımlarında konsolidasyonlar sadece bu sıcaklık ve basınçta yapılmıştır.

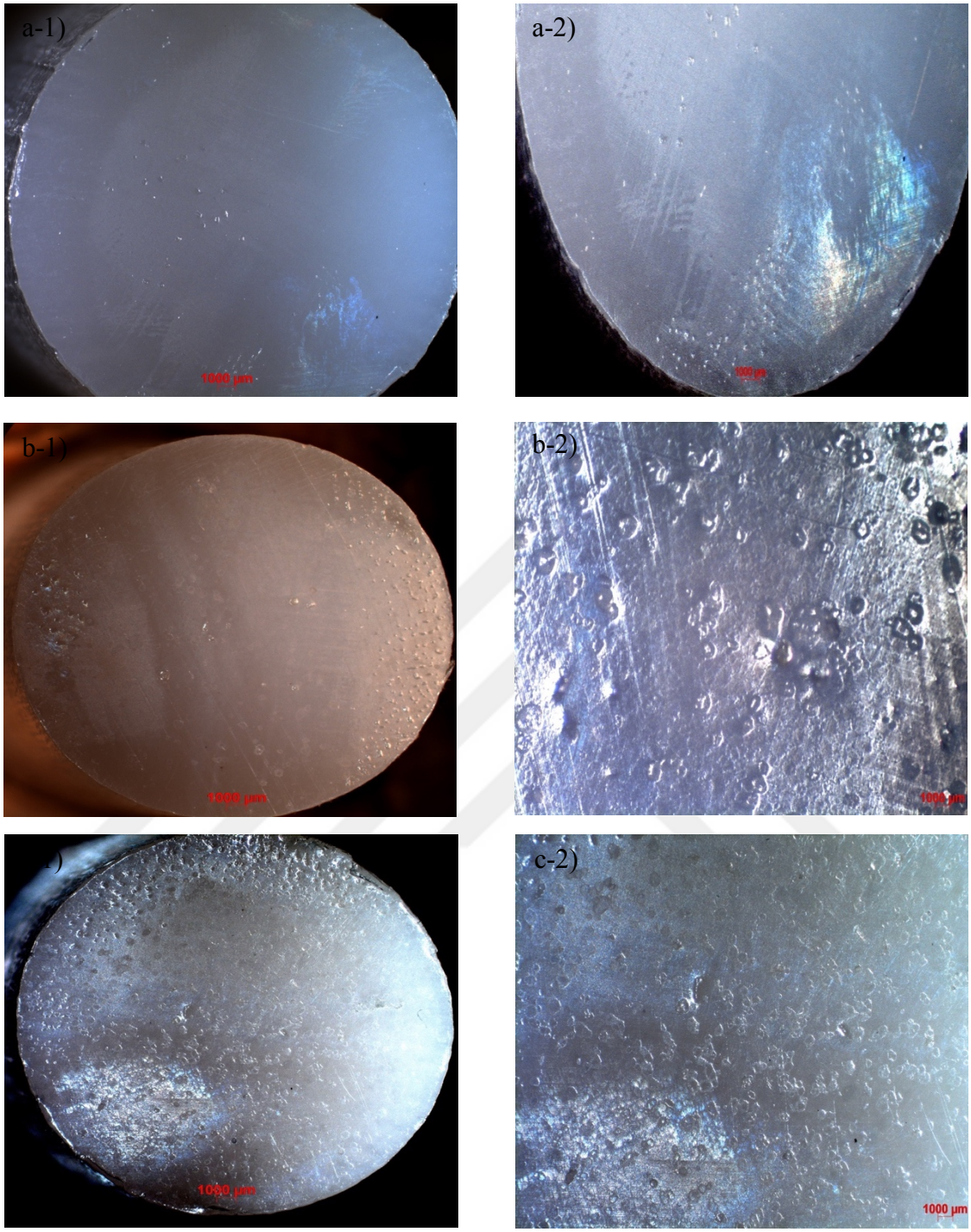
Farklı yüzdelerde UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama)/işlem görmemiş UMAPE içeren örneklerin darbe dayanımları IZOD darbe testi ile ölçülmüştür (Tablo 7.5.). Çekme testleri ile uyumlu olarak IZOD darbe testi sonuçlarında da karışımdaki aşılanmış UMAPE toz örnek miktarı arttıkça darbe dayanımlarının azaldığı yani mekanik özelliklerin azaldığı görülmektedir. UMAPE malzemelerin kalça ve diz

implantlarında kullanılabilmesi için 109-185 kJ/m^2 IZOD darbe direncine sahip olması gerekmektedir [9].

Tablo 7. 5. Farklı yüzdelerde karıştırılan ve 180^{o}C sıcaklıkta, 9.92MPa basınçta konsolide edilen UMAPE-g-PAA(%12.8 aşılama)/işlem görmemiş UMAPE örneklerin IZOD darbe testi sonuçları

	IZOD (kJ/m^2)
Virgin UMAPE	150.7 (±3.4)
UMAPE-g-PAA(kütlece %10)-Virgin UMAPE(kütlece%90)	146.3 (±7.3)
UMAPE-g-PAA(kütlece%25)-Virgin UMAPE(kütlece%75)	145.3 (±7.7)
UMAPE-g-PAA(kütlece%50)-Virgin UMAPE(kütlece%50)	129.0 (±5.8)
UMAPE-g-PAA(%100)	98.6 (±3.1)

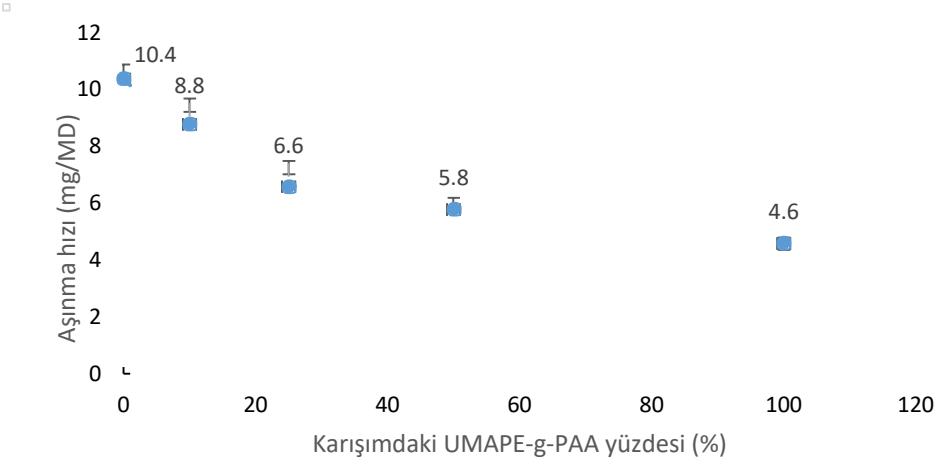
Konsolide edilen örneklerin yüzeyleri optik mikroskopla görüntülenmiştir (Şekil 7.14). Mikroskop görüntülerinden konsolide edilen örneklerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilmiştir. Çekme ve IZOD darbe testi sonuçlarında, karışımlardaki UMAPE-g-PAA miktarı arttıkça mekanik özelliklerin (UTS ve EAB) ve darbe dayanımının azalması bu örneklerde konsolidasyonun homojen olarak olmamasına dayandırılmıştır. Optik mikroskop görüntülerinden de UMAPE-g-PAA miktarı arttıkça örneklerin tam olarak konsolide olamamasından dolayı yüzeyde pürüzlülüklerin oluştuğu açıkça görülmektedir. Konsolidasyonun tam olarak yapılamaması konsolide örneklerde mekanik olarak zayıf bölgelerin oluşmasına ve bu bölgelerin mekanik olarak dayanıksız olmasına sebep olmaktadır.



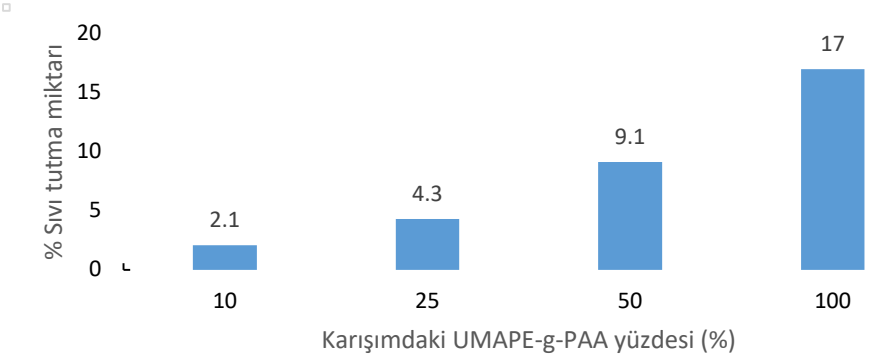
Şekil 7. 14. a1-2) İşlem görmemiş UMAPE, b1-2) UMAPE-g-PAA(%10)- İşlem görmemiş UMAPE(%90), c1-2) UMAPE-g-PAA(%25)-İşlem görmemiş UMAPE(%75) konsolide örneklerin optik mikroskop görüntüleri

Bu tez çalışmasında amaçlanan femur baş ve UMAPE yuvaların arasındaki sürtünme sonucu meydana gelen aşınmayı en aza indirmek için hidrofilik özelliklerdeki PAA'i UMAPE yüzeylere aşılayarak yüzeyde tutulabilecek sinoviyal

sıvı tabakası sayesinde yüzeye kayganlık kazandırılabilmek ve sürtünme kuvvetini en aza indirmektir. Tablo 7.6'da farklı oranlarda (kütlece %10, 25, 50, 100) karıştırılan UMAPE-g-PAA/işlem görmemiş UMAPE toz örneklerin konsolide edilmesiyle hazırlanan örneklerin aşınma testi sonuçları görülmektedir. Karışımdaki UMAPE-g-PAA miktarı arttıkça aşınma değerlerinin azaldığı açıkça görülmektedir. Aşılanmış örnek miktarı arttıkça artan hidrofilik karakter yüzeyde daha fazla sıvının tutulmasına ve bu sayede aşınmanın azalmasına sebep olmaktadır. Şekil 7.16'da farklı yüzdelerde (kütlece %10, 25, 50, 100) karıştırılan UMAPE-g-PAA/işlem görmemiş UMAPE toz örneklerin konsolide edilmesiyle hazırlanan örneklerin 1 hafta boyunca sığır serumu içerisinde bekletildiğinde absorpladıkları % sıvı miktarları görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi örnekler tarafından absorplanan sıvı miktarı karışımdaki UMAPE-g-PAA miktarı arttıkça artmaktadır. Kyomoto ve arkadaşları tarafından UMAPE örneklerin yüzeyine hidrofilik özellikteki poli(2-metakriloiloksietil fosforilkolin)'in (PMPC) aşılandığı çalışmada da yüzeye aşılanan PMPC yüzdesi arttıkça yüzeyin aşınmasının azalması yüzeyde tutulan sıvının artmasından kaynaklanmaktadır [79]. Diğer bir taraftan karışımdaki UMAPE-g-PAA miktarının artmasıyla birlikte yaşanan konsolidasyon problemlerinden dolayı yüzey pürüzlülüğün artmasından dolayı da yüzey aşınmasının artması beklenir. Konsolidasyon problemleri farklı konsolidasyon şartları denenmiş olmasına rağmen engellenememiştir. Ancak bu etkiye rağmen örneklerin aşınmasının azaltılabilmesi ise yüzeye kazandırılan kayganlığın daha baskın olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. 15. Farklı oranlarda (kütlece %10, 25, 50, 100) karıştırılan UMAPE-g-PAA/işlem görmemiş UMAPE örneklerin aşınma hızı değerlerinin karışımdaki UMAPE-g-PAA yüzdesine bağlı olarak değişimi



Şekil 7. 16. Farklı oranlarda (kütlece %10, 25, 50, 100) karıştırılan UMAPE-g-PAA/işlem görmemiş UMAPE örneklerin absorpladıkları %sıvı miktarı

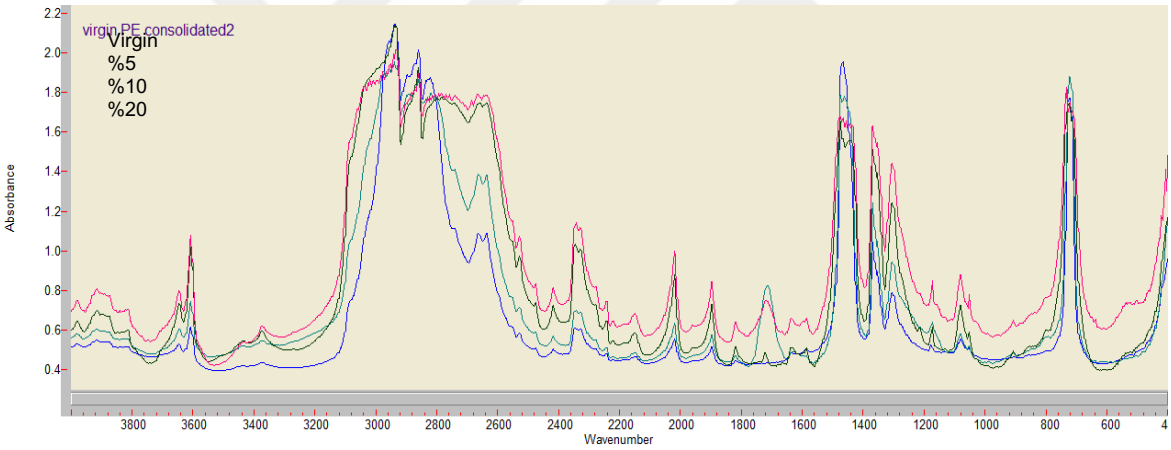
7.1.2. Konsolide Haldeki UMAPE Örneklere PAA Aşılama

Aşılama derecesi monomer derişimine bağlıdır ve genellikle belirli bir limite kadar aşılama derecesi monomer derişimi ile artmaktadır [126]. Konsolide örneklerin yüzeylerine PAA aşılanması çalışmalarında, başlangıç monomer derişimine bağlı olarak aşılama derecelerinde meydana gelen değişim, aşılama sonrası UMAPE örneklerin kütlelerinde meydana gelen değişimden hesaplanmıştır. Tablo 7.6'da başlangıç monomer derişimi ile % aşılama derecesinin nasıl değiştiği görülmektedir. Eşitlik 6.1 kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Beklendiği gibi başlangıç monomer derişimi arttıkça UMAPE örneklere aşılanan PAA % aşılama derecesi de artmaktadır.

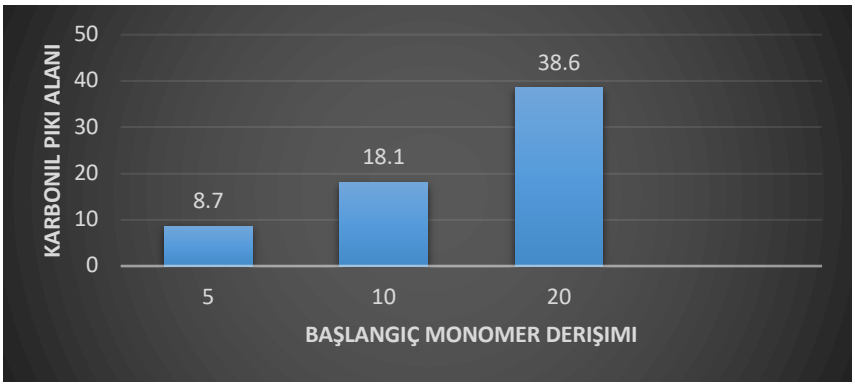
Tablo 7. 6. Farklı başlangıç monomer derişimlerinde 60 dakika ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin % aşılama derecesi

	Aşılama derecesi (%)
%5 başlangıç mon. derişimi	1.9 (±0.1)
%10 başlangıç mon. derişimi	8.9 (±0.3)
%20 başlangıç mon. derişimi	12.1 (±0.7)

PAA aşılanan UMAPE konsolide örneklerin yapısal karakterizasyonu da öncelikle FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Şekil 7.16'da verilen, %5, %10 ve %20 başlangıç monomer derişimleri kullanılarak ve 60 dakika ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin FT-IR spektrumlarında 1721 cm^{-1} civarında oluşan yeni pik PAA'in karboksilik asit gruplarının C=O gerilme bandına aittir [105, 123] ve UMAPE konsolide örneklerin yüzeyine PAA'in aşılandığını ve başlangıç monomer derişimi arttırıldığında bu pikin altında kalan alanın (Şekil 7.17) artması da monomer derişiminin artması ile konsolide edilmiş UMAPE örneklerin yüzeyine aşılanan PAA yüzdesinin arttığını göstermektedir. Toz örneklerle yapılan aşılamalarda %25 başlangıç monomer derişiminde çok yüksek oranda (% 45.7) aşılama olduğu ve aynı zamanda bu derişimde homopolimer oluşumu da çok fazla olduğu için konsolide örneklerde en fazla %20 başlangıç monomer derişiminde aşılamalar yapılmıştır.

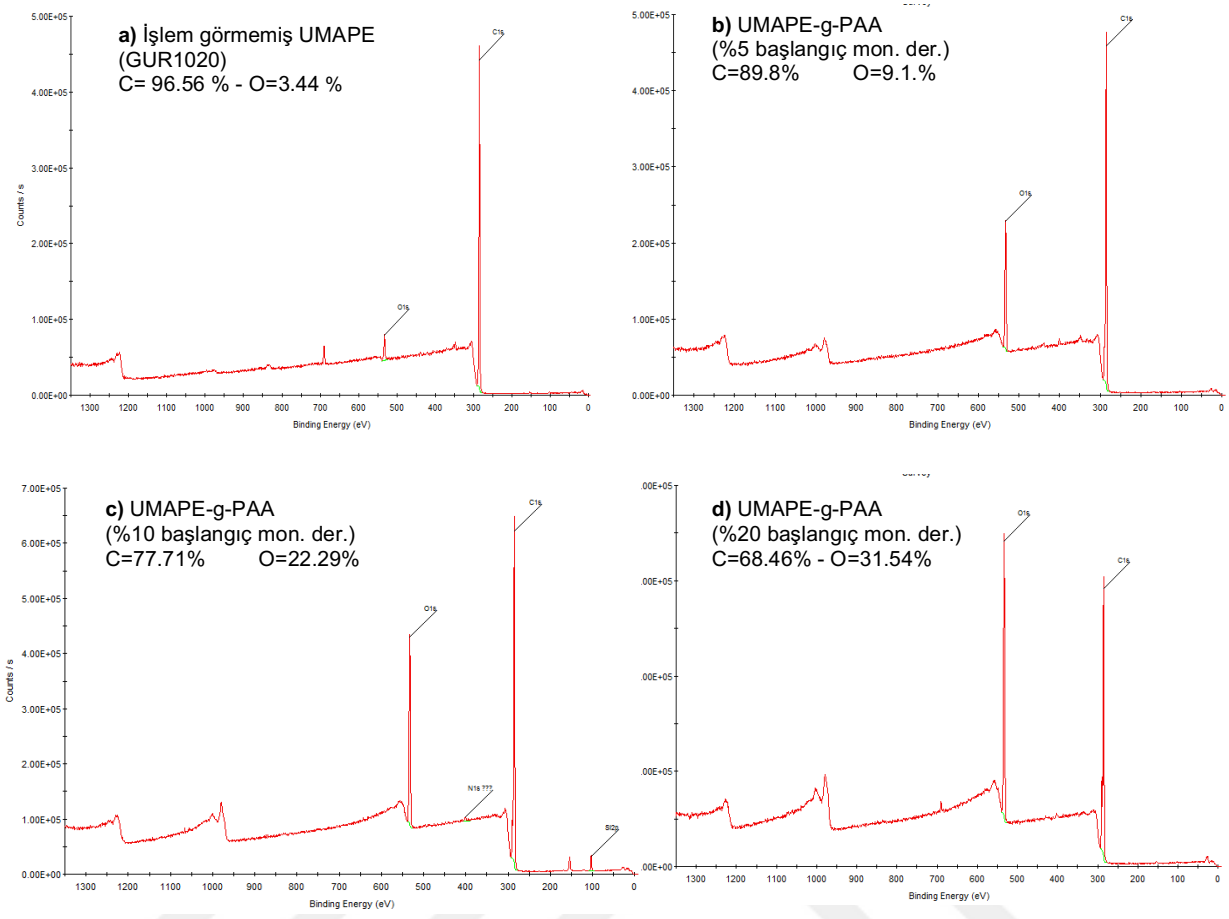


Şekil 7. 17. %5, %10 ve %20 başlangıç monomer derişimlerinde 60 dakika ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin ve UMAPE örneğin FT-IR Spektrumları



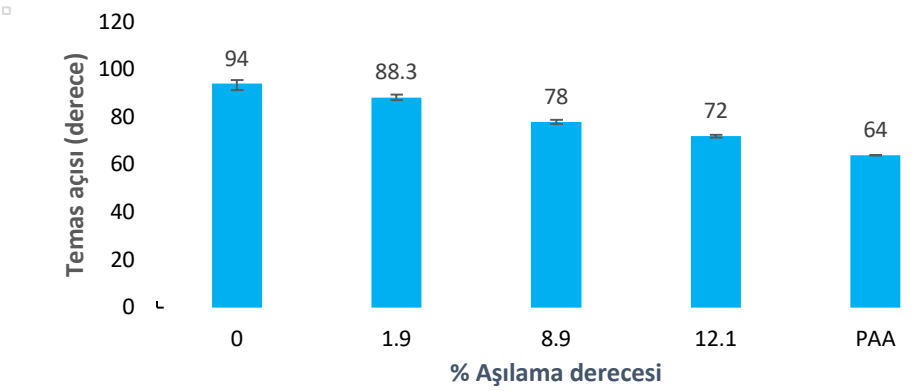
Şekil 7. 18. FT-IR spektrumunda 1724 cm-1 civarında gözlemlenen karbonil piki altında kalan alanların başlangıç monomer derişimi ile değişimi

Farklı başlangıç monomer derişimleri (% 5, 10, 20) kullanılarak farklı oranlarda (%1.9, 8.9, 12.1) PAA aşılanan UMAPE konsolide örneklerin yüzey kimyasal özellikleri hakkında detaylı bilgi edinmek için XPS analizleri yapılmıştır. Şekil 7.18.a'da görülen modifiye edilmemiş UMAPE konsolide örneklere ait XPS spektrumlarında 285.4 eV'da C1s ve 533.2 eV'da O1s pikleri gözlemlenmiştir [20]. Modifiye edilmemiş UMAPE örneklerin yüzeyinde görülen çok az miktardaki O bileşeni UMAPE'nin üretimi aşamasındaki işlemler sırasında ve sonrasında açık havaya bırakılan konsolide örneklerin yüzeyinin okside olmasından kaynaklanıyor olabilir [122]. UMAPE konsolide örneklere PAA aşılanması sonucu yüzeydeki atom yüzdelerinin değiştiği XPS spektrumlarında (Şekil 7.18.b,c,d) net bir şekilde görülmektedir. 533.4 eV'da görülen O1s pikinin şiddetinin başlangıç monomer derişiminin arttırılması ile artması elde edilen örneklerde aşılanma yüzdesinin arttığını göstermektedir.



