

**DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALİK İMPLANT MALZEME  
YÜZEYLERİNİN ELEKTROPOLİMERİZASYON  
YÖNTEMİ İLE SENTETİK HİDROJEL  
POLİMERLE KAPLANARAK  
BİYOUYUMLULUĞUN ARTTIRILMASI**

**Duygu KORSACILAR**

**Şubat, 2012**

**İZMİR**

**METALİK İMPLANT MALZEME  
YÜZEYLERİNİN ELEKTROPOLİMERİZASYON  
YÖNTEMİ İLE SENTETİK HİDROJEL  
POLİMERLE KAPLANARAK  
BİYOUYUMLULUĞUN ARTTIRILMASI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü**

**Duygu KORSACILAR**

**Şubat, 2012**

**İZMİR**

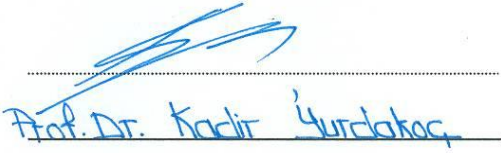
## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DUYGU KORSACILAR, tarafından YRD. DOÇ. DR. AYLİN ALBAYRAK yönetiminde hazırlanan “METALİK İMPLANT MALZEME YÜZEYLERİNİN ELEKTROPOLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE SENTETİK HİDROJEL POLİMERLE KAPLANARAK BİYOUYUMLULUĞUN ARTTIRILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

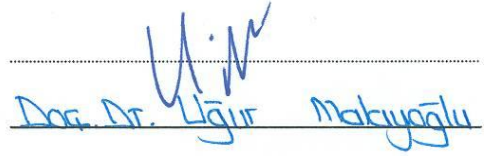


Yrd. Doç. Dr. Aylin ALBAYRAK

Yönetici



Jüri Üyesi



Jüri Üyesi



Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

109M045 nolu TUBİTAK projesi tarafından desteklenen tezimin her aşamasında, her tŸrlŸ desteği verdikleri için çok değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Aylin Ziylan ALBAYRAK ve Doç. Dr. Uğur MALAYOğLU'na, kıymetli bilgilerini benimle paylaŐtıkları ve zamanlarını ayırdıkları için bŸlŸmŸmŸzŸn araştırma gŸrevlilerine, yŸksek lisans ve doktora Ÿęrencisi arkadaşlarıma yardımlarından dolayı teŐekkŸr ederim.

Son olarak da bu noktaya gelebilmemde benden maddi manevi hiçbir desteği esirgemeyen aileme sonsuz teŐekkŸrlerimi sunarım.

Duygu KORSACILAR

# METALİK İMPLANT MALZEME YÜZEYLERİNİN ELEKTROPOLİMERİZASYON YÖNTEMİ İLE SENTETİK HİDROJEL POLİMERLE KAPLANARAK BİYOUYUMLULUĞUN ARTTIRILMASI

## ÖZ

Bu çalışmanın amacı metalik implant malzeme olarak kullanılan 316L paslanmaz çeliğinin yüzeyini elektropolimerizasyon yöntemini kullanarak biyo-uyumlu poli (HEMA-GDMA) ile kaplayıp malzemenin biyolojik uyumluluğunu ve işlevselliğini geliştirmektir. Elektropolimerizasyon hücresinde, başlatıcı olarak  $(NH_4)_2S_2O_8$  ve  $H_2SO_4$ , monomer olarak HEMA, çapraz bağlayıcı olarak GDMA, çalışma elektrotu olarak 316L paslanmaz çeliği, yardımcı elektrot olarak grafit elektrot ve referans olarak SCE (doymuş kalomel elektrot) kullanılmıştır. Ayrıca iletkenliği arttırmak amacı ile çözelti içerisine  $Na_2SO_4$  ilave edilmiştir. Kaplamanın metal yüzeyine tutunmasını arttırmak için deney öncesinde kaplanacak olan numuneler yüzey hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Kaplamanın kalınlığı, homojenliği ve yüzeye yapışma özelliği kullanılan başlatıcı türüne ve uygulanan voltaj değerine bağlı olarak değişmektedir. Yapılan çalışmada bu parametreler optimize edilmeye çalışılmış ve değişik kalınlık ve yapışma özelliğine sahip kaplamalar elde edilmiştir. Kaplama oluşumu ve yüzey morfolojisi optik mikroskop ve SEM ile incelenmiş ayrıca kaplamanın kimyasal karakterizasyonu FT-IR ve EDS ile tesbit edilmiştir. Yüzey pirofilometresi cihazından yararlanılarak kaplamaların pürüzlülük değerleri ve kalınlığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Elektropolimerizasyon, HEMA, biyomalzeme, hidrojel.

# COATING OF METALLIC IMPLANT SURFACES WITH SYNTHETIC HYDROGEL POLYMERS BY ELECTROPOLYMERIZATION METHOD TO INCREASE BIOCOMPATIBILITY

## ABSTRACT

The aim of this study is to coat 316L stainless steel which is used as an implant material with bio-compatible poly (HEMA-GDMA) by electropolymerization method and to develop the functionality and the bio-compatibility of the coatings. In the electropolymerization cell;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (sulphuric acid) were chosen as the initiators, while 316L stainless steel, graphite electrode and saturated calomel electrode (SCE) were chosen as working electrode, counter electrode, and reference electrode, respectively. Also,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was used for increasing the conductivity of the solution. In order to increase the adhesion of coatings, surface preparation processes were applied to the metal. Thickness, homogeneity and adhesion properties of the coating depend on the type of initiators, cross-linker concentration and applied voltage. First, optimum coating conditions were determined in terms of applied potential, initiators, monomer and cross-linker concentrations. These parameters were tried to be optimized and coatings