Şekil 7. 19. %5, %10 ve %20 başlangıç monomer derişiminde ışınlanarak elde edilen UMAPE-g-PAA konsolide örneklere ve işlem görmemiş UMAPE örneğe ait XPS spektrumları

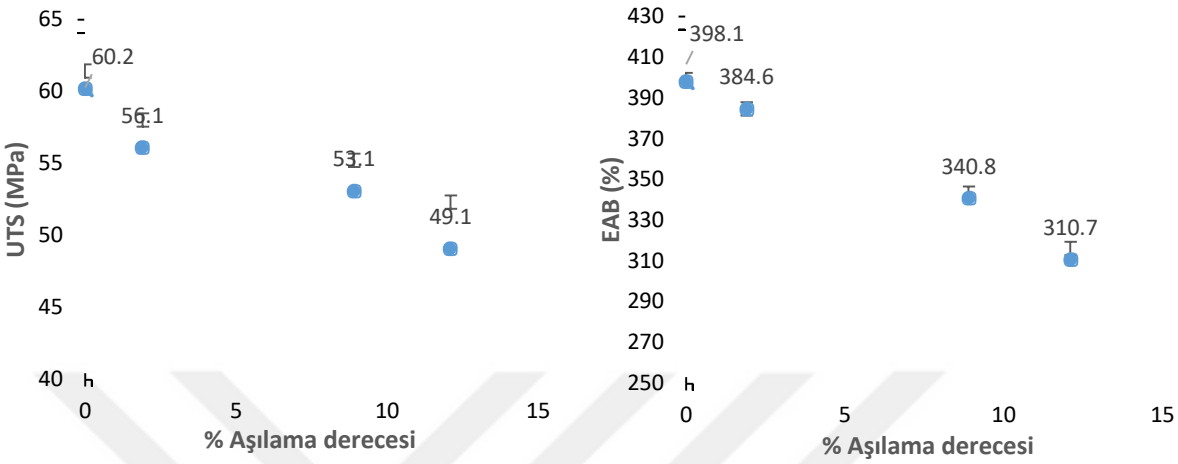
Şekil 7.19'da başlangıç monomer derişiminin artması ile temas açısı değerlerinin azaldığı görülmektedir. Beklendiği gibi hidrofobik özellikteki UMAPE örneklerin yüzeyine PAA zincirlerinin aşılanması sonucu yüzey hidrofilik özellik kazanmaktadır. %12.8 PAA aşılanmış toz örnekten hazırlanan konsolide örneğin (kütlece %100) temas açısı değeri (76^{o}), %12.1 PAA aşılanan konsolide örneğin temas açısı değeri (72^{o}) ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmüştür. Toz örneklerden hazırlanan konsolide örneklerin optik mikroskop görüntülerinden de görüldüğü gibi yüzeyinde pürüzlüklerin oluşmasından dolayı temas açısının daha yüksek olması beklenen bir durumdur.



Şekil 7. 20. Farklı %aşılama derecesine sahip UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin su ile oluşturduğu temas açısı değerleri

Konsolide örneklerin aşılanma öncesi ve sonrasında mekanik özelliklerinin nasıl değiştiği çekme testi ve IZOD darbe dayanımı testleri ile incelenmiştir. Şekil 7.20'de konsolide örneklere ait çekme testi sonucunda elde edilen UTS ve EAB değerlerinin başlangıç monomer derişimine bağlı olarak değişimi görülmektedir. Başlangıç monomer derişiminin artmasıyla diğer bir deyişle aşılanma yüzdesinin artmasıyla konsolide örneklerin UTS, EAB değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ancak mekanik özelliklerde meydana gelen bu azalmalar PAA aşılanmış toz örneklerin mekanik özelliklerinde meydana gelen azalmalara kıyasla oldukça azdır. Aşılanma sonrası konsolide örneklerin UTS ve EAB değerlerinde meydana gelen azalmanın yüzeye kaplanan UV başlatıcının (BP) UV ışınlama sırasında PAA'in aşılanmasını başlatmasının yanı sıra yüzeyde çapraz bağlanmaya da sebep olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. BP kaplı UMAPE konsolide örnekler çözelti içerisine akrilik asit monomeri eklemeden sadece su-aseton çözeltisi içinde ışınlanıp UMAPE örneklerin çekme testleri yapıldığında PAA aşılanmış konsolide örneklerde olduğu gibi UTS, EAB değerlerinin azaldığı görülmüştür. Çapraz bağlanma ile birlikte polimer zincirleri arasındaki etkileşimler artacağı için UTS değerinin artması beklenir. Ancak çapraz bağlanma sadece yüzeyde gerçekleştiği ve örneğin tamamında homojen bir çapraz bağlanma gerçekleşmediği için çekme sırasında çapraz bağlanmış kısımlar çekme kuvvetine direneceğinden çapraz bağlanmamış kısımlara daha fazla kuvvet biner ve bu kısımlar daha kolay kopar. Bunun sonucunda da UTS azalır. Oral ve arkadaşları tarafından peroksit (2,5-Di(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl-3-hexyne (P130)) kullanılarak UMAPE yüzeyinin çapraz

bağlandığı bir çalışmada da çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasıyla zincir hareketlerinin (mobility) azalmasından dolayı UTS ve EAB değelerinin azaldığı görülmüştür [15].



Şekil 7. 21. UMAPE-g-PAA örneklerin UTS ve EAB değerlerinin %aşılama derecesine bağlı olarak değişimi

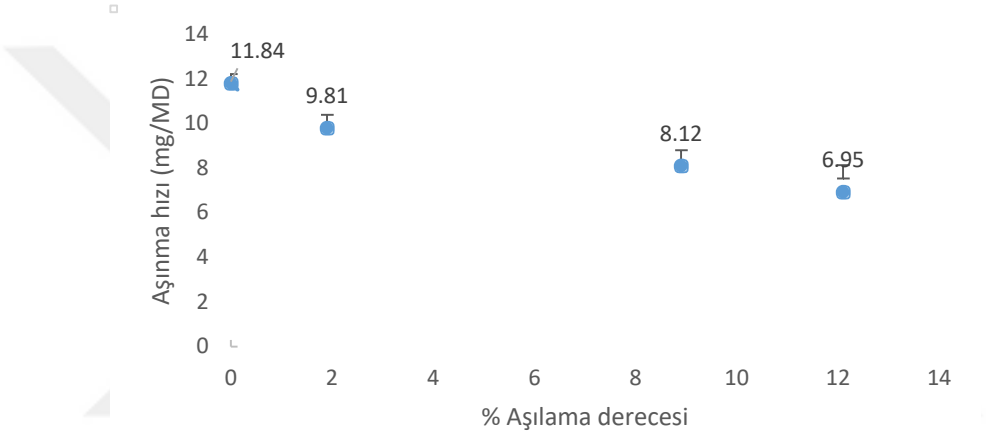
IZOD darbe testi sonuçları da çekme testi sonuçları ile uyum içindedir (Tablo 7.7). PAA aşılanan konsolide örneklerin darbe dayanımları aşılanma yüzdesinin artmasıyla ters orantılı olarak azalmaktadır.

Tablo 7. 7. IZOD darbe dayanımı testi sonuçları

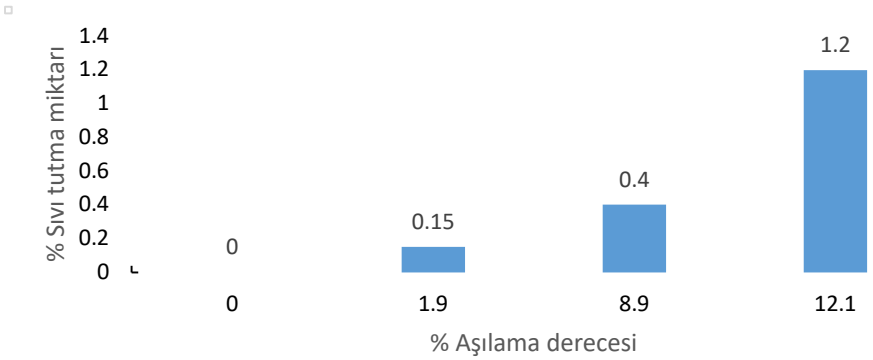
	IZOD (kJ/m^2)
İşlem görmemiş UMAPE	150.7 (±3.4)
UMAPE-g-PAA (%1.9)	147.1 (±1.2)
UMAPE-g-PAA (%8.9)	146.3 (±0.8)
UMAPE-g-PAA (%12.1)	144.9 (±2.1)

Şekil 7.21'de yüzeylerine farklı oranlarda PAA aşılanan konsolide örneklerin POD aşınma testi sonuçları görülmektedir. XPS, FT-IR ve gravimetrik olarak konsolide örneklerin ışınlanması sırasında çözeltiye eklenen monomer derişimi (%5, 10, 20) arttıkça aşılama oranının (%1.9, 8.9, 12.1) arttığı bulunmuştur. Aşınma testi sonuçlarında da aşılama yüzdesi arttıkça aşınma hızının azaldığı açıkça görülmektedir. Şekil 7.23'de ise 1 hafta boyunca sığır serumu içerisinde bekletilen

örneklerin absorpladıkları % sıvı miktarları görülmektedir. Örnekler tarafından absorplanan sıvı miktarı örneklere aşılanan PAA yüzdesi arttıkça artmaktadır. Kütlece %100 UMAPE-g-PAA toz örnekten hazırlanan konsolide örneklerde meydana gelen aşınmalar konsolide edilmiş örneklerin yüzeyine PAA aşılanarak elde edilen örneklerin yüzeyinde meydana gelen aşınmaya kıyasla daha azdır. PAA aşılanmış toz örneklerden hazırlanan konsolide örneklerin hem yüzeylerinde hem de yığında PAA aşılanmış örneklerin bulunması diğer bir deyişle aşılanmış hidrofilik polimer yoğunluğunun daha fazla olmasından dolayı yüzeyde daha fazla suyun tutulması ve buna bağlı olarak aşınmanın daha az olması beklenen bir durumdur.



Şekil 7. 22. UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin aşınma hızının %aşılama derecesine bağlı olarak değişimi

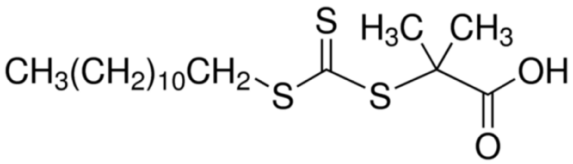


Şekil 7. 23. UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin absorpladıkları %sıvı miktarıın %aşılama derecesine bağlı olarak değişimi

7.1.3. RAFT Polimerizasyonu İle UMAPE Örneklere PAA Aşılama

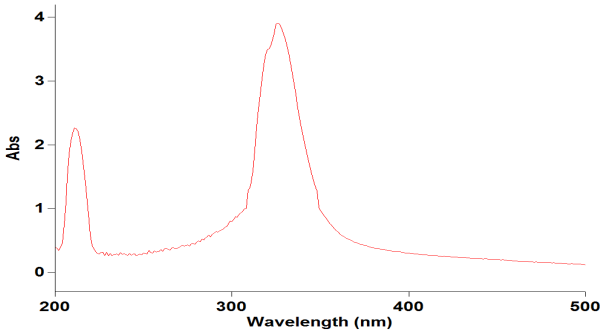
Son yıllarda polimerik malzemelerin yüzey özelliklerini kontrol etmek için uygulanan aşılama yöntemleri kontrollü radikal polimerizasyon ile gerçekleştirilmektedir [113]. Bu şekilde yüzeye aşılanan polimer zincirlerinin yapısının, fonksiyonalitesinin, molekül ağırlığının ve molekül ağırlığı dağılımının kontrol edilmesi amaçlanmaktadır. Bu yöntemler arasından tersinir katılma-ayrılma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT) oldukça ilgi çekmektedir. Kontrollü aşı kopolimerizasyonunu radyasyonla (gama ışınları, elektron demetleri, UV ışınları) başlatmak yüksek sıcaklıklara gerek olmadan aşı polimerlerin oda sıcaklığında yüzeye aşılanmasını sağlamaktadır. Bu çalışmada da UMAPE kalça protez malzemelerin yüzeyine PAA'in homojen dağılımda ve zincir uzunluğu kontrol edilerek aşılanabilmesi için ilk defa RAFT kontrollü polimerizasyonu UV ile yüzeyden başlatılan aşı polimerizasyon yöntemiyle yapılmıştır. Aşılama sonucunda elde edilen malzemelerin yüzeyinde sağlanan kayganlığın, kontrollü ve kontrolsüz radikal polimerizasyon ile yapılmasına bağlı olarak nasıl değiştiği ve UMAPE malzemelerin aşınma dirençlerine nasıl bir farklılık gösterdiği incelenmiştir.

RAFT ajanları UV ışınlarından etkilenmektedir [114]. Kullanılan RAFT ajanının absorsiyon yaptığı dalga boyu aralığında UV lamba kullanıldığında RAFT ajanlarının polimerizasyon sırasında fotolize uğraması sonucunda çözeltideki derişimleri azalmaktadır [114, 127]. Ancak tritiyokarbonat tipi RAFT ajanları ditiyoester tipi RAFT ajanlarına kıyasla UV ışınlama altında çok daha kararlı olduğu [128] ve akrilik asit monomerlerinin polimerizasyonu için de uygun olduğundan bu çalışmada RAFT ajanı olarak S-dodesil-S′-(α,α′-dimetil-α″-asetik asit) tritiyokarbonat, DDMAT (Şekil 7.24) kullanılmıştır. Şekil 7.25'de görülen UV spektrumunda DDMAT'nin 300-400nm aralığında yani kullandığımız UV lambanın dalga boyu aralığında (280-400) UV ışınlarını absorpladığı görülmektedir. Şekil 7.26'da ise DDMAT'nin UV absorpsiyonu ile fotolize uğraması sonucu % kütle kaybının zamana bağlı olarak nasıl değiştiği görülmektedir [127]. 1 saat ışınlamanın sonunda %2.6, 2 saatin sonunda %10.8 ve 3 saatin sonunda %16.9 kütlesinde azalma olmaktadır.

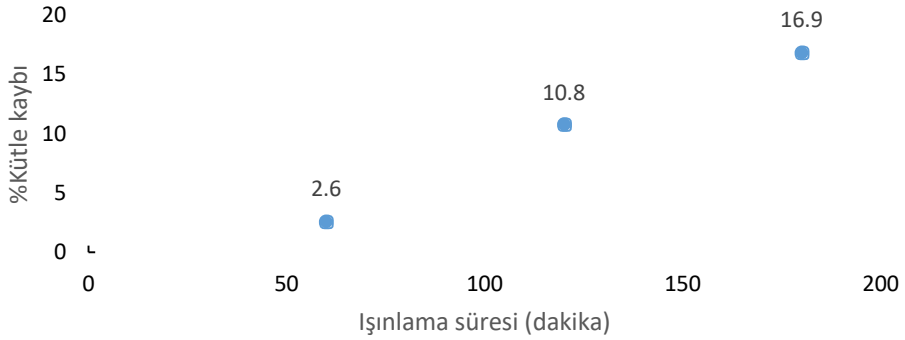


Z **R**

Şekil 7. 24. RAFT ajanının, S-dodesil-S′-(α,α′-dimetil-α″-asetik asit)tritiyokarbonat, DDMAT, kimyasal yapısı



Şekil 7. 25. Su-aseton çözeltisi içerisinde DDMAT'nin UV absorpsiyon spektrumu



Şekil 7. 26. Farklı ışınlama sürelerinde (60, 120, 180 dakika) UV lamba (280-400 nm) ile ışınlanan DDMAT'nin ile fotoliz sonucu derişiminin zamana bağlı olarak değişimi

Diğer bir taraftan RAFT polimerizasyonunun başarı ile gerçekleştirilebilmesi için reaksiyon koşullarının (RAFT ajanının çözünmesi, çözücü, monomer derişimi gibi) uygun olması oldukça önemlidir [105]. Bu nedenle aşılanma reaksiyonu için farklı

çözücüler (aseton, aseton-su, etanol) denenmiştir ve sonuçta farklı kriterlere göre, aşılanmanın en yüksek oranda olduğu, RAFT ajanın çözündüğü, BP'nin çözünmediği ve UMAPE toz örneklerin batırılabilmesi gibi, en uygun olan çözücü su-aseton karışımı olarak seçilmiştir.

7.1.3.1. RAFT Yöntemiyle Konsolide Örneklere PAA Aşılama

RAFT polimerizasyonun öne çıkan özelliği, [monomer]/[RAFT ajanı] oranı ve dönüşüm ayarlayarak istenilen molekül ağırlığında polimerlerin elde edilebilmesinin mümkün olmasıdır. Monomer/RAFT ajanı oranı arttıkça polimerin molekül ağırlığı da artmaktadır. Aşılanan polimerlerin molekül ağırlığının artması, aşılanan zincirlerin uzunluğunun ve aşılanma derecesinin de artması anlamına gelmektedir [105]. Bu nedenle RAFT yöntemi ile konsolide örneklerin yüzeylerine PAA aşılanması çalışmalarında ilk olarak %20 başlangıç monomer derişiminde, 60 ve 120 dakika ışınlama sürelerinde ve üç farklı başlangıç [AA]/[DDMAT] oranlarında (450, 600, 900) aşılamalar gerçekleştirilmiştir. Ancak yukarıda da bahsedildiği gibi DDMAT molekülleri UV ışınlama sonucu fotolize uğramakta ve çözeltideki derişimi azalmaktadır. Tablo 7.8'de 1 ve 2 saatlik UV ışınlama sonunda çözeltideki [AA]/[DDMAT] oranının ne kadar olduğu görülmektedir. Tablodan görüldüğü gibi ışınlama süresi arttıkça [AA]/[DDMAT] oranı artmaktadır. [AA]/[DDMAT] oranındaki artma DDMAT derişiminin azalmasından kaynaklanmaktadır. $M_{n,Teorik}$ değerleri hesaplanırken bu oranlar kullanılmıştır.

Tablo 7. 8. 60 ve 120 dakika UV ile ışınlama sonunda çözeltideki [AA]/[DDMAT] oranı

Çözeltiye eklenen [AA]/[DDMAT] oranı	60 dakika sonunda [AA]/[DDMAT] oranı	120 dakika sonunda [AA]/[DDMAT] oranı
450	462	504.5
600	616	672.6
900	924	1009

Geleneksel serbest radikal polimerizasyonu ile konsolide örneklere yapılan aşılamalarda en yüksek aşılama yüzdesi %20 başlangıç monomer derişiminde

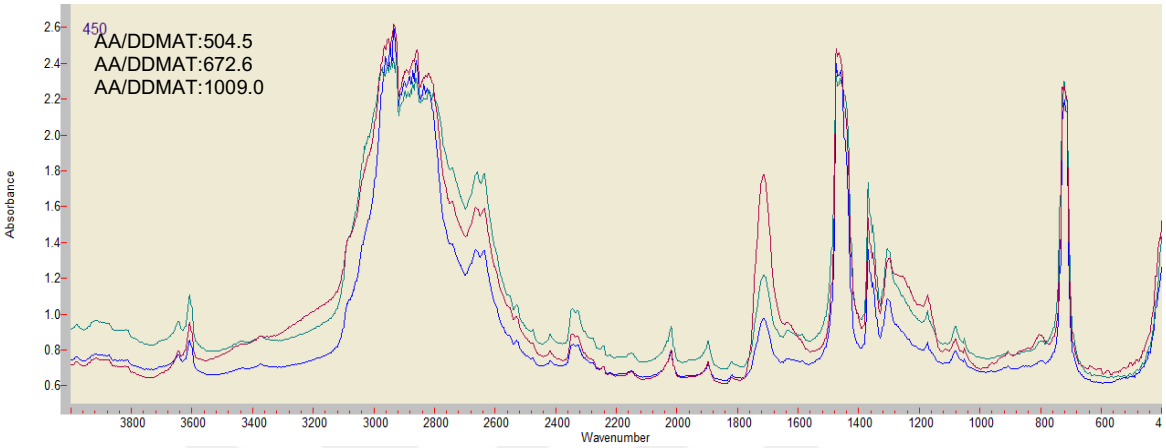
(%12.1 aşılama derecesi) elde edildiği için kontrollü radikal polimerizasyon yöntemi ile yapılan aşılamalarda da bu derişimle devam edilmiştir. Aşılama sonrası UMAPE konsolide örneklerin kütlelerinde meydana gelen değişimden gravimetrik olarak aşılama yüzdeleri hesaplanmıştır (Eşitlik 6.1.). Tablo 7.9'da monomer/RAFT ajanı oranı ve ışınlama süresiyle % aşılanma derecesinin nasıl değiştiği görülmektedir. Beklendiği gibi monomer/RAFT ajanı oranı arttıkça ve ışınlama süresi uzadıkça UMAPE örneklere aşılanan PAA'in % aşılama derecesi artmaktadır. RAFT polimerizasyonunda geleneksel polimerizasyona kıyasla daha uzun sürede yaklaşık olarak aynı aşılama yüzdesi elde edilmektedir. Bu durum RAFT polimerizasyonunun zincir transfer reaksiyonları nedeniyle daha yavaş ilerlemesinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle kontrollü ve kontrolsüz aşı polimerizasyonlarında elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin aşınma hızlarının kıyaslamaları, her iki yöntemde de yaklaşık olarak aynı aşılama derecesinin elde edildiği (RAFT polimerizasyonuyla yapılan aşılamalar için 120 dakika ışınlamalar) örnekler ile yapılmıştır.

Tablo 7. 9. 60 ve 120 dakika ışınlanan ve farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin gravimetrik olarak hesaplanan aşılama dereceleri

	Aşılama derecesi (%)
[AA]/[DDMAT]:462.0-60 dak	4.2 (±0.2)
[AA]/[DDMAT]:504.5-120 dak	9.4 (±0.1)
[AA]/[DDMAT]:616.0-60 dak	6.5 (±0.4)
[AA]/[DDMAT]:672.6-120 dak	12.6 (±0.2)
[AA]/[DDMAT]:924.0-60 dak	8.3 (±0.3)
[AA]/[DDMAT]:1009.0-120 dak	15.8 (±0.4)

RAFT yöntemi ile 120 dakika ve farklı [AA]/[DDMAT] oranları kullanılarak PAA aşılanmış UMAPE konsolide örneklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Şekil 7.27'de verilen spektrumlarda, UMAPE

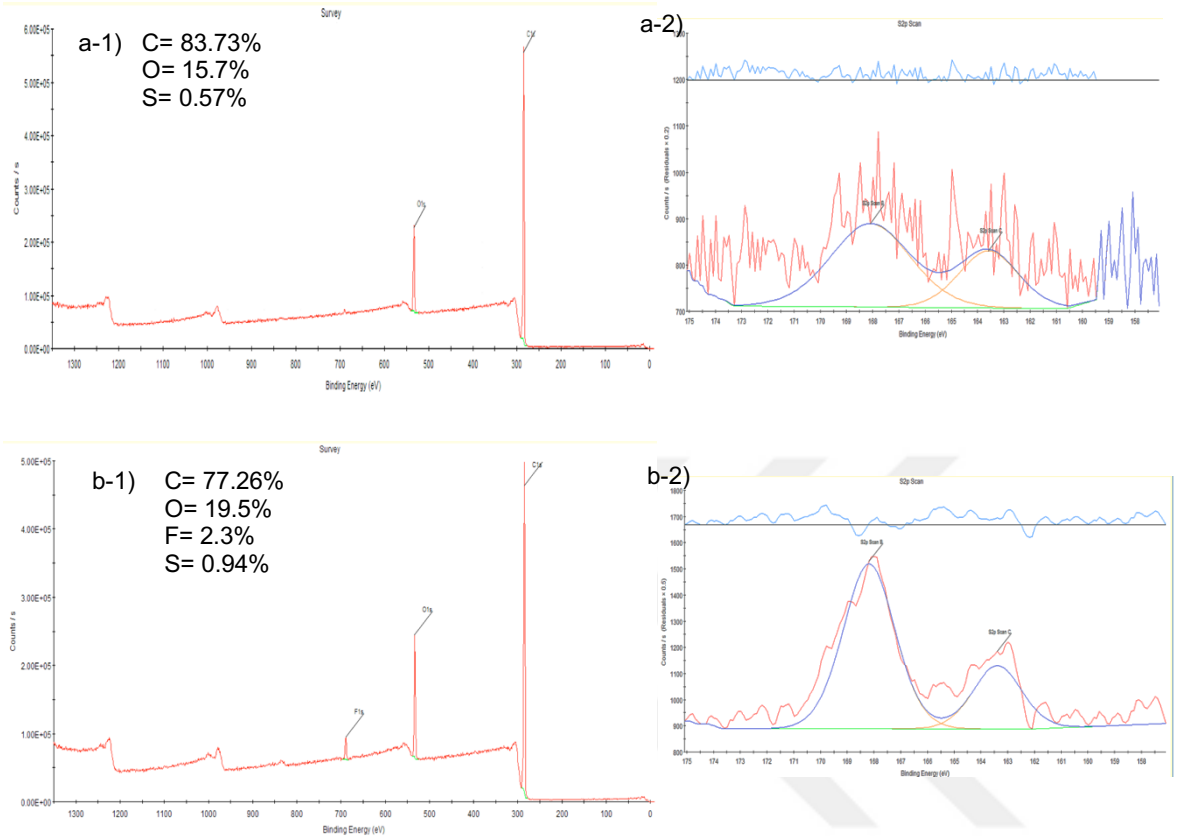
konsolide örneklerin modifikasyonu sonrasında 1720 cm^{-1} civarında oluşan yeni pik PAA'nın karboksilik asit gruplarının C=O gerilme bandına aittir ve konsolide örneklerin yüzeyine PAA'nın aşılandığını göstermektedir. [AA]/[DDMAT] oranı arttıkça bu pikin altında kalan alanın artması da [AA]/[DDMAT] oranına bağlı olarak UMAPE toz örneklere aşılanan PAA miktarının arttığını göstermektedir.



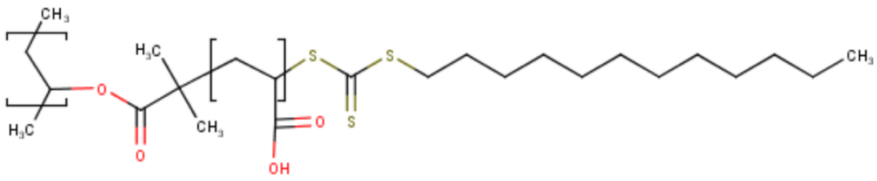
Şekil 7. 27.120 dakika ışınlanan ve farklı [AA]/[DDMAT]:504.5, 672.6, 1009.0 oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin FT-IR spektrumları

Şekil 7.28'de RAFT yöntemi ile 120 dakika ışınlanan ve farklı [AA]/[DDMAT]:672.6 ve 1009.0 oranlarında ışınlanarak hazırlanan UMAPE-g-PAA konsolide örneklere ait XPS spektrumları görülmektedir. PAA aşılanmış UMAPE konsolide örneklere ait XPS spektrumlarında 285.1 eV ve 533.0 eV'da görülen pikler sırasıyla C ve O atomlarının 1s elektronlarına ait piklerdir. [AA]/[DDMAT] oranlarının arttırılması ile birlikte O atomlarına ait 1s elektronlarının pikinin şiddetinin artması elde edilen örneklerde aşılanma yüzdesinin arttığını göstermektedir. 689.3 eV'da görülen ve F atomunun 1s elektronlarına ait pik ise konsolidasyon sonrasında örneklerin kalıba yapışmaması için sıkılan teflon sprayden kaynaklanmaktadır ve XPS örneklerinin konsolide edilen örneklerin yüzeyinden alınmasından dolayı gözlemlenmiştir. Ayrıca UMAPE-g-PAA örneklerin yüksek çözünürlüklü S2p spektrumlarında düşük şiddette 168.2eV ve 163.2 eV'da görülen pikler S atomlarına aittir [129, 130]. S2p spektrumları tipik olarak spin-yörünge bölünme etkilerinden dolayı $2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$ piklerinden oluşmaktadır [130]. S atomlarının bulunması aşılanmış PAA zincirlerinin uçlarında yer alan RAFT ajanlarından kaynaklanmaktadır (Şekil 7.29.). Zincir

uçlarında RAFT ajanlarının bulunması da aşı polimerizasyonunun RAFT yöntemi ile gerçekleştiğinin bir göstergesidir.



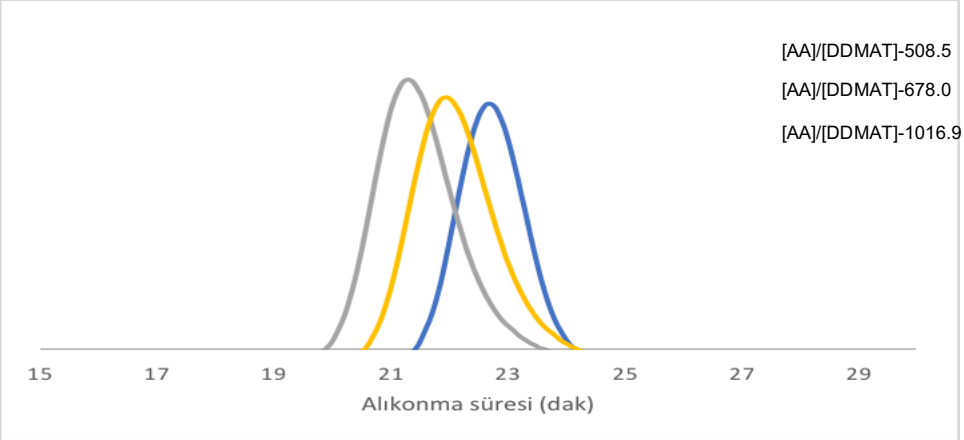
Şekil 7. 28. 120 dakika ışınlanan ve farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin a-1,2) ([AA]/[DDMAT]: 672.6 ve 1009.0 genel tarama spektrumları, sırasıyla b-1,2) yüksek çözünürlüklü S2p spektrumları



Şekil 7.29. UMAPE yüzeyine aşılanan PAA zincirlerine bağlı RAFT ajanın gösterilmesi

RAFT ajanı varlığında polimerik yüzeylere aşılanan polimer zincirlerin molekül ağırlığının, aşı polimerizasyonu sırasında oluşan ve çözelti içerisinde serbest halde bulunan homopolimerlerin molekül ağırlığı ile aynı olduğu rapor edilmiştir [131, 132]. Bu nedenle UMAPE yüzeye aşılanan PAA zincirlerin molekül ağırlığı ve molekül

ağırlığı dağılımı hakkında bilgi edinebilmek için DDMAT varlığında gerçekleştirilen aşı polimerizasyonu sırasında çözeltide oluşan PAA homopolimerlerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımları BAK ile analiz edilmiştir. Şekil 7.29'da farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında elde edilen homopolimelerin kromatogramları ve Tablo 7.9'da molekül ağırlığı ($M_{n,teorik}$, $M_{n,deneysel}$) ve molekül ağırlığı dağılımları (dispersite, Đ) görülmektedir. Kromatogramdan görüldüğü gibi, [AA]/[DDMAT] oranları arttıkça daha düşük alıkonma süresinde pikler elde edilmiştir. Bu durum beklendiği gibi [AA]/[DDMAT] oranı arttıkça, diğer bir deyişle RAFT ajanı (DDMAT) oranı azaldıkça, elde edilen polimerlerin molekül ağırlığının artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca elde edilen polimerlerin oldukça düşük dispersiteye sahip olduğu görülmektedir. Düşük dispersiteye (≤1.25) sahip polimerlerin elde edilmesi RAFT polimerizasyonuyla UMAPE yüzeylere aşılanan PAA molekül ağırlığı dağılımlarının kontrol edilebildiğini göstermiştir. Tablodan da görüldüğü gibi [AA]/[DDMAT] oranı arttıkça yani [DDMAT] miktarı azaldıkça dispersiteler de artmaktadır. Dispersite değerlerinin [DDMAT] oranı azaldıkça polimerizasyonun kontrolünün azalmasından dolayı artma eğilimi göstermesi beklenen bir durumdur [133].



Şekil 7. 29. Farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda 120 dakika ışınlanma sonucu çözeltide oluşan PAA homopolimerlerin BAK kromatogramları

RAFT polimerizasyonunda [monomer]/[RAFT ajanı] oranı ve dönüşüm kontrol edilerek istenilen molekül ağırlığında polimerlerin elde edilmesi mümkündür. Tablo 7.10'da Eşitlik 6.2 kullanılarak hesaplanan $M_{n,teorik}$ değerlerinin $M_{n,deneysel}$

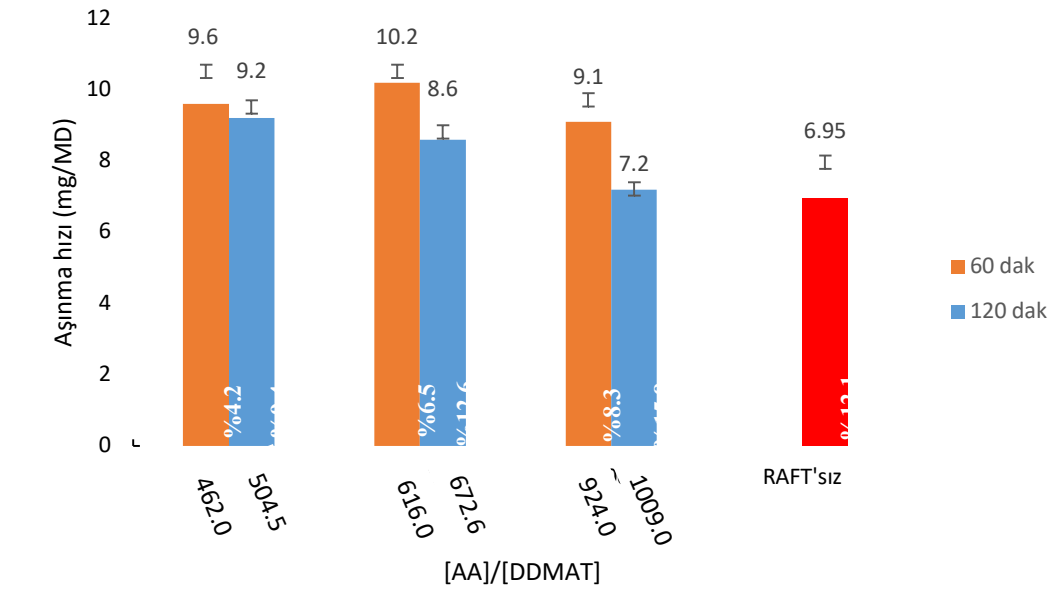
değerlerinden birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. $M_{n,teorik}$ ve $M_{n,deneysel}$ değerlerinin birbirine yakın olması aşı polimerizasyonun RAFT mekanizması ile gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 7. 10. Farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda 120 dakika ışınlanarak elde edilen PAA homopolimerlerin teorik, deneysel molekül ağırlıkları ve dispersitenin %dönüşüm ile değişimi

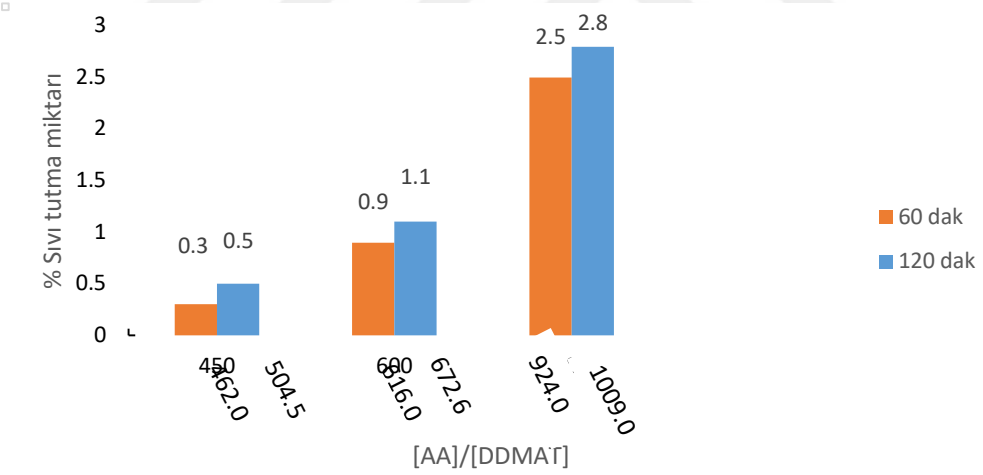
[AA]/[DDMAT]	%Dönüşüm	$M_{n,teorik}$	$M_{n,deneysel}$	Đ
504.5	38.8	14470	15300	1.20
672.6	43.0	21210	22310	1.24
1009.0	42.7	31410	32455	1.25

Şekil 7.30'da 60 ve 120 dakika ışınlama sürelerinde ve farklı [AA]/[DDMAT] oranında gerçekleştirilen ışınlamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin aşınma testi sonuçları görülmektedir. Monomer/RAFT ajanı oranı arttıkça ve ışınlama süresi uzadıkça UMAPE örneklerin aşınma hızları azalmaktadır. Ancak yaklaşık olarak aynı aşılama derecesine sahip kontrollü veya kontrolsüz aşı polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış olan UMAPE-g-PAA malzemelerin aşınma hızları bakımından pek bir farklılıkları yoktur. Bu durum yüzey kayganlığının aşılanmış zincirlerin eşit uzunlukta olmalarından ziyade aşılama derecesinden etkilendiğini göstermektedir.

Şekil 7.31'de ise 60 ve 120 dakika ışınlama sürelerinde ve farklı [AA]/[DDMAT] oranında gerçekleştirilen ışınlamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin 1 hafta boyunca sığır serumu içerisinde bekletildiğinde absorpladıkları % sıvı miktarları görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi örnekler tarafından absorplanan sıvı miktarı ışınlama süresi uzadıkça ve [AA]/[DDMAT] oranı arttıkça artmaktadır. Işınlama süresinin uzaması ve [AA]/[DDMAT] oranının artması ile örneklerin aşınma hızında meydana gelen azalma örneklerin absorpladıkları sıvı miktarının artması ve bunun sonucunda yüzeylerinin daha kaygan olması ile ilişkilidir.



Şekil 7. 30. 60 ve 120 dakika ışınlanan ve farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin aşınma testi sonuçları (Örneklere ait sütunların üzerine % aşılama değerleri yazılmıştır)



Şekil 7. 31. 60 ve 120 dakika ışınlanan ve farklı [AA]/[DDMAT] oranlarında gerçekleştirilen aşılamalar sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin absorpladıkları % sıvı miktarı

Tablo 7.11'de geleneksel ve kontrollü serbest radikal polimerizasyonuyla yaklaşık olarak aynı yüzdede PAA aşılanmış UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin farklı kayganlaştırıcılar (sığır serumu ve su) kullanılarak Co-Cr yüzeylere karşı hesaplanan kinetik (μ_k) (6.3) ve statik (μ_s) (Eşitlik 6.4) sürtünme katsayısı değerleri

görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi yaklaşık olarak aynı yüzdelerde PAA aşılanmış örneklerin aynı kayganlaştırıcı kullanıldığında hesaplanan sürtünme katsayısı değerleri birbirine oldukça yakındır. Her üç örnek için de kayganlaştırıcı olarak sığır serumu (pH=6.5-7.5) kullanıldığında hesaplanan sürtünme katsayısı değerleri su varlığında hesaplanan değerlerden daha yüksektir. Sığır serumu içerisinde malzemenin sürtünmesinin daha yüksek olmasının, sığır serumu içerisinde bulunan pozitif yüklere sahip iyon ve proteinlerin PAA zincirleri üzerinde bulunan COO- grupları ile etkileşmesinden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Sığır serumu içerisinde (pH=6.5-7.5) PAA zincirlerinin karboksilik asit grupları protanlanmamış halde (pK_a=4.2) bulunmaktadır.

Tablo 7. 11. İşlem görmemiş UMAPE ve UMAPE-g-PAA konsolide örneklerin farklı kayganlaştırıcılar içerisindeki kinetik (μk) ve statik (μs) sürtünme katsayısı değerleri

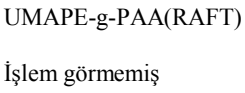
	Sığır serumu		Su	
	μ_k	μ_s	μ_k	μ_s
İşlem görmemiş UMAPE	0.198(±0.003)	0.397(±0.001)	0.195(±0.002)	0.394(±0.003)
UMAPE-g-PAA (%12.1*)-RAFT'sız	0.091(±0.003)	0.183(±0.006)	0.061(±0.005)	0.123(±0.005)
UMAPE-g-PAA (% 12.6*)-RAFT'lı	0.086(±0.001)	0.159(±0.001)	0.072(±0.003)	0.134(±0.003)
UMAPE-g-PAA (% 15.8*)-RAFT'lı	0.101(±0.007)	0.192(±0.001)	0.062(±0.006)	0.163(±0.006)

* Gravimetrik yöntemle hesaplanan aşılama yüzdeleri

7.1.3.2. RAFT Yöntemiyle Toz örneklere PAA Aşılama

Geleneksel (kontrolsüz) radikal polimerizasyonu ile yapılan aşılamalarda toz örnekler konsolide hale getirilirken mekanik özellikleri daha iyi olan örnekler elde etmek için farklı yüzdelerde (% 10, 25, 50) işlem görmemiş UMAPE toz örneklerle karıştırılarak konsolide edilmiştir. Tamamı PAA aşılanmış toz örneklerden hazırlanan konsolide örnekler mekanik özellikleri (UTS ve EAB değerleri) açısından en kötü olmasına rağmen en düşük aşınma hızının elde edildiği örneklerdir. Bu nedenle RAFT yöntemi ile yapılan aşılamalardan hazırlanan toz örnekler konsolide edilirken, işlem görmemiş UMAPE toz örneklerle karıştırılmadan, sadece yüzeyde

PAA aşılanmış toz örnek olacak şekilde hazırlanmıştır. Diğer bir taraftan konsolide edilen örneklerden testler için (IZOD, çekme, aşınma testi) standartlara uygun boyutlarda örnek hazırlanabilmesi için konsolidasyon sırasında oldukça fazla miktarda toz örneğe ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak RAFT ajanının çok pahalı olması sebebiyle RAFT yöntemi ile hazırlanan UMAPE-g-PAA toz örnekler konsolide edilirken 1 mm kalınlığında ve işlem görmemiş UMAPE örneklerin sadece yüzeyinde aşılanmış örnek olacak şekilde hazırlanmıştır (Şekil 7.32).



Şekil 7. 32. RAFT yöntemi ile hazırlanan UMAPE-g-PAA örneklerden hazırlanan konsolide örnekler (konsolidasyon şartları, 180^{o}C, 9.92 MPa)

RAFT yöntemi ile yapılan çalışmalarda UMAPE toz örneklere %10 başlangıç monomer derişiminde ve [AA]/[DDMAT]:900 oranında, farklı ışınlama sürelerinde (60, 120, 180 dak) aşılamalar gerçekleştirilmiştir. Tablo 7.12'de 60, 120, 180 dakikalık ışınlamaların sonunda çözeltideki [AA]/[DDMAT] oranının ne kadar olduğunu görülmektedir.

Tablo 7. 12. 60, 120, 180 dakika UV ile ışınlama sonunca çözeltideki [AA]/[DDMAT] oranı

Çözeltiye eklenen [AA]/[DDMAT] oranı	60 dak sonunda [AA]/[DDMAT] oranı	120 dak sonunda [AA]/[DDMAT] oranı	180 dak sonunda [AA]/[DDMAT] oranı
900	924	1009	1083

Geleneksel serbest radikal polimerizasyonu ile toz örneklere yapılan aşılamalarda optimum aşılama yüzdesi %10 başlangıç monomer derişiminde elde edildiği için kontrollü radikal polimerizasyon yöntemi ile yapılan aşılamalarda da bu derişimle devam edilmiştir. Yapılan aşılamalar sonucunda elde edilen aşılama oranları (Tablo

7.14) elementel analizle bulunmuştur. Tablodan da görüldüğü gibi aşılama yüzdesi ışınlama süresi ve [AA]/[DDMAT] oranı ile birlikte artmaktadır. 120 dakika ışınlama süresinde elde edilen aşılama yüzdesi (%13.7), geleneksel yöntemle toz örneklere yapılan aşılamalarda optimum ışınlama süresi olarak seçilen 60 dakika ışınlama sonucunda elde edilen örneklerin aşılanma yüzdesine (%12.8) yakın olmasından dolayı, RAFT yöntemi ile yapılan ışınlamalar için 120 dakika ışınlama optimum süre olarak belirlenmiştir.

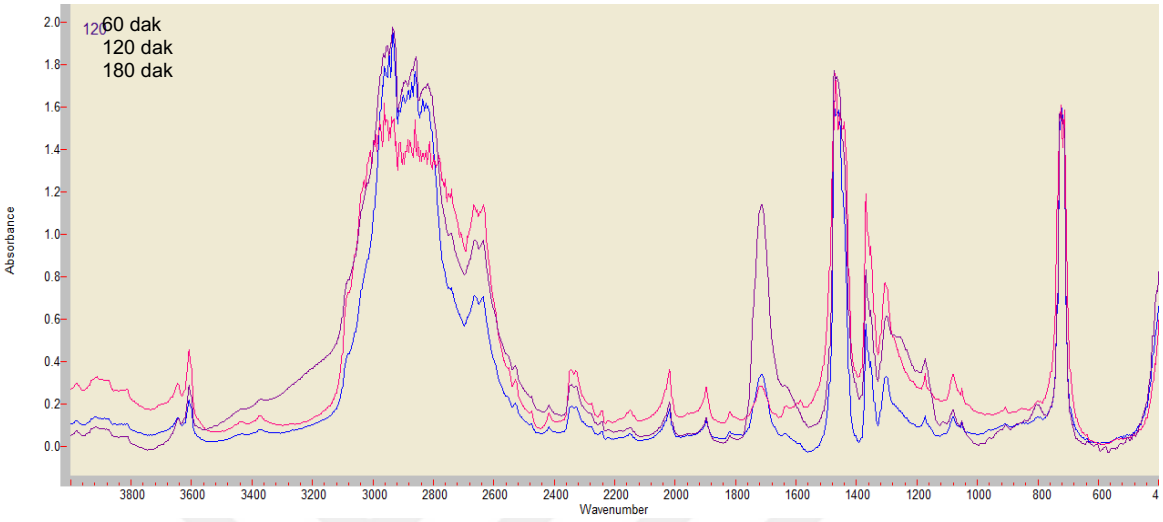
RAFT ajanı varlığında gerçekleştirilen polimerizasyonlarda aşılanan zincirlerin uçlarında RAFT ajanı grupları bulunur ve buna bağlı olarak elementel analizde S atomlarının gözlemlenmesi beklenebilir. Ancak S atomlarının bağıl olarak toplam bileşimde çok düşük miktarda olmasından dolayı elementel analiz ile görülememiştir. Bu durum örneklerdeki S atomu yüzdesinin elementel analiz yönteminin S atomunu tespit edebileceği limitten (% 1) çok daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca modifikasyon sonrasında PAA zincirlerinin ucunda RAFT ajanın bulunması tiyokarbonat gruplarından kaynaklı renklenme, koku ve in-vivo uygulamalarda yaşanabilecek problemlerden dolayı uzaklaştırılması gerekmektedir. Çalışma kapsamında RAFT ajanlarının uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalar yapılmamıştır.

Tablo 7. 13. Farklı ışınlama sürelerinde, farklı [AA]/[DDMAT] oranında, %10 başlangıç monomer derişiminde elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin elementel analiz sonuçları

Işınlama süresi	[AA]/[DDMAT] oranı	Karbon%	Hidrojen%	Oksijen%	Aşılanma %
60 dak	924.0	83.1	14.3	2.6	5.8
120 dak	1009.0	81.5	12.4	6.1	13.7
180 dak	1083.0	73.6	10.6	15.8	28.6

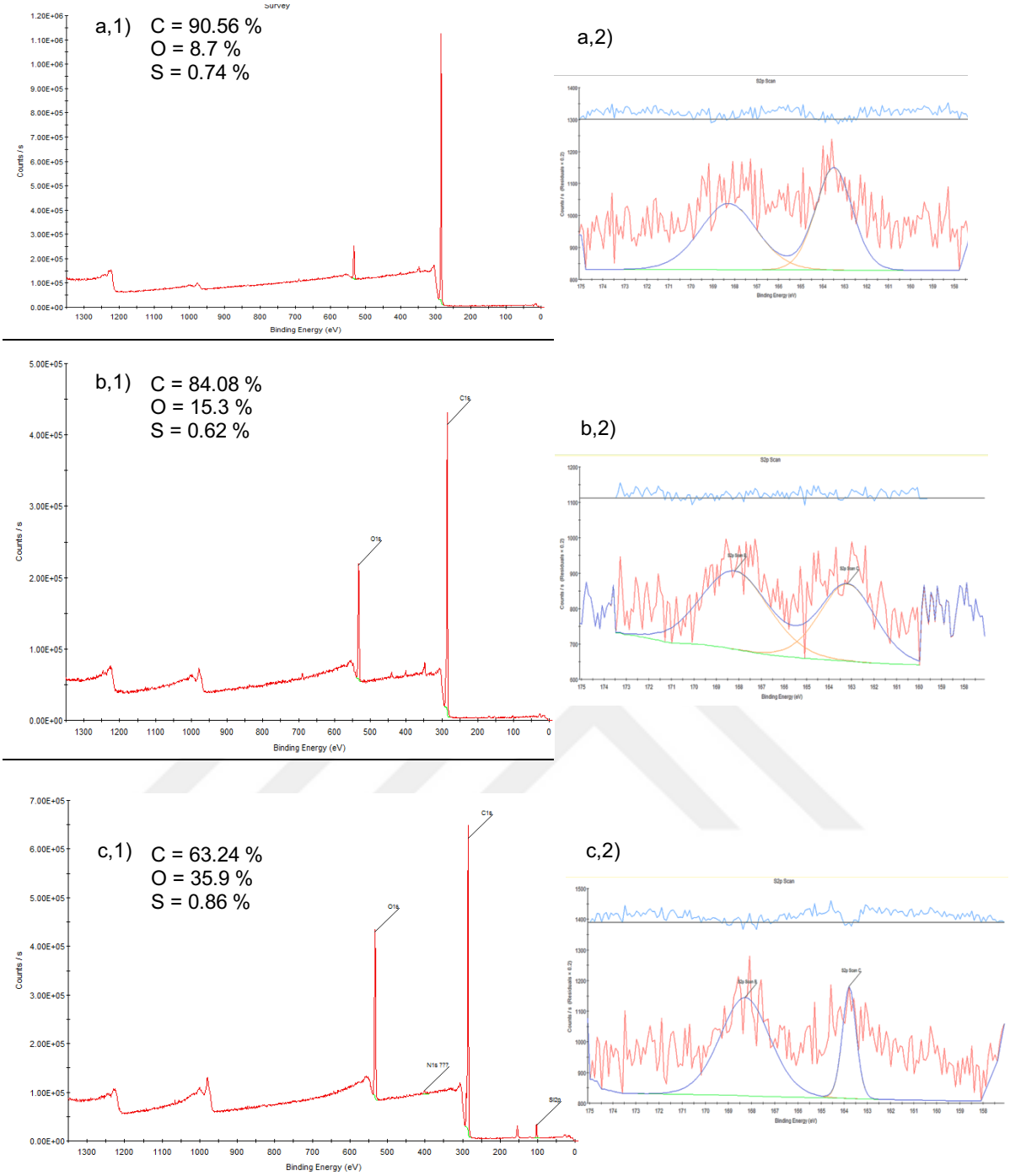
RAFT yöntemi ile farklı süreler ışınlanarak PAA aşılanmış UMAPE toz örneklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile yapılmıştır. Şekil 7.33'de verilen spektrumlarda, UMAPE toz örneklerin modifikasyonu sonrasında 1720 cm^{-1} civarında oluşan yeni pik PAA'nın karboksilik asit gruplarının C=O gerilme bandına

aittir ve UMAPE toz örneklerin yüzeyine PAA'nın aşılandığını ve ışınlama süresi uzadıkça bu pikin altında kalan alanın artması da ışınlama süresi ile UMAPE toz örneklere aşılanan PAA yüzdesinin de arttığını göstermektedir.



Şekil 7. 33. Farklı ışınlama sürelerinde, farklı [AA]/[DDMAT] oranında ve %10 başlangıç monomer derişiminde elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin FT-IR spektrumları

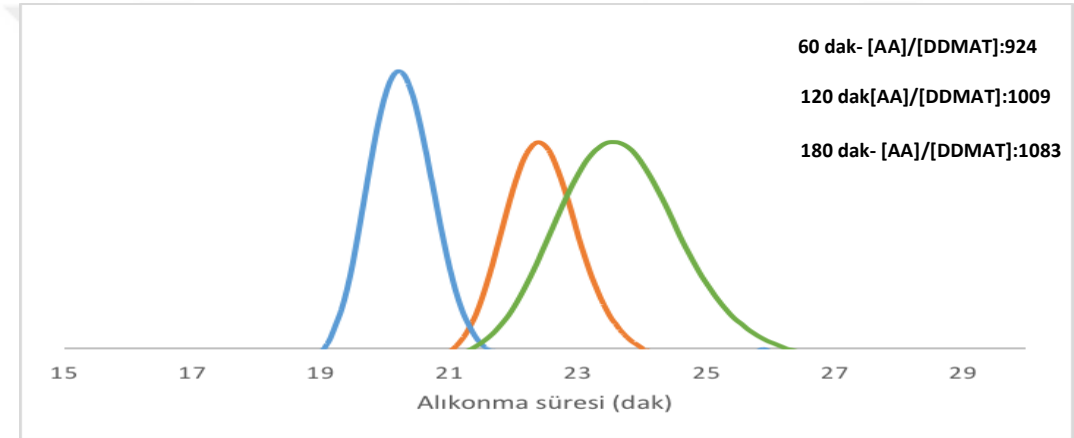
Şekil 7.34'de RAFT yöntemi ile farklı süreler ve farklı [AA]/[DDMAT] oranında ışınlanarak hazırlanan UMAPE-g-PAA toz örneklere ait XPS spektrumları görülmektedir. PAA aşılanmış UMAPE konsolide örneklere ait XPS spektrumlarında 285.6 eV ve 533.7 eV'da görülen pikler sırasıyla C ve O atomlarının 1s elektronlarına ait piklerdir. Işınlama süresinin arttırılması ile birlikte O1s ait piklerin şiddetinin artması elde edilen örneklerde aşılanma yüzdesinin arttığını göstermektedir. Diğer bir taraftan ışınlama süresinin artmasıyla [AA]/[DDMAT] oranının artması da aşılanma yüzdesinin artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca UMAPE-g-PAA örneklerin yüksek çözünürlüklü S2p spektrumlarında düşük şiddette 168.2eV ve 163.2 eV'da görülen pikler S atomlarına aittir [129, 130].



Şekil 7. 34. Farklı ışınlama sürelerinde, farklı [AA]/[DDMAT] oranında ve %10 başlangıç monomer derişiminde elde edilen UMAPE-g-PAA toz örneklerin a-1,b-1,c-1)60 dakika ve [AA]/[DDMAT]:924.0, 120 dakika ve [AA]/[DDMAT]:1009.0 , 180 dakika ve [AA]/[DDMAT]:1083.0 ışınlamaların genel tarama spektrumları ve a-2,b-2,c-2) yüksek çözünürlüklü S2p spektrumları

Şekil 7.35'de RAFT yöntemi ile farklı ışınlama sürelerinde ve farklı [AA]/[DDMAT] oranında gerçekleştirilen aşı polimerizasyonu sırasında çözeltide oluşan PAA

homopolimerlerin kromatogramları ve Tablo 7.15'de molekül ağırlığı ($M_{n,teorik}$, $M_{n,deneysel}$) ve molekül ağırlığı dağılımları (dispersite, $Đ=M_w/M_n$) görülmektedir. Kromatogramlardan görüldüğü gibi, ışınlama süresi uzadıkça ve [AA]/[DDMAT] oranı arttıkça daha düşük alıkonma süresinde pikler elde edilmiştir. Bu durum ışınlama süresi uzadıkça ve [AA]/[DDMAT] oranı arttıkça molekül ağırlığının arttığını göstermektedir. Ayrıca ışınlama süresi uzadıkça daha dar piklerin yani daha düşük dispersiteye sahip polimelerin elde edildiği de görülmektedir. Tablodan da görüldüğü gibi düşük dispersiteye sahip polimerlerin elde edilmesi RAFT polimerizasyonuyla UMAPE yüzeylere aşılanan PAA zincirlerinin uzunluklarının kontrol edilebildiğini göstermiştir.



Şekil 7. 35. Farklı ışınlama sürelerinde ve farklı [AA]/[DDMAT] oranında gerçekleştirilen aşı polimerizasyonu sırasında oluşan PAA homopolimerlerin BAK kromatogramları

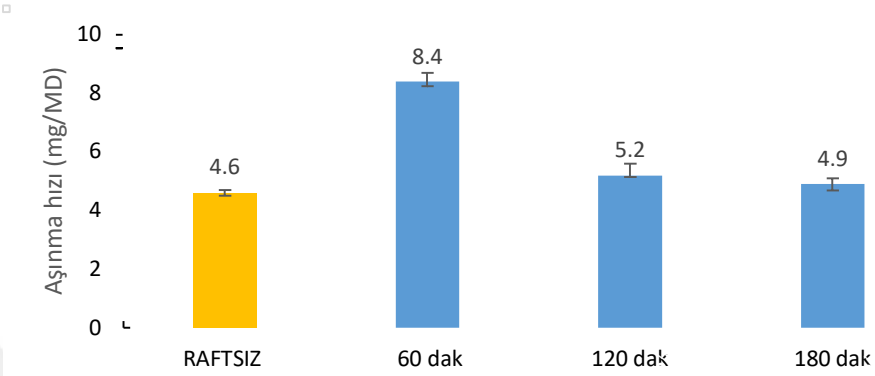
Tablo 7. 14. Farklı ışınlama sürelerinde ve farklı [AA]/[DDMAT] oranında gerçekleştirilen aşı polimerizasyonu sırasında oluşan PAA homopolimerlerin teorik, deneysel molekül ağırlıkları ve dispersitenin %dönüşüm ile değişimi

Süre	[AA]/[DDMAT] oranı	%Dönüşüm	$M_{n,teorik}$	$M_{n,deneysel}$	Đ
60	924.0	12.3	8550	11085	1.31
120	1009.0	28.0	20720	22890	1.22
180	1083.0	61.1	48050	43455	1.19

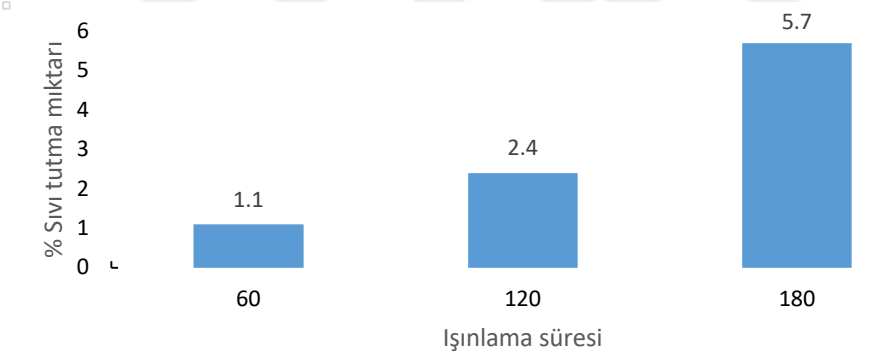
Şekil 7.37'de RAFT yöntemi ile farklı süreler ışınlanarak hazırlanan UMAPE-g-PAA toz örneklerden Şekil 7.26'da gösterildiği gibi hazırlanan konsolide örneklerin aşınma hızı sonuçları görülmektedir. Aşınma hızları, ışınlama süresi uzadıkça ve [AA]/[DDMAT] oranı arttıkça azalmaktadır. Bu beklenen bir sonuçtur çünkü UMAPE örnekler aşılanmaya maruz kaldığı sürece, UV ışığıyla uyarılan BP molekülleri film yüzeyinden hidrojen atomu koparark aşılamanın gerçekleşmesini sağlayan radikalik bölgelerin daha fazla oluşmasına ve bu sayede aşılanma yoğunluğunun artmasına veya aşılanan zincirlere zamanla daha fazla monomer takılması sonucu daha uzun zincirlerin oluşmasına neden olur. Her iki durumda da yüzeyde tutulan sıvı miktarı artacağı için yüzey daha kaygan olur. Şekil 7.38'de de farklı ışınlama sürelerinde (60, 120, 180 dak) ışınlanarak farklı aşılama yüzdesinde elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin 1 hafta boyunca sığır serumu içerisinde bekletildiğinde absorpladıkları % sıvı miktarları görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ışınlama süresi arttıkça örneklerin absorpladıkları % sıvı miktarı da artmaktadır. Diğer bir taraftan ışınlama süresindeki artış yüzeye aşılanan PAA zincirlerin uzunluğunun artması sonucu örneklerin absorpladığı sıvı miktarında kayda değer bir artışa sebep olmaktadır fakat POD testi sonuçlarında görüldüğü gibi ışınlama süresi 120 dakikadan 180 dakikaya çıktığında aşınma hızında pek bir fark gözlemlenmemiştir. Bu sonuç yüzeyde elde edilen kayganlığın belirli bir aşılama yüzdesinden sonra aşılama yüzdesine bağlı olarak değişmediğini göstermiştir.

Geleneksel ve kontrollü serbest radikal polimerizasyonuyla yaklaşık olarak aynı yüzdelerde PAA aşılanmış UMAPE-g-PAA örneklerin POD aşınma testi sonuçları kıyaslandığında aşınma hızlarının yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu görülmektedir. Kıyaslama yapılırken geleneksel (%100 UMAPE-g-PAA toz

örneklerden hazırlanan konsolide örnek-%12.8 aşılama oranı) ve kontrollü polimerizasyon (RAFT ile hazırlanan örneklerde ise 120 dakika ışınlanarak elde edilen toz örnekten hazırlanan konsolide örnek-%13.7) yöntemleri ile yaklaşık olarak aynı aşılama oranında elde edilmiş örnekler değerlendirilmiştir.



Şekil 7. 36. Farklı ışınlama sürelerinde (60, 120, 180 dak) ışınlanarak farklı aşılama yüzdesinde elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin aşınma testi sonuçları



Şekil 7. 37. Farklı ışınlama sürelerinde (60, 120, 180 dak) ışınlanarak farklı aşılama yüzdesine sahip UMAPE-g-PAA örneklerin aşınma testi sonuçları absorpladıkları % sıvı miktarı

Tablo 7.15'de geleneksel ve kontrollü serbest radikal polimerizasyonuyla yaklaşık olarak aynı oranlarda, %12.8 ve %13.7 sırasıyla, PAA aşılanmış UMAPE-g-PAA toz örneklerden hazırlanmış konsolide örneklerin farklı kayganlaştırıcılar (sığır serumu ve su) kullanılarak Co-Cr yüzeylere karşı hesaplanan kinetik (μ_k) (Eşitlik 6.3) ve statik (μ_s) (Eşitlik 6.4) sürtünme katsayısı değerleri görülmektedir. Konsolide örneklerde olduğu gibi aynı yüzdelerde PAA aşılanmış örneklerin aynı

kayganlaştırıcı kullanıldığında hesaplanan sürtünme katsayısı değerleri birbirine oldukça yakın ve işlem görmemiş UMAPE örneğin sürtünme katsayısı değerlerinden daha düşüktür. Her iki örnek için de kayganlaştırıcı olarak sığır serumu kullanıldığında hesaplanan sürtünme katsayısı değerleri su varlığında hesaplanan değerlerden daha yüksektir. Sığır serumu içerisinde bulanan iyonların aşılanan PAA zincirleri ile etkileşimi sürtünmeyi artmakta ve sürtünme değerleri artmaktadır.
Sonuç olarak yaklaşık olarak aynı aşılama yüzdesine sahip UMAPE implant malzemeler için aşılanan zincirlerin uzunlukları RAFT yöntemi ile kontrol edildiğinde UMAPE implant malzemelere kazandırılan yüzey kayganlığı bakımından pek bir farklılık gözlemlenmemiştir Aşınma hızlarında ve sürtünme katsayılarında pek bir değişim meydana gelmemesi de bu durum ile örtüşmektedir.

Tablo 7. 15. UMAPE-g-PAA toz örneklerden hazırlanmış konsolide örneklerin farklı kayganlaştırıcılar içerisindeki kinetik (μ_k) ve statik (μ_s) sürtünme katsayısı değerleri

	Sığır serumu		Su	
	μ_k	μ_s	μ_k	μ_s
İşlem görmemiş UMAPE	0.198(±0.003)	0.397(±0.001)	0.195(±0.002)	0.394(±0.003)
UMAPE-g-PAA (%12.8*)-RAFT'sız*	0.082(±0.001)	0.173(±0.009)	0.058(±0.006)	0.138(±0.006)
UMAPE-g-PAA (%13.7*)-RAFT'lı*	0.087(±0.003)	0.169(±0.012)	0.054(±0.004)	0.142(±0.01)

* Elementel analizle hesaplanan aşılama yüzdeleri

RAFT yöntemi ile farklı süreler ışınlanarak hazırlanan UMAPE-g-PAA örneklerin darbe dayanımları IZOD darbe testi ile ölçülmüştür (Tablo 7.16). Tablodan da görüldüğü gibi RAFT yöntemi ile PAA aşılanan örneklerin IZOD darbe dayanımları yaklaşık olarak İşlem görmemiş UMAPE malzemeler kadardır. RAFT ile hazırlanan toz örnekler konsolide edilirken işlem görmemiş UMAPE malzemelerin üstüne sadece 1 mm kalınlığında olacak şekilde hazırlanması mekanik özellikleri daha iyi malzemelerin elde edilmesini sağlamıştır.

Tablo 7. 16. Farklı ışınlama sürelerinde %10 başlangıç monomer derişiminde elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin IZOD darbe testi sonuçları

	IZOD (kj/m^2)
İşlem görmemiş UMAPE	150.7 (±3.4)
UMAPE-g-PAA-% 5.8*-60 dak	152.3 (±4.5)
UMAPE-g-PAA-% 13.7*-120 dak	148.4 (±2.3)
UMAPE-g-PAA-% 28.6*-180 dak	145.9 (±1.7)

* Elementel analizle hesaplanan aşılama yüzdeleri

8. TEZ ÇALIŞMASINA EK OLARAK YAPILAN ÇALIŞMALAR

8.1. UMAPE'nin UV İle Çapraz Bağlanması

UMAPE implant malzemelerin gama ışınları ve e-demetleri kullanılarak çapraz bağlanması, yüksek enerjili ışınların malzemeye giriciliğinin çok olmasından dolayı, yüzeyin aşınmasını azaltmasının yanı sıra yığının da mekanik (kopmadaki uzama, tokluk (toughness), süneklik (ductility) ve yorulma direnci) özelliklerinin azalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle çapraz bağlanmadan kaynaklı mekanik özelliklerinde meydana gelen azalmayı en aza indirmek için literatürde yer alan bazı çalışmalarda, çapraz bağlanmanın malzemenin sadece yüzey ile sınırlandırması ve bu sayede aşınma direnci yüksek bir yüzey ve malzeme tamamıyla çapraz bağlanmadığı için de mekanik dayanımı yüksek bir yığın elde edilmesi amaçlanmaktadır [15, 17]. Muratoğlu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 26 mm çapa sahip UMAPE asetabular ara yüzeyler eriyik halde (140^{o}C'de) düşük enerjili elektronlar (2 MeV e-demeti) ile ışınlanarak örneğin yüzeyinden başlayıp iç kısmına doğru azalacak şekilde (dereceli (gradient) olarak) çapraz bağlanması sağlanmıştır. Düşük enerjili elektronların UMAPE içerisine giriciliğinin az olması (~1cm) sayesinde UMAPE malzemenin yığın halinde çapraz bağlanması engellenerek daha iyi mekanik özelliklere sahip UMAPE malzemenin elde edilmesi amaçlanmıştır [134]. UV ışınlarının ise düşük enerjili elektronlara kıyasla UMAPE içerisine giriciliğinin daha da az olması (~0.5 mm) UMAPE malzemelerin çapraz bağlanmasının daha az kalınlıkta bir yüzey ile sınırlandırılabilmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca yöntemin hızlı, basit ve maliyetinin düşük olması da UV ile çapraz bağlanma yönteminin klinikte kullanılan malzemeler için uygulanabilir olması açısından avantaj olmaktadır. Bu nedenle tez çalışması kapsamına ek olarak yine UMAPE'nin aşınma direncinin arttırılmasını sağlayacak ve yüksek enerjili radyasyonla çapraz bağlanmasına alternatif olarak daha basit, ekonomik ve daha az degradasyona neden olacak bir yöntem olan UV ile çapraz bağlama yöntemi geliştirilmiş ve ışınlama için uygun koşullar belirlenmiştir.

8.1.1. Uygun UV Başlatıcı, UV Lambası ve Işınlama Ortamının Belirlenmesi

Fotopolimerizasyon sistemlerinde başlatıcı olarak foto-başlatıcılara (UV başlatıcı) ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla 1.tip ve 2.tip UV başlatıcılar kullanılabilir. Bu çalışmada da UMAPE'nin çapraz bağlanması için 3 farklı 2. tip UV başlatıcı

(Benzofenon (BP), 4-hidroksibenzofenon (4-HBP), Michler keton (MK)) denenmiş ve benzofenon türevi olan 4-hidroksibenzofenon (4-HBP) ile en yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu elde edilmiştir (Tablo 8.1.).

Tablo 8.1'de, BP kullanılarak çapraz bağlanan UMAPE örneklerin çapraz bağlanma yoğunluğunun çok düşük olduğu ve aşınma hızının da oldu oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum BP'nin düşük erime noktası ve yüksek buhar basıncından dolayı konsolidasyonun yapıldığı sıcaklıkta (180^{O}C) buharlaşarak örnek içerisindeki derişiminin çok azalmasından kaynaklamaktadır.

Tablo 8. 1. 3 farklı UV başlatıcı kullanılarak 1 saat ışınlanma sonucunda çapraz bağlanan UMAPE-UV başlatıcı örneklerin çapraz bağlanma yoğunlukları ve aşınma hızları

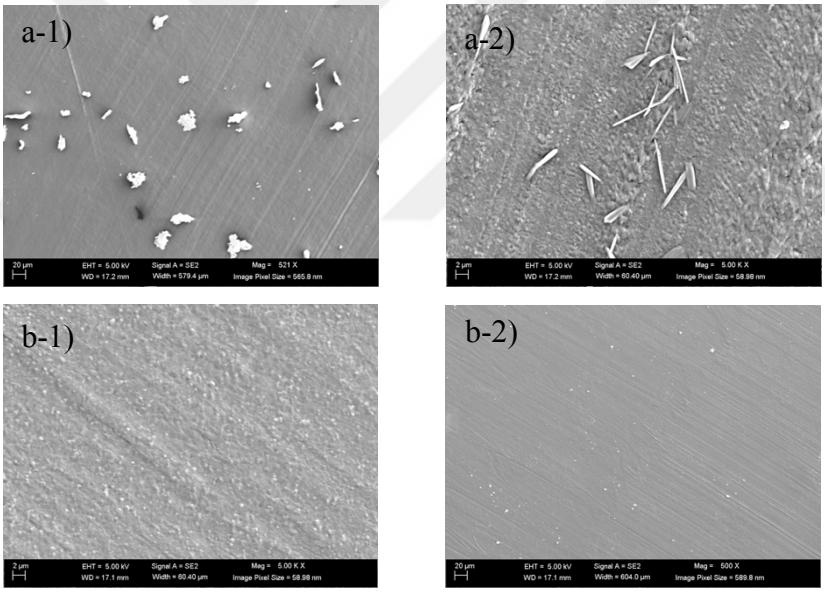
Foto-başlatıcı	Çapraz Bağ Yoğunluğu*(mol/m^3)	Aşınma hızı (mg/MD)
UMAPE-4-HBP	307 (±)	0.95 (±0.08)
UMAPE-BP	65 (±3.4)	10.84 (±2.95)
UMAPE-MK	89 (±1.1)	10.27 (±6.41)

*UMAPE-UV başlatıcı (%1),1 saat UV ışınlama, UV lambasının şiddeti 370 mW/cm^2

Çapraz bağlanma yoğunlukları mikrotom ile kesilerek hazırlanan ince filmler (200 um filmler, n = 3) kullanılarak hesaplanmıştır. Örnekler mikrotom ile kesildikten sonra UV ile çapraz bağlanmıştır. Daha sonra, ışınlanmış örnekler yağ banyosu içerisinde 130°C'de önceden ısıtılmış ksilen içerisine yerleştirilmiş ve 2 saat boyunca şişmeye bırakılmıştır. Gravimetrik olarak şişme oranının hesaplanabilmesi için film örnekler ksilen içerisine daldırmadan önce tartılmış ve sonrasında ksilen içerisinde 2 saat boyunca şişirildikten sonra kapalı şişelerin içerisinde tartılmışır. Gravimetrik şişme oranı hacimsel şişme oranına, kuru polimerin yoğunluğu (0.94 g/cm^3) ve 130°C'de ksilenin yoğunluğu (0.75 g/cm^3) kullanılarak dönüştürülmüştür. Örneklerin çapraz bağ yoğunluğu aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır [135]:

$$d_x = \frac{\ln(1-q_{eq}^{-1})+q_{eq}^{-1}+Xq_{eq}^{-2}}{V_1(q_{eq}^{-1/3}-q_{eq}^{-2})}$$ Eşitlik 8.1

Eşitlik 8.1'de V1 (136 cm^3/mol) çözücünün 130°C'deki molar hacmi ve X ($X=0.33+(0.55/q_{eq})$) 130°C'deki polimer çözücü etkileşim parametresidir [135].
UMAPE ve UV başlatıcı (4-HBP) içeren karışımlar katı halde ve çözelti içinde karıştırılarak hazırlanmıştır. Çözücü içerisinde hazırlanan karışımlar, 4-HBP etanol içerisinde çözünüp sonrasında katı haldeki UMAPE eklendikten sonra oda sıcaklığında çeker ocak içerisinde 2 gün boyunca karıştırılarak çözücünün uzaklaştırılması ile hazırlanmıştır. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra karışım 1 gün boyunca oda sıcaklığında vakum altında etüvde bekletilmiştir. Katı halde karıştırılan karışımlar ise toz haldeki UMAPE ve 4-HBP'nin 49 rpm hızında 1.5 saat turbulator içerisinde karıştırılmasıyla hazırlanmıştır. Şekil 8.1'de görülen SEM görüntülerinde karışımlar çözelti içerisinde karıştırıldığında, 4-HBP'nin UMAPE içerisinde dağılmadan topaklanmış bir şekilde kaldığını ve katı halde karıştırıldığında ise daha homojen olarak dağıldığı ve topaklanmaların olmadığı görülmektedir.



Şekil 8. 1. a-1,2) Çözelti halinde ve b-1,2) katı halde karıştırılan UMAPE-4-HBP örneklerin konsolidasyondan sonraki SEM görüntüleri

Ayrıca farklı yüzdelerde ve farklı şekillerde karıştırılarak hazırlanan UMAPE-4-HBP konsolide örneklerin çekme testleri yapılmış ve en iyi mekanik özelliklerin elde edildiği yöntem, uygun karıştırma yöntemi olarak belirlenmiştir. Tablo 8.2'de katı halde karıştırılan UMAPE-4-HBP örneklerin mekanik özelliklerinin çözelti içerisinde karıştırılan UMAPE-4-HBP örneklere kıyasla çok daha iyi olduğu görülmektedir.

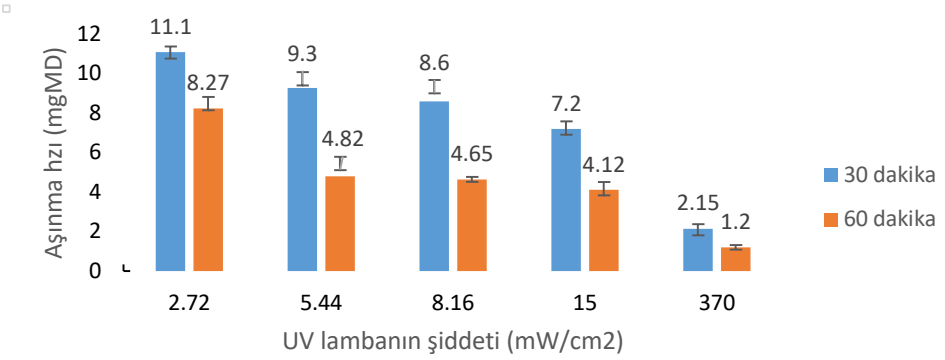
Ayrıca UV başlatıcının karışımdaki yüzdesi arttığında UMAPE'nin mekanik özelliklerinin azaldığı görülmektedir. Sonuç olarak daha iyi mekanik özelliklere sahip olması sebebiyle katı halde karıştırılan UMAPE ve 4-HBP malzemelerle çalışmıştır.

Tablo 8. 2. Işınlanmadan önce farklı yüzdelerde 4-HBP ile karışıtırılan UMAPE örneklerin çekme-uzama testi* sonuçları

		UTS(MPa)	EAB (%)	YS
Çözelti içinde örnekler	**UMAPE**	59.04 (±2.2)	390.1 (±14.2)	22.4 (±0.2)
	UMAPE-4HBP (0.5%)	46.3 (±10.9)	353.8 (±37.6)	21.7 (±0.5)
	UMAPE-4HBP (1.0%)	44.8 (±2.8)	334.9 (±5.2)	22.4 (±0.3)
	UMAPE-4HBP (2.0%)	35.0 (±2.1)	309.4 (±10.2)	21.6 (±0.2)
Kat-katı halde örnekler	**UMAPE-4HBP (0.5%)**	57.2 (±5.2)	380.2 (±16.2)	22.2 (±1.0)
	UMAPE--4HBP (1.0%)	54.1 (±8.9)	374.2 (±40.8)	22.4 (±1.1)
	UMAPE-4HBP (2.0%)	48.2 (±3.8)	356.0 (±6.5)	22.7 (±2.3)

*Çapraz bağlanan UMAPE örneklerin çekme testleri 3.2 mm kalınlığında ve ASTM D638 standartlarına göre köpek kemiği şeklinde kesilmiş örneklerle yapılmıştır. Tek eksenli çekme testi, 10 mm/dak hızında MTS makinesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

UV ile başlatılan foto-reaksiyonlarda kullanılan UV lambanın dalga boyu ve şiddeti oldukça önemlidir. Foto-başlatıcının aktif hale gelmesi için foto-başlatıcının absorpsiyon yaptığı dalga boyu aralığında emisyon yapan bir UV lambası seçilmelidir. Benzofenon türevi olan 4-HBP, 260-340 nm arasında çok kuvvetli absorpsiyon yapmaktadır. Bu nedenle 280-400 nm arasında emisyon yapan ve farklı şiddetlerde ışıma yapan iki ayrı tipte UV lambası kullanılmıştır. UV lambanın şiddeti ise çapraz bağlanma yoğunluğu ve UV ışınlarının örnek içerisine giriciliği ve buna bağlı olarak çapraz bağlanma derinliği üzerinde etkilidir. Bu nedenle iki farklı UV lambası ile farklı şiddetlerde (2.72, 5.44, 8.16, 15 ve 370 mW/cm^2) ışınlamalar yapılarak aşınma hızı üzerindeki etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlara göre düşük şiddetlerde ışıma yapan UV lamba ile yapılan ışınlamalarda düşük aşınma hızına sahip örnekler elde edilemediği için 370 mW/cm^2 şiddetinde ışıma yapan UV lamba kullanılmıştır (Şekil 8.2).



Şekil 8. 2. 30 ve 60 dakika ışınlanan UMAPE-4HBP (%1) örneklerinin aşınma hızının UV lambanın şiddeti ile değişimi

370 mW/cm^2 şiddetindeki UV lamba kullanılarak yapılan ışınlamalar farklı ortamlarda (su ve açık havada) yapılarak ışınlama ortamına bağlı olarak aşınma hızlarında meydana gelen değişimler incelenmiştir (Tablo 8.3). Açık havada yapılan ışınlamalarda daha kısa sürede düşük aşınma hızına sahip örnekler elde edilebilmesi yöntemin hızlılığı ve kolaylığı açısından avantaj sağladığı için ışınlamalar bu şekilde yapılmıştır.

Tablo 8. 3. Farklı ortamlarda ışınlanan UMAPE-4HBP(%0.5) örneklerinin aşınma hızları

	Aşınma hızı (mg/MD)
UMAPE-4HBP(%0.5)-30 dak, RT, su içinde*	8.7 (±1.53)
UMAPE-4HBP(%0.5)-2h, RT, su içinde	2.30 (±0.42)
UMAPE-4HBP(%0.5)-2h, 60^{O}C-su içinde	0.72 (±0.11)
UMAPE-4HBP(%0.5)-30 dak, RT-açık havada*2	0.77 (±0.25)

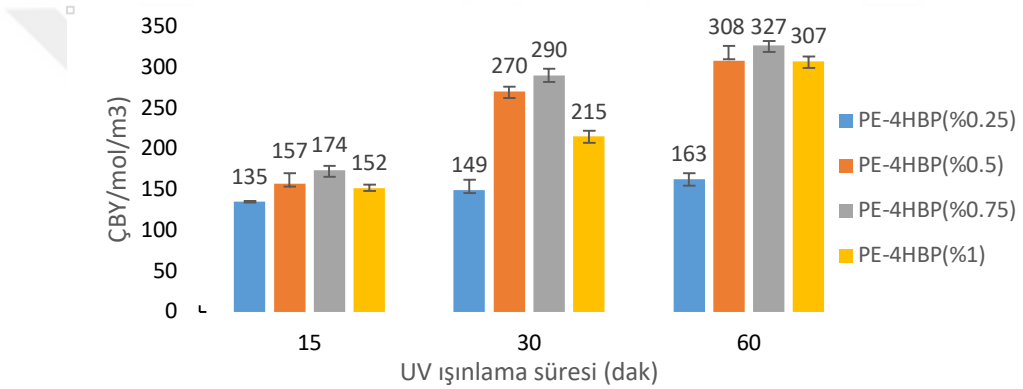
*Su içerisinde ışınlanan örnekler ışınlama süresince karıştırılmıştır.

*Açık havada ışınlanan örnekler ışınlama süresince bir tutacak içerisinde sabit tutulmuştur.

8.1.2. UV Başlatıcı Derişiminin, Işınlama Süresinin ve E Vitamininin Etkisinin Incelenmesi

UV ile başlatılan reaksiyonlarda diğer önemli parametreler UV başlatıcı derişimi ve ışınlama süresidir. İlk olarak UV başlatıcı derişimi ve ışınlama süresinin çapraz bağlanma yoğunluğu (ÇBY) üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 8.3'de farklı ışınlama sürelerinde (15, 30, 60 dak) ve farklı UV başlatıcı (4-HBP) derişimlerinde (%0.25,

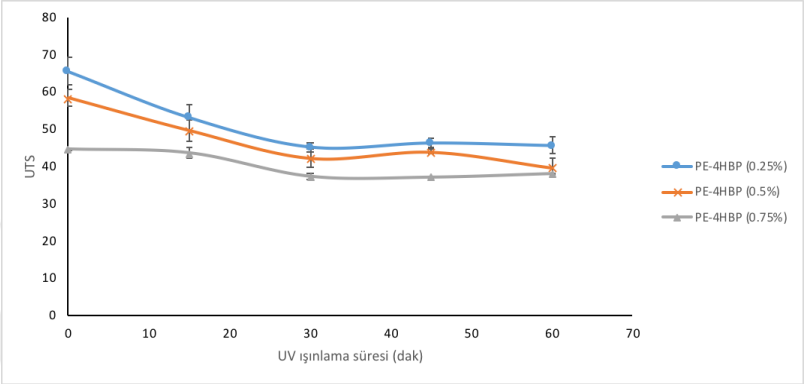
0.5, 0.75, 1.0 kütlece) ışınlanarak çapraz bağlanan UMAPE-4-HBP örneklerin çapraz bağlanma yoğunluklarındaki değişim gösterilmiştir. Derişimden bağımsız olarak ışınlama süresi uzadıkça çapraz bağlanma yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Işınlama süresinden bağımsız olarak ise UV başlatıcı derişimi %0.25'den %0.75'e kadar arttırıldığında çapraz bağlanma yoğunluğu artmış ancak derişim %1'e çıkarıldığında çapraz bağlanma yoğunluğu azalmıştır. Derişim %1'e çıkarıldığında meydana gelen azalmanın, UV başlatıcı derişiminin artması ile çapraz bağlanma reaksiyonlarının yanı sıra gerçekleşen, UV başlatıcının zincir üzerine aşılanması gibi, bazı yan reaksiyonlar ile zincir üzerindeki radikal derişiminin azalmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



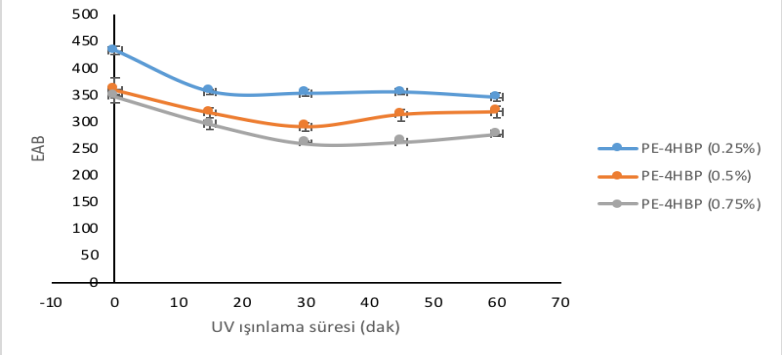
Şekil 8. 3. Çapraz bağlanma yoğunluğunun ışınlama süresi ve UV başlatıcı (4-HBP) derişimine bağlı olarak değişimi

İyonlaştırıcı radyasyonla (gama ışınları ve e-demetleri) ışınlanarak veya kimyasal ajanlar (silan, peroksit) kullanarak çapraz bağlanan UMAPE örneklerin çapraz bağlanması sonucu polimer zincirlerinin hareketlerinde meydana gelen azalmalardan dolayı mekanik özelliklerinin de (kopmadaki uzama, tokluk (toughness), süneklik (ductility) ve yorulma direnci) azaldığı bilinmektedir [37, 136]. Bu nedenle farklı ışınlama sürelerinde ve farklı UV başlatıcı derişiminde ışınlanarak çapraz bağlanan UMAPE örneklerin ışınlanma sonucunda mekanik özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Şekil 8.4'de çekme testi sonuçlarında elde edilen çekme dayanımı (UTS) değerlerinin Şekil 8.5'de ise kopmadaki uzama (EAB) değerlerinin UV ışınlama süresi ve UV başlatıcı (4-HBP) derişimine bağlı olarak nasıl değiştiği görülmektedir. Işınlama süresinden bağımsız olarak UV başlatıcı derişimi arttıkça UTS ve EAB değerleri azalmaktadır. Başlatıcı derişiminden bağımsız olarak ise 30

dakika ışınlama süresinden sonra hem UTS hem EAB değerlerinde pek değişme gözlemlenmemiştir. UV ışınlama süresinin uzaması ve 4-HBP derişiminin artması ile UTS ve EAB'de meydana gelen azalma çapraz bağlanmanın artmasından dolayı gerçekleşmektedir. 30 dakikadan sonra ise çapraz bağ yoğunluklarında meydana gelen artış UTS ve EAB değerlerinde kayda değer değişime sebep olmadığı görülmüştür.



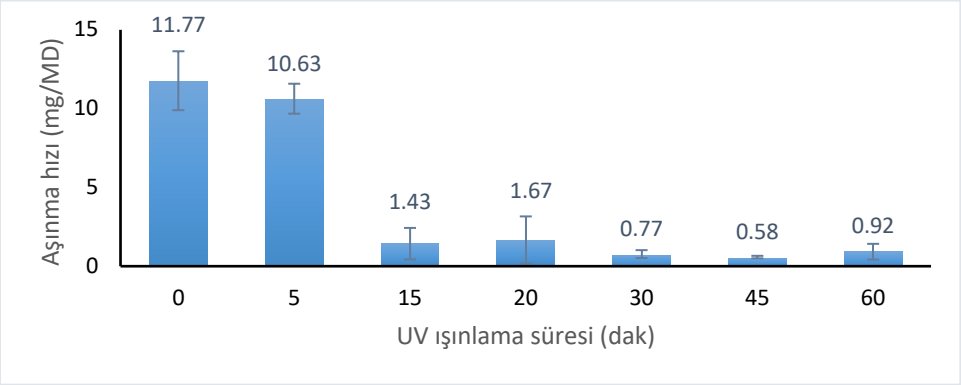
Şekil 8. 4. Farklı UV başlatıcı derişimlerindeki UMAPE-4-HBP örneklerinin UTS değerlerinin UV ışınlama süresine bağlı olarak değişimi



Şekil 8. 5. Farklı UV başlatıcı derişimlerindeki UMAPE-4HBP örneklerinin EAB değerlerinin UV ışınlama süresine bağlı olarak değişimi

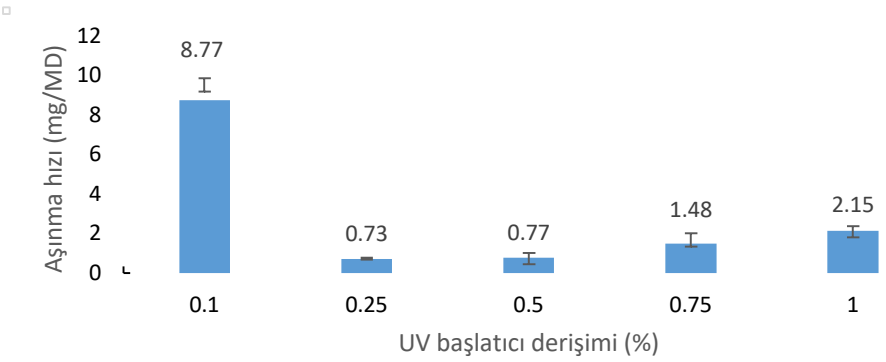
UMAPE implant malzemelerin çapraz bağlanması mekanik özelliklerde sebep olduğu düşmeye rağmen malzemenin aşıma direncini arttırmasından dolayı klinikte kullanılan kalça ve diz implant malzemelerini hazırlanırken uygulanmaktadır. Yüksek oranda çapraz bağlanmış UMAPE malzemeler çapraz bağlanmamış UMAPE malzemelere kıyasla çok daha düşük aşınma hızına sahiptir. Çapraz bağlanma sonucu polimer zincirlerinin hareketinin azalması plastik deformasyanu

ve yüzeyden koparak vücuda yayılan ve osteolize sebep olan aşınma parçacıklarının ana kaynağı olan iplikçiklerin oluşmasını yavaşlatır [37]. UMAPE-4HBP örnekleri aynı UV başlatıcı derişimlerinde farklı süreler ışınlanarak UV ışınlama süresine bağlı olarak aşınma hızının nasıl değiştiği incelenmiştir. Şekil 8.6'da görüldüğü gibi 30 dakika ışınlama sonrasında oldukça düşük aşınma hızına (≤1) sahip UMAPE malzemeler elde edilmiştir.



Şekil 8. 6. UMAPE-4HBP(%0.5) örneklerinin aşınma hızının UV ışınlama süresine bağlı olarak değişimi

Şekil 8.7'de de 30 dakika ışınlanan ve farklı UV başlatıcı derişimleri ile hazırlanan örneklerin aşınma hızının UV başlatıcı derişimi ile nasıl değiştiği görülmektedir. UV başlatıcı derişiminin %0.1'den %0.25'e arttırılması oldukça düşük aşınma hızına sahip UMAPE malzemelerin elde edilmesini sağlamıştır. Ancak derişim %0.75 ve üstünde olduğunda yine düşük aşınma hızına sahip malzemeler elde edilmiş olmasına rağmen aşınma hızlarında meydana gelen azalma %0.25 ve %0.5 derişimdeki örnekler kadar olmamıştır. Yüksek derişimlerde çapraz bağ yoğunluğunun azalmasının ve aşınma hızının artmasının, derişimin arttırılmasıyla birlikte çapraz bağlanma reaksiyonlarının yanısıra gerçekleşen yan reaksiyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer bir taraftan düşük aşınma hızına sahip UMAPE malzemelerin daha düşük 4-HBP derişimlerinde elde edilmesi daha iyi mekanik özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesi açısından da avantajlı bir durumdur.

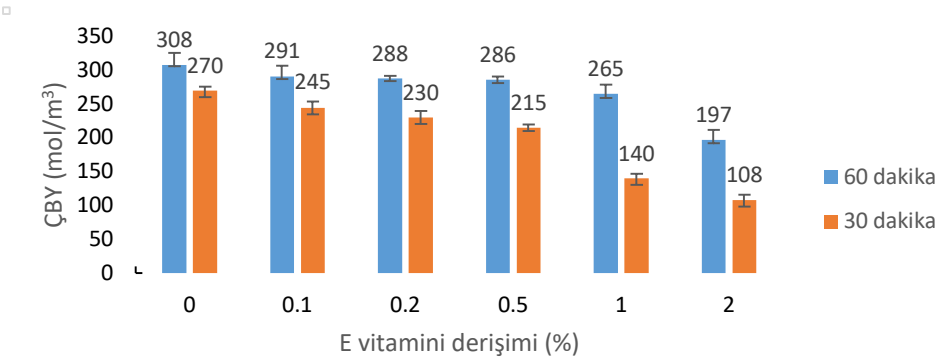


Şekil 8. 7. 30 dakika ışınlanan UMAPE-4HBP örneklerinin aşınma hızının UV başlatıcı derişimine bağlı olarak değişimi

Şu an klinikte kullanılan malzemelerin oksidatif kararlılığını sağlamak amacıyla UMAPE malzemelerin içerisine antioksidan (E vitamini) eklenmektedir [13, 137]. Işınlama sırasında radikal süpürücü özellikteki E vitaminin UMAPE malzemenin içerisinde olması çapraz bağlanma verimliliğini azalmaktadır.

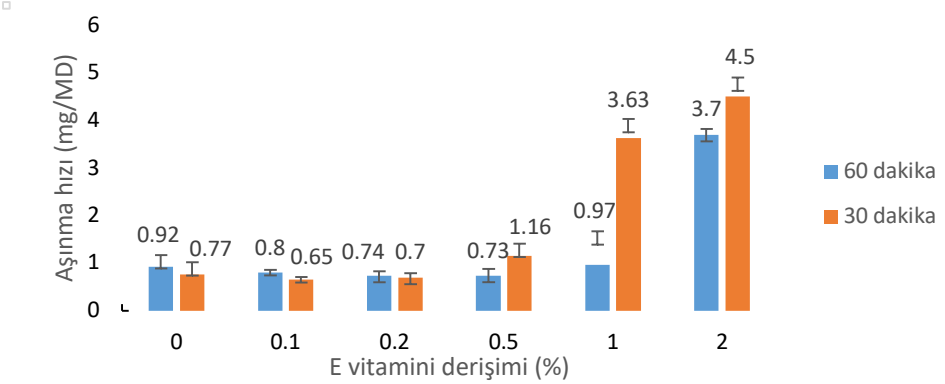
Bu nedenle UV ile çapraz bağlanan UMAPE malzemelerin E vitamini varlığında ışınlandıklarında çapraz bağlanmalarının ve buna bağlı olarak aşınma ve oksidatif kararlılıkları nasıl değiştiği incelenmiştir. Öncelikle kütlece farklı yüzdelerde E vitamini ve %0.5 4-HBP içeren UMAPE malzemeler 30 ve 60 dakika ışınlama sürelerinde ışınlanarak E vitamini derişiminin çapraz bağlanma yoğunluğuna etkisine bakılmıştır (Şekil 8.8). Işınlama süresinden bağımsız olarak E vitamininin derişiminin artmasıyla çapraz bağlanma yoğunluğu azalmaktadır. E vitamininin radikal süpürücü özelliğinden dolayı çapraz bağlanmada meydana gelen azalma beklenen bir durumdur. E vitamini derişiminden bağımsız olarak ışınlama süresi kısaldığında ise çapraz bağlanma yoğunlukları yine azalmaktadır.

E vitamini UV ışınlarına maruz bırakıldığında yaklaşık 6 saatin sonunda bozulmaya uğramaktadır [138]. Ancak UMAPE malzemelerin UV ile çapraz bağlanması en uzun süre ile 1 saat boyunca yapıldığı için E vitamininin bu sürede UV ışınlarından dolayı bozulması ve bu sebepten derişiminin azalması beklenmemektedir.



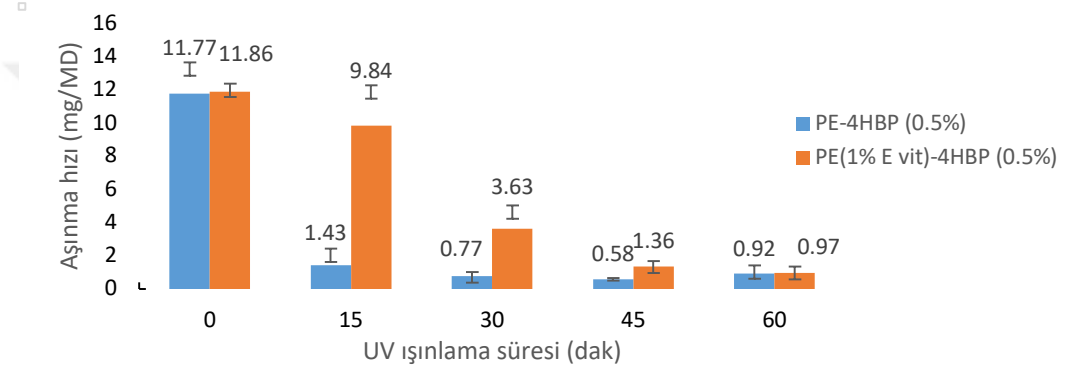
Şekil 8. 8. 30 ve 60 dak ışınlanmış olan UMAPE(E vitamini)-4HBP(%0.5) örneklerinin çapraz bağlanma yoğunluklarının (ÇBY) E vitamini yüzdesi ile değişimi

Şekil 8.9'da da 30 ve 60 dakika ışınlanan UMAPE (E vitamini)-4HBP(%0.5) örneklerinin E vitamini derişimine bağlı olarak aşınma hızlarının nasıl değiştiği görülmektedir. Düşük E vitamini derişimlerinde (≤1) derişimin artması aşınma hızlarında çok fazla değişikliğe sebep olmamıştır. 60 dakika ışınlamalarda %1 E vitamini derişimine kadar, 30 dakika ışınlanmalarda ise %0.5 E vitamini derişimine kadar oldukça düşük aşınma hızına sahip UMAPE malzemeler elde edilmiştir. Sonuçlar, düşük E vitamini derişimlerinde çapraz bağlanma yoğunluğunda meydana gelen azalmalara rağmen elde edilen çapraz bağlanma yoğunluklarının aşınma direncini arttırmak için yeterli olduğunu göstermektedir. %1 E vitamini derişimlerine kadar çıkıldığında ise 60 dakikalık ışınlanmalarla yine düşük aşınma hızına sahip malzemeler elde edilebilmektedir.



Şekil 8. 9. 30 ve 60 dak ışınlanmış UMAPE(E vitamini)-4HBP(%0.5) örneklerinin aşınma hızlarının E vitamini derişimi ile değişimi

Kütlece %1 oranında E vitamini içeren örnekler için farklı ışınlama sürelerinde ışınlamalar yapılarak ışınlanma süresinin aşınma hızı üzerine etkisi daha detaylı olarak incelenmiştir. Şekil 8.9'da farklı süreler ışınlanan ve %1 oranında E vitamini içeren ve E vitamini içermeyen örneklerin aşınma hızları kıyaslanmıştır. E vitamini içermeyen örneklerde 15 dakika ve daha uzun ışınlama süreleri düşük aşınma hızında örnekler elde etmek için yeterli olurken, örneklerin içerisine kütlece %1 derişiminde E vitamini eklendiğinde düşük aşınma hızına sahip malzemeler elde etmek için malzemelerin en kısa 45 dakika ışınlanması gerektiği görülmüştür.



Şekil 8. 10. E vitamini içeren (%1) ve içermeyen UMAPE-4HBP(%0.5) örneklerinin aşınma hızlarının ışınlama süresi ile değişimi

UMAPE-4HBP malzemelerin içerisine eklenen antioksidan özellikteki E vitamininin malzemenin oksidatif kararlılığını nasıl etkilediğini incelemek için farklı derişimlerde E vitamini içeren ışınlanmış ve ışınlanmamış örneklerin oksidasyon indüklenme süreleri (OİS) (Tablo 8.4) tayin edilmiştir. Oksidasyon indüksiyon süresi analizi hızlandırılmış termal bir yaşlandırma yöntemidir ve malzemelerin oksidatif dirençlerinin karşılaştırılabileceği bir yol sağlar. Oksidasyon indüksiyon süreleri DSC analizleri ile belirlenmektedir. Işınlanmamış ve UV ile ışınlanmış olan örnekler (5-10 mg, n = 3) standart alüminyum kapsül içerisine yerleştirildikten sonra kapak konulmadan diferansiyel tarama (DSC) kalorimetresi fırınına yerleştirilmiştir. Örnekler 50 mL/dak' lik azot gazı akışı altında 20ºC /dakika hızında 20°C' den 200°C' ye ısıtılmıştır. Azot akışı 200°C'de 5 dakika geçirildikten sonra, 200°C'de 50 mL/dak'lık akış hızında oksijen gazı geçilmeye başlanmıştır. Oksidasyonun

başladığı zaman oksidasyon indüksiyon süreleri olarak kaydedilmiştir. Tüm oksidasyon indüksiyon süreleri n=3 örneğin ortalaması olarak hesaplanmıştır.

Tablo 8.4'den de görüldüğü gibi UMAPE malzemelerin içerisine E vitaminin eklenmesi malzemenin oksidasyon indüksiyon süresini uzatmaktadır. Malzeme içerisindeki E vitamini derişiminin artması ile birlikte oksidasyon süreleri daha da uzamaktadır. Diğer bir deyişle E vitamini yüzdesinin artması ile malzemelerin oksidatif kararlılıkları artmaktadır. Işınlanmış örneklerin ışınlanmamış örneklere kıyasla daha kısa oksidasyon indüksiyon sürelerine sahip olması ise muhtemelen, ışınlanma sırasında E vitaminlerinin radikalik reaksiyonlar sonucunda derişimlerinin azalmasından kaynaklanmaktadır. E vitamini içermeyen örnek ise E vitamini içeren örneklerin aksine ışınlanmadan sonra daha kararlı olmaktadır. Bu durumun E vitamini içermeyen ışınlanmamış örneklerde 4-HBP moleküllerinin UMAPE'nin oksidasyonunu arttırıcı bir etki göstermesi ve ışınlamadan sonra ise 4-HBP moleküllerinin çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu derişiminin azalmasından dolayı oksidasyonu arttırıcı etkisinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 8. 4. Işınlanmadan önce ve 30 dakika ışınlanmadan sonra farklı yüzdelerde E vitamini içeren UMAPE-4HBP(%0.5) örneklerin oksidasyon indüksiyon süreleri

	OİS (dak) Işınlanmadan önce	OİS (dak) 30 dak. ışınlanmadan sonra
UMAPE-4HBP (%0.5)	0.85 (±0.02)	5.2 (±0.96)
UMAPE (%0.1 E vit)-4HBP (%0.5)	38.65 (±0.51)	15.68 (±0.49)
UMAPE (%0.2 E vit)-4HBP (%0.5)	40.53 (±0.15)	21.14 (±0.19)
UMAPE (%0.5 E vit)-4HBP (%0.5)	53.64 (±3.78)	40.71 (±3.43)
UMAPE (%1 E vit)-4HBP (%0.5)	>60 min	>60 min
UMAPE (%2 E vit)-4HBP (%0.5)	>60 min	>60 min

Tablo 8.5'de de UV ve gama ışınları ile ışınlanarak çapraz bağlanmış olan örneklerin çapraz bağlanma yoğunlukları, darbe dayanımları ve aşınmaları kıyaslanmıştır. UV ile çapraz bağlanan örneklerin yüzey çapraz bağlanma yoğunlukları ve darbe dayanımları şu an klinikte kullanılmakta olan ve gama ışınları ile ışınlanarak hazırlanmış olan örneklere kıyasla oldukça yüksek ve aşınma değerleri de birbirine oldukça yakındır. UV ışınlarının giriciliğinin az olmasından dolayı UV ile çapraz bağlanmanın sadece yüzeyde olması UMAPE implant malzemeler için mekanik

özelikler açısından avantaj sağladığı görülmektedir. Ayrıca UV ile ışınlanan örneklerinin içerdiği E vitamini derişimi oldukça yüksektir. Bu kadar yüksek E vitamini derişimine rağmen yüksek çapraz bağlanma yoğunluğu elde edilebilmiş ve ayrıca oldukça düşük aşınma hızları da elde edilebilmiştir.

Tablo 8. 5. UV ile 1 saat ışınlanarak çapraz bağlanan UMAPE (%1.0 E vit)-4HBP (%0.5) örneğinin çapraz bağlanma yoğunlukları, darbe dayanımları ve aşınmalarının gama ışınları ile ışınlanan örneklerle kıyaslanması

Örnek	ÇBY (mol/m^3)	Darbe dayanımı (kj/m^2)	Aşınma hızı (mg/MD)
UMAPE-4HBP	265 (±14)	130.1 (±3.2)	0.97 (±0.38)
Vitamin E difüzlenmiş ve gama ışınları ile çapraz bağlanmış ($E1^{TM}$)	220 (±6*)	65 (±0.6*)	0.64 (±0.08*)
Gama ışınları ile 100kGy ışınlanmış ve eritilmiş (CISM-100)	245 (±4$^+$)	79.1 (±1.3$^+$)	0.93 (±0.23$^+$)

*[139]

$^+$[15]

9. TOPLU SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında elde edilen toplu sonuçlar aşağıda verilmiştir;

UMAPE örneklere PAA aşılanması ile ilgili çalışmalara ait toplu sonuçlar;

- Aşılamalar hem toz halindeki örneklere hem de konsolide örneklere yapılmıştır. Toz örnekler aşılamalardan sonra konsolide edilmiştir.
- Dört farklı lamba uzaklığında (3, 6, 9, 12 cm) yapılan aşılamalardan elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin FT-IR spektrumlarından, 1720 cm^{-1} civarında oluşan ve PAA'nın karboksilik asit gruplarının C=O gerilme bandına ait pikin şiddetleri kıyaslanarak en uygun lamba uzaklığı 6 cm olarak belirlenmiş ve ışınlamaların hepsi bu uzaklık ayarlanarak yapılmıştır.
- UMAPE toz örneklere farklı oranlarda PAA aşılamak için farklı başlangıç monomer derişimlerinde (%5, %10, %20, %25, %30) aşılamalar yapılmış ve FT-IR, XPS, elementel analiz ve temas açısı analizleri ile monomer derişimi ile UMAPE toz örneklere aşılanan PAA miktarının arttığı görülmüştür.
- UMAPE toz örneklere aşılanan PAA miktarının ışınlama sürelerine (30, 60, 90, 120, 150, 180 dak) bağlı olarak nasıl değiştiği de incelenmiş ve FT-IR , elementel analiz ve temas açısı analizleri ile ışınlama süresi ile birlikte aşılanan PAA miktarının arttığı görülmüştür.
- PAA aşılanarak modifiye edilen toz örneklerin aşılanması sonucunda mekanik özelliklerinin ve yüzeyde sağlanan hidrofilik özellikler ile yüzeyinin aşınmasının nasıl değiştiğini incelemek için hazırlanacak olan konsolide örnekler büyük ölçekte örneğin ışınlanabileceği UV reaktör içerisinde yapılmıştır. Elementel analiz sonuçlarından 60 dakika ışınlama süresi ve %10 başlangıç monomer derişiminde elde edilen aşılama yüzdesi optimum seçilmiş ve konsolide örnekler bu süre ve derişimde yapılan aşılamalarda elde edilen örneklerden hazırlanmıştır.
- %10 başlangıç monomer derişiminde yapılan ışınlamalarda elde edilen %12.8 oranında PAA aşılanmış UMAPE toz örnekler daha iyi mekanik özellikler elde etmek için işlem görmemiş UMAPE toz örneklerle farklı oranlarda karıştırıldıktan sonra sıkıştırarak kalıplama yöntemiyle konsolide edilmiştir.

- Konsolidasyonlar üç farklı sıcaklık (160, 180, 200 C) ve üç farklı basınçta (9.92, 15, 20.6 MPa) yapılmış ve çekme, IZOD darbe dayanımı testlerinden en iyi mekanik özellikler toz karışımların 180^{O}C sıcaklık ve 9.92 MPa basınçta konsolide edildiğinde edilmiştir.
- Konsolide edilen UMAPE-g-PAA/işlem görmemiş UMAPE örneklerin DSC analizlerinden hesaplanan % kristalinite değerleri kıyaslandığında, konsolidasyon basıncı 9.92 MPa'dan 15 MPa çıkarıldığında kristalinitenin arttığı ve basınç 20.6 MPa arttırıldığında ise kristalinitenin azaldığı görülmüştür. Basıncın arttırılması kritik bir basınca kadar kristalinitenin artmasına (kristalin bölgelerde katlanmış zincirlerin oluşmasını azalttığı için) neden olmaktadır ancak kritik basıncın üstünde basıncın arttırılması zincir hareketliliğini kısıtlamasından dolayı kristallenme hızının azalmasına ve kristalinitenin azalmasına sebep olmaktadır.
- Optik mikroskop görüntülerinden konsolide edilmiş aşılanmış ve aşılanmamış örneklerden hazırlanan karışımların UMAPE-g-PAA miktarı arttıkça örneklerin tam olarak konsolide olamamasından dolayı yüzeyde pürüzlülüklerin oluştuğu açıkça görülmüştür.
- UMAPE-g-PAA/işlem görmemiş UMAPE toz örneklerin konsolide edilmesiyle hazırlanan örneklerin aşınma testi sonuçlarında karışımdaki UMAPE-g-PAA miktarı arttıkça örneğin daha hidrofilik olmasından dolayı yüzeyde daha fazla su tutulmasından dolayı aşınma değerlerinin azaldığı görülmüştür.
- Konsolide örneklere yapılan aşılamalarda başlangıç monomer derişimine bağlı olarak aşılama yüzdelerinde meydana gelen değişim gravimetrik olarak hesaplanmış ve başlangıç monomeri derişimi arttıkça UMAPE örneklere aşılanan PAA oranının arttığı görülmüştür.
- PAA aşılanan UMAPE konsolide örneklerin yapısal karakterizasyonu için yapılan FT-IR spektroskopisi, XPS ve temas açısı analizlerinde de başlangıç monomer derişiminin artması ile konsolide edilmiş UMAPE örneklerin yüzeyine aşılanan PAA yüzdesinin arttığı kanıtlanmıştır.
- Çekme ve IZOD darbe dayanımı testlerinden, artan aşılanma yüzdesi ile konsolide örneklerin mekanik özelliklerinin azaldığı görülmüştür.
- Konsolide örneklerden %5, %10 ve %20 başlangıç monomer derişimlerinde ve 60 dakika ışınlanması sonucunda elde edilen UMAPE-g-PAA örneklerin

aşınma testi sonuçlarında PAA yüzdesi arttıkça aşınma hızının azaldığı görülmüştür. aşınma hızında meydana gelen azalma örneklerin absorpladıkları sıvı miktarının artması ve bunun sonucunda yüzeylerinin daha kaygan olması ile ilişkilidir.

- PAA aşılanan toz örneklerden hazırlanan konsolide örneklerde meydana gelen aşınmaların konsolide edilmiş örneklerin yüzeyine PAA aşılanarak elde edilen örneklerin yüzeyinde meydana gelen aşınmaya kıyasla daha az olduğu bulunmuştur.

RAFT mekanizması ile aşılamaya ait toplu sonuçlar:

- Geleneksel ve kontrollü serbest radikal polimerizasyonuyla yaklaşık olarak aynı oranlarda PAA aşılanmış UMAPE-g-PAA örneklerin POD aşınma testi sonuçları kıyaslandığında aşınma hızlarının yaklaşık olarak birbirine yakın olduğu görülmüştür.

UMAPE'nin UV ile çapraz bağlanması ile ilgili çalışmalara ait toplu sonuçlar;

- UMAPE'nin UV ışınları ile çapraz bağlanması için 3 farklı 2. tip UV başlatıcı denenmiş ve 4-HBP ile en yüksek çapraz bağlanma yoğunluğunda ve en düşük aşınma hızında UMAPE malzemeler elde edilmiştir.

10. KAYNAKLAR

1. Vessely, M.B., et al., *The Chitranjan Ranawat Award: Long-term survivorship and failure modes of 1000 cemented condylar total knee arthroplasties. Clinical Orthopaedics and Related Research®*, 2006. **452**: p. 28-34.
2. Kurtz, S., et al., *Prevalence of primary and revision total hip and knee arthroplasty in the United States from 1990 through 2002.* The Jornal of Bone and Joint Surgey, 2005. **87**(7): p. 1487-1497.
3. Maloney, W.J., et al., *Isolation and characterization of wear particles generated in patients who have had failure of a hip arthroplasty without cement.* The Jornal of Bone and Joint Surgey, 1995. **77**(9): p. 1301-1310.
4. Bozic, K.J., et al., *The epidemiology of revision total hip arthroplasty in the United States.* The Jornal of Bone and Joint Surgey, 2009. **91**(1): p. 128-133.
5. Kyomoto, M., *Design of surface with hydration lubrication by phospholipid polymers for extending longevity of artificial joints*. 2009, 東京大学.
6. Moro, T., et al., *Surface grafting of biocompatible phospholipid polymer MPC provides wear resistance of tibial polyethylene insert in artificial knee joints.* Osteoarthritis and cartilage, 2010. **18**(9): p. 1174-1182.
7. Barsbay, M. and O. Güven, *RAFT mediated grafting of poly (acrylic acid)(PAA) from polyethylene/polypropylene (PE/PP) nonwoven fabric via preirradiation.* Polymer, 2013. **54**(18): p. 4838-4848.
8. Kurtz, S.M., et al., *Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty.* Biomaterials, 1999. **20**(18): p. 1659-1688.
9. Kurtz, S., *ultrahigh molecular weight polyethylene in total joint replacement.* The UHMWPE handbook, 2004: p. 301-305.
10. Muratoglu, O., et al. *A novel method of crosslinking UHMWPE to improve wear with little or no sacrifice of mechanical properties*. in *ANNUAL MEETING-SOCIETY FOR BIOMATERIALS IN CONJUNCTION WITH THE INTERNATIONAL BIOMATERIALS SYMPOSIUM*. 1999.
11. Muratoglu, O., et al. *A unique crosslinking technique to improve the wear resistance of UHMWPE without sacrificing mechanical properties*. in *Annual meeting of Academy of Orthopaedic Surgeons*. 1999.
12. Muratoglu, O.K., et al., *Unified wear model for highly crosslinked ultra-high molecular weight polyethylenes (UHMWPE).* Biomaterials, 1999. **20**(16): p. 1463-1470.
13. Oral, E., et al., *α-Tocopherol-doped irradiated UHMWPE for high fatigue resistance and low wear.* Biomaterials, 2004. **25**(24): p. 5515-5522.
14. Costa, L. and P. Bracco, *Mechamism of crosslinking and oxidative degradation of UHMWPE.* 2004.
15. Kayandan, S., et al., *Surface cross-linked ultra high molecular weight polyethylene by emulsified diffusion of dicumyl peroxide.* Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2017.
16. Oral, E., A. Neils, and O.K. Muratoglu, *High vitamin E content, impact resistant UHMWPE blend without loss of wear resistance.* Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2015. **103**(4): p. 790-797.

17. Gul, R.M., et al., *Surface cross-linked UHMWPE using peroxides.* Journal of Orthopaedic Research, 2017. **35**(11): p. 2551-2556.
18. Oral, E., et al., *Characterization of irradiated blends of α-tocopherol and UHMWPE.* Biomaterials, 2005. **26**(33): p. 6657-6663.
19. Li, Z., et al., *Surface modification of ultra high molecular weight polyethylene fibers via the sequential photoinduced graft polymerization.* Applied surface science, 2011. **257**(17): p. 7600-7608.
20. Moro, T., et al., *Grafting of poly (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) on polyethylene liner in artificial hip joints reduces production of wear particles.* journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2014. **31**: p. 100-106.
21. Deng, Y., D. Xiong, and S. Shao, *Study on biotribological properties of UHMWPE grafted with MPDSAH.* Materials Science and Engineering: C, 2013. **33**(3): p. 1339-1343.
22. Williams, D.F., *The Williams dictionary of biomaterials*. 1999: Liverpool University Press.
23. Ratner, B.D., et al., *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. 2004: Academic press.
24. Callaghan, J.J., et al., *Charnley total hip arthroplasty with cement: minimum twenty-five-year follow-up.* The Jornal of Bone and Joint Surgey, 2000. **82**(4): p. 487.
25. Learmonth, I.D., C. Young, and C. Rorabeck, *The operation of the century: total hip replacement.* The Lancet, 2007. **370**(9597): p. 1508-1519.
26. Knight, S.R., R. Aujla, and S.P. Biswas, *Total Hip Arthroplasty-over 100 years of operative history.* Orthopedic reviews, 2011. **3**(2).
27. Charnley, J., *Arthroplasty of the hip: a new operation.* The Lancet, 1961. **277**(7187): p. 1129-1132.
28. Minakawa, H., et al., *Quantification of third-body damage and its effect on UHMWPE wear with different types of femoral head.* The Jornal of Bone and Joint Surgery, 1998. **80**(5): p. 894-899.
29. Rieker, C. and P. Kottig, *In vivo tribological performance of 231 metal-on-metal hip articulations.* Hip International, 2008. **12**(2): p. 73-76.
30. Keegan, G., I. Learmonth, and C. Case, *Orthopaedic metals and their potential toxicity in the arthroplasty patient.* Bone & Joint Journal, 2007. **89**(5): p. 567-573.
31. Boutin, P., *Total arthroplasty of the hip by fritted aluminum prosthesis. Experimental study and 1st clinical applications.* Revue de chirurgie orthopedique et reparatrice de l'appareil moteur, 1972. **58**(3): p. 229.
32. Piconi, C. and G. Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial.* Biomaterials, 1999. **20**(1): p. 1-25.
33. Kelly, J.R. and I. Denry, *Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview.* Dental materials, 2008. **24**(3): p. 289-298.
34. Garino, J.P. *Ceramic hip replacement history*. in *Seminars in Arthroplasty*. 2011. Elsevier.
35. Waugh, W., *The Plan Fulfilled: Wrightington 1959–1969*, in *John Charnley*. 1990, Springer. p. 113-138.
36. *Low Friction Arthroplasty of the Hip: Theory and Practice.*
37. Kurtz, S.M., *UHMWPE Biomaterials Handbook: Ultra High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices*. 2015: William Andrew.

38. Andre Pascal, R., *Glossary of terms and definitions in the field of friction, wear and lubrication.* Wear, 1970. **6**(15): p. 456.
39. Czichos, H., *Chapter 1 - Introduction to Friction and Wear*, in *Composite Materials Series*, K. Friedrich, Editor. 1986, Elsevier. p. 1-23.
40. Abdelbary, A., et al., *The effect of surface defects on the wear of Nylon 66 under dry and water lubricated sliding.* Tribology International, 2013. **59**: p. 163-169.
41. Abdelbary, A., *Wear of polymers and composites*. 2015: Woodhead Publishing.
42. Lipson, C. and L.V. Colwell, *Handbook of mechanical wear: wear, frettage, pitting, cavitation, corrosion*. 1961: University of Michigan Press.
43. Wang, A., et al., *Orientation softening in the deformation and wear of ultra-high molecular weight polyethylene.* Wear, 1997. **203**: p. 230-241.
44. Wang, A., C. Stark, and J. Dumbleton, *Mechanistic and morphological origins of ultra-high molecular weight polyethylene wear debris in total joint replacement prostheses.* Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine, 1996. **210**(3): p. 141-155.
45. Sobieraj, M. and C. Rimnac, *Ultra high molecular weight polyethylene: mechanics, morphology, and clinical behavior.* Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2009. **2**(5): p. 433-443.
46. Zhang, S., *State-of-the-art of polymer tribology. Tribology International*, 1998. **31**(1-3): p. 49-60.
47. Howcroft, D., M. Head, and N. Steele, *(iv) Bearing surfaces in the young patient: out with the old and in with the new?* Current Orthopaedics, 2008. **22**(3): p. 177-184.
48. Harris, W.H., *Wear and periprosthetic osteolysis: the problem.* Clinical orthopaedics and related research, 2001. **393**: p. 66-70.
49. Li, S. and A.H. Burstein, *Current Concepts Review. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. The Material and Its Use in Total Joint Implants.* The Jornal of Bone and Joint Surgey, 1994. **76**(7): p. 1080-1090.
50. Oonishi, H., Y. Takayama, and E. Tsuji, *Improvement of polyethylene by irradiation in artificial joints.* International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry, 1992. **39**(6): p. 495-504.
51. Kyomoto, M., et al., *Wear of'100 Mrad'cross-linked polyethylene: effects of packaging after 30 years real-time shelf-aging.* Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2007. **18**(1): p. 59-70.
52. Grobbelaar, C., T. Du Plessis, and F. Marais, *The radiation improvement of polyethylene prostheses. A preliminary study.* Bone & Joint Journal, 1978. **60**(3): p. 370-374.
53. Wroblewski, B., et al., *Prospective clinical and joint simulator studies of a new total hip arthroplasty using alumina ceramic heads and cross-linked polyethylene cups. The Journal of bone and joint surgery. British volume*, 1996. **78**(2): p. 280-285.
54. Crowninshield, R.D. and O.K. Muratoglu, *How have new sterilization techniques and new forms of polyethylene influenced wear in total joint replacement?* Journal of the American Academy of orthopaedic Surgeons, 2008. **16**: p. S80-S85.
55. Callaghan, J.J., et al., *How have alternative bearings (such as metal-on-metal, highly cross-linked polyethylene, and ceramic-on-ceramic) affected the prevention and treatment of osteolysis?* Journal of the American Academy of Orthopaedic Surgeons, 2008. **16**: p. S33-S38.

56. Gencur, S.J., C.M. Rimnac, and S.M. Kurtz, *Fatigue crack propagation resistance of virgin and highly crosslinked, thermally treated ultra-high molecular weight polyethylene.* Biomaterials, 2006. **27**(8): p. 1550-1557.
57. Oral, E., S.L. Rowell, and O.K. Muratoglu, *The effect of α-tocopherol on the oxidation and free radical decay in irradiated UHMWPE.* Biomaterials, 2006. **27**(32): p. 5580-5587.
58. Oral, E., A.S. Malhi, and O.K. Muratoglu, *Mechanisms of decrease in fatigue crack propagation resistance in irradiated and melted UHMWPE.* Biomaterials, 2006. **27**(6): p. 917-925.
59. Wannomae, K.K., et al., *The effect of real-time aging on the oxidation and wear of highly cross-linked UHMWPE acetabular liners.* Biomaterials, 2006. **27**(9): p. 1980-1987.
60. Packer, L., *Protective role of vitamin E in biological systems.* The American journal of clinical nutrition, 1991. **53**(4): p. 1050S-1055S.
61. Packer, L. and V. Kagan, *Vitamin E: The antioxidant harvesting center of membranes and lipoproteins.* Vitamin E in health and disease, 1993: p. 179-192.
62. Traber, M., W. Cohn, and D. Muller, *Absorption, transport and delivery to tissues.* Vitamin E in health and disease, 1993: p. 35-51.
63. Burton, G. and K. Ingold, *Autoxidation of biological molecules. 1. Antioxidant activity of vitamin E and related chain-breaking phenolic antioxidants in vitro.* Journal of the American Chemical Society, 1981. **103**(21): p. 6472-6477.
64. Burton, G.W. and M.G. Traber, *Vitamin E: antioxidant activity, biokinetics, and bioavailability.* Annual review of nutrition, 1990. **10**(1): p. 357-382.
65. Kamal-Eldin, A. and L.-Å. Appelqvist, *The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols.* Lipids, 1996. **31**(7): p. 671-701.
66. Costa, L., et al., *Oxidation in orthopaedic UHMWPE sterilized by gamma-radiation and ethylene oxide.* Biomaterials, 1998. **19**(7-9): p. 659-668.
67. Azzi, A., *Molecular mechanism of α-tocopherol action.* Free Radical Biology and Medicine, 2007. **43**(1): p. 16-21.
68. Oral, E., et al., *Diffusion of vitamin E in ultra-high molecular weight polyethylene.* Biomaterials, 2007. **28**(35): p. 5225-5237.
69. Güven, O., *Crosslinking and scission in polymers*. Vol. 292. 2012: Springer Science & Business Media.
70. Clegg, D. and A.A. Collyer, *Irradiation effects on polymers.* 1991.
71. Ivanov, V.a.c.S., *Radiation chemistry of polymers*. Vol. 5. 1992: Vsp.
72. DeVries, K., R. Smith, and B. Fanconi, *Free radicals and new end groups resulting from chain scission: 1. y-irradiation of polyethylene.* Polymer, 1980. **21**(8): p. 949-956.
73. Lacoste, J. and D. Carlsson, *Gamma-, photo-, and thermally-initiated oxidation of linear low density polyethylene: A quantitative comparison of oxidation products.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1992. **30**(3): p. 493-500.
74. Miller, A., E. Lawton, and J. Balwit, *The Radiation Chemistry of Hydrocarbon Polymers: I. Polyethylene, Polymethylene and Octacosane.* The Journal of Physical Chemistry, 1956. **60**(5): p. 599-604.
75. Woods, R.J. and A.K. Pikaev, *Applied radiation chemistry: radiation processing*. 1994: Wiley.

76. Perez, E. and D. Vanderhart, *A 13C CP-MAS NMR study of irradiated polyethylene.* Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1988. **26**(9): p. 1979-1993.
77. Oster, G., *Crosslinking of polyethylene with selective wave lengths of ultraviolet light.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1956. **22**(100): p. 185-185.
78. Chen, Y.L. and B. Rånby, *Photocrosslinking of polyethylene. I. Photoinitiators, crosslinking agent, and reaction kinetics.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1989. **27**(12): p. 4051-4075.
79. Kyomoto, M., et al., *Cartilage-mimicking, High-density Brush Structure Improves Wear Resistance of Crosslinked Polyethylene: A Pilot Study.* Clinical Orthopaedics and Related Research®, 2011. **469**(8): p. 2327-2336.
80. Muraro, M.A., et al., *The influence of contact stress distribution and specific film thickness on the wear of spur gears during pitting tests.* Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2012. **34**(2): p. 135-144.
81. Yoshida, H., Y. Morita, and K. Ikeuchi, *Biological lubrication of hydrated surface layer in small intestine*, in *Tribology Series*. 2003, Elsevier. p. 425-428.
82. Yoshida, H., Y. Morita, and K. Ikeuchi, *Biological lubrication of hydrated surface layer in small intestine. Tribological research and design for engineering systems*, 2003: p. 425-428.
83. Ishikawa, Y., K.-i. Hiratsuka, and T. Sasada, *Role of water in the lubrication of hydrogel.* Wear, 2006. **261**(5): p. 500-504.
84. Obara, T., et al., *Increased friction of animal joints by experimental degeneration and recovery by addition of hyaluronic acid.* Clinical Biomechanics, 1997. **12**(4): p. 246-252.
85. Ishikawa, Y., K.-i. Hiratsuka, and T. Sasada, *Role of water in the lubrication of hydrogel.* Wear, 2006. **261**(5-6): p. 500-504.
86. Longfield, M., et al., *" Boosted lubrication" of human joints by fluid enrichment and entrapment.* Biomedical engineering, 1969. **4**(11): p. 517-522.
87. Ikeuchi, K., et al., *Time-dependent wear process between lubricated soft materials.* Wear, 1999. **225**: p. 656-659.
88. Ratner, B.D. and D.G. Castner, *Surface modification of polymeric biomaterials*. 1997: Springer.
89. Hoffman, A., et al., *Covalent binding of biomolecules to radiation-grafted hydrogels on inert polymer surfaces.* ASAIO Journal, 1972. **18**(1): p. 10-16.
90. Engbers, G. and J. Feijen, *Current techniques to improve the blood compatibility of biomaterial surfaces.* The International journal of artificial organs, 1991. **14**(4): p. 199.
91. Ikada, Y., *Surface modification of polymers for medical applications.* Biomaterials, 1994. **15**(10): p. 725-736.
92. Temenoff, J.S. and A.G. Mikos, *Biomaterials: the intersection of biology and materials science*. 2008: Pearson/Prentice Hall.
93. Bunshah, R.F., *Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, technology, and applications*. 1994: William Andrew.
94. Edmondson, S., V.L. Osborne, and W.T. Huck, *Polymer brushes via surface-initiated polymerizations.* Chemical society reviews, 2004. **33**(1): p. 14-22.

95. Oster, G. and O. Shibata, *Graft copolymer of polyacrylamide and natural rubber produced by means of ultraviolet light.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1957. **26**(113): p. 233-234.
96. Dyer, D.J., *Photoinitiated synthesis of grafted polymers*, in *Surface-Initiated Polymerization I*. 2006, Springer. p. 47-65.
97. Tan, L., J. Deng, and W. Yang, *A facile approach to surface graft vinyl acetate onto polyolefin articles.* Polymers for Advanced Technologies, 2004. **15**(9): p. 523-527.
98. Ma, H., R.H. Davis, and C.N. Bowman, *A novel sequential photoinduced living graft polymerization.* Macromolecules, 2000. **33**(2): p. 331-335.
99. Golshaei, P., *POLİ (N-İZOPROPİLAKRİLAMİT) İN POLİ (ETİLEN TERAFTALAT) YÜZEYİNE DOKU MÜHENDİSLİĞİ UYGULAMALARI İÇİN FOTO BAŞLATMA YOLUYLA AŞILANMASI.* 2017.
100. Moad, G., E. Rizzardo, and S. Thang, *Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization.* 2010.
101. Chiefari, J., et al., *Living free-radical polymerization by reversible addition–fragmentation chain transfer: the RAFT process.* Macromolecules, 1998. **31**(16): p. 5559-5562.
102. Moad, G., E. Rizzardo, and S.H. Thang, *Toward living radical polymerization.* Accounts of chemical research, 2008. **41**(9): p. 1133-1142.
103. Arita, T., M. Buback, and P. Vana, *Cumyl dithiobenzoate mediated RAFT polymerization of styrene at high temperatures.* Macromolecules, 2005. **38**(19): p. 7935-7943.
104. Buback, M., et al., *Determination of Addition and Fragmentation Rate Coefficients in RAFT Polymerization via Time-Resolved ESR Spectroscopy after Laser Pulse Initiation.* Macromolecular rapid communications, 2006. **27**(3): p. 182-187.
105. Barsbay, M. and O. Güven, *RAFT mediated grafting of poly(acrylic acid) (PAA) from polyethylene/polypropylene (PE/PP) nonwoven fabric via preirradiation.* Polymer, 2013. **54**(18): p. 4838-4848.
106. McCormick, C.L. and A.B. Lowe, *Aqueous RAFT polymerization: recent developments in synthesis of functional water-soluble (co) polymers with controlled structures.* Accounts of chemical research, 2004. **37**(5): p. 312-325.
107. Perrier, S., et al., *First report of reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerisation in room temperature ionic liquids.* Chemical Communications, 2002(19): p. 2226-2227.
108. Jaramillo-Soto, G. and E. Vivaldo-Lima, *RAFT Copolymerization of Styrene/Divinylbenzene in Supercritical Carbon Dioxide.* Australian Journal of Chemistry, 2012. **65**(8): p. 1177-1185.
109. Lowe, A.B. and C.L. McCormick, *Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization and the synthesis of water-soluble (co) polymers under homogeneous conditions in organic and aqueous media.* Progress in Polymer Science, 2007. **32**(3): p. 283-351.
110. Prescott, S.W., et al., *RAFT in emulsion polymerization: What makes it different?* Australian journal of chemistry, 2002. **55**(7): p. 415-424.
111. Biasutti, J.D., et al., *Reversible addition–fragmentation chain transfer polymerization of methyl methacrylate in suspension.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005. **43**(10): p. 2001-2012.

112. Lee, J.M., et al., *Reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) bulk polymerization of styrene: Effect of R-group structures of carboxyl acid group functionalized RAFT agents.* Macromolecular research, 2005. **13**(3): p. 236-242.
113. Barsbay, M. and O. Güven, *A short review of radiation-induced raft-mediated graft copolymerization: a powerful combination for modifying the surface properties of polymers in a controlled manner.* Radiation Physics and Chemistry, 2009. **78**(12): p. 1054-1059.
114. Lu, L., et al., *Toward rapid and well-controlled ambient temperature RAFT polymerization under UV− vis radiation: effect of radiation wave range.* Macromolecules, 2006. **39**(11): p. 3770-3776.
115. Amin, M., M. Hossain, and K. Roy, *Effects of moisture content on some physical properties of lentil seeds.* Journal of Food Engineering, 2004. **65**(1): p. 83-87.
116. Oral, E., et al., *Peroxide cross-linked UHMWPE blended with vitamin E.* Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials, 2017. **105**(6): p. 1379-1389.
117. Del Prever, E.M.B., et al., *UHMWPE for arthroplasty: past or future?* Journal of Orthopaedics and Traumatology, 2009. **10**(1): p. 1-8.
118. Wroblewski, B., et al., *Prospective clinical and joint simulator studies of a new total hip arthroplasty using alumina ceramic heads and cross-linked polyethylene cups. The Journal of Bone Joint Surgery* 1996. **78**(2): p. 280-285.
119. Moro, T., et al., *Clinical safety and wear resistance of the phospholipid polymer-grafted highly cross-linked polyethylene liner.* Journal of Orthopaedic Research, 2017. **35**(9): p. 2007-2016.
120. Nasef, M.M. and O. Güven, *Radiation-grafted copolymers for separation and purification purposes: Status, challenges and future directions.* Progress in Polymer Science, 2012. **37**(12): p. 1597-1656.
121. Parasnis, N. and K. Ramani, *Analysis of the effect of pressure on compression moulding of UHMWPE.* Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 1998. **9**(3): p. 165-172.
122. Kyomoto, M., et al., *Biomimetic hydration lubrication with various polyelectrolyte layers on cross-linked polyethylene orthopedic bearing materials.* Biomaterials, 2012. **33**(18): p. 4451-4459.
123. Betz, N., et al., *Functionalisation of PAA radiation grafted PVDF.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2003. **208**: p. 434-441.
124. Beamson, G., et al., *High resolution XPS of recycled polyethylene.* Polymer degradation and stability, 1996. **54**(1): p. 85-88.
125. Gul, R.M. and F.J. McGarry, *Processing of ultra-high molecular weight polyethylene by hot isostatic pressing, and the effect of processing parameters on its microstructure.* Polymer Engineering & Science, 2004. **44**(10): p. 1848-1857.
126. Bhattacharya, A. and B. Misra, *Grafting: a versatile means to modify polymers: techniques, factors and applications.* Progress in polymer science, 2004. **29**(8): p. 767-814.
127. Lu, L., N. Yang, and Y. Cai, *Well-controlled reversible addition–fragmentation chain transfer radical polymerisation under ultraviolet radiation at ambient temperature.* Chemical Communications, 2005(42): p. 5287-5288.

128. Buback, M., T. Junkers, and P. Vana, *Laser Single Pulse Initiated RAFT Polymerization for Assessing Chain-Length Dependent Radical Termination Kinetics.* Macromolecular rapid communications, 2005. **26**(10): p. 796-802.
129. Tardio, S. and P.J. Cumpson, *Practical estimation of XPS binding energies using widely available quantum chemistry software.* Surface and Interface Analysis, 2018. **50**(1): p. 5-12.
130. Slavin, S., et al., *Adsorption behaviour of sulfur containing polymers to gold surfaces using QCM-D.* Soft Matter, 2012. **8**(1): p. 118-128.
131. Barsbay, M., et al., *Verification of controlled grafting of styrene from cellulose via radiation-induced RAFT polymerization.* Macromolecules, 2007. **40**(20): p. 7140-7147.
132. Barner-Kowollik, C., *Handbook of RAFT polymerization*. 2008: John Wiley & Sons.
133. Sütekin, S.D. and O. Güven, *Radiation-induced controlled polymerization of acrylic acid by RAFT and RAFT-MADIX methods in protic solvents.* Radiation Physics and Chemistry, 2018. **142**: p. 82-87.
134. Muratoglu, O.K., et al., *Gradient crosslinking of UHMWPE using irradiation in molten state for total joint arthroplasty.* Biomaterials, 2002. **23**(3): p. 717-724.
135. Oral, E., et al., *A surface crosslinked UHMWPE stabilized by vitamin E with low wear and high fatigue strength.* Biomaterials, 2010. **31**(27): p. 7051-7060.
136. Lewis, G., *Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene.* Biomaterials, 2001. **22**(4): p. 371-401.
137. Bracco, P. and E. Oral, *Vitamin E-stabilized UHMWPE for total joint implants: a review.* Clinical Orthopaedics and Related Research®, 2011. **469**(8): p. 2286-2293.
138. Sabliov, C.M., et al., *Effects of temperature and UV light on degradation of α-tocopherol in free and dissolved form.* Journal of the American Oil Chemists' Society, 2009. **86**(9): p. 895.
139. Oral, E., et al., *High temperature homogenization improves impact toughness of vitamin E-diffused, irradiated UHMWPE.* Journal of Orthopaedic Research, 2017. **35**(6): p. 1343-1347.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı : Ayşe BAKAR ATICI

Doğum Yeri : İzmit

Medeni Hali : Evli

E-posta : aysebakaratici@gmail.com

Adresi : Corey Street , #10, Melrose/MA, 02176

Eğitim

Lisans: Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü (2005-2010)

Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Polimer Anabilim Dalı (2010-2013)

Doktora : Hacettepe Üniversitesi Polimer Anabilim Dalı (2013-2018)

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce-Çok iyi

İş Deneyimi

2015-2017- Araştırma Görevlisi, Massachusetts General Hospital, Harris Ortopedi Laboratuvarı

2011- Araştırma Görevlisi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Polimer Ana Bilim Dalı

Deneyim Alanları

Akademik

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

2018 Mart- An alternative, cost-effective cross-linking method for UHMWPE total joint implants, Orthopaedic Research Society 2018 Annual Meeting, New Orleans, USA

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
~~YÜKSEK LİSANS~~/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 27/09/2018

Tez Başlığı / Konusu: KALÇA EKLEM PROTEZLERİ YAPIMINDA KULLANILACAK OLAN ULTRA MOLEKÜL AĞIRLIKLI POLİETİLEN (UMAPE) YÜZEYLERE KAYGANLIK KAZANDIRMAK İÇİN KONTROLLÜ OLARAK POLi(AKRiLiK ASiT) (PAA) AŞILANMASI

Yukarıda başlığı/konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 142 sayfalık kısmına ilişkin, 20/09/2018 tarihinde ~~şahsım~~/**tez danışmanım** tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 3 'tür.

Uygulanan filtrelemeler:

1- Kaynakça hariç
2- Alıntılar hariç/~~dâhil~~
3- 5 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

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

Gereğini saygılarımla arz ederim.

27/09/2018
Tarih ve İmza

Adı Soyadı:	Ayşe BAKAR ATICI
Öğrenci No:	N13147107
Anabilim Dalı:	Kimya
Programı:	Kimya-Doktora
Statüsü:	☐ Y.Lisans x Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Olgun Güven
(Unvan, Ad Soyad, İmza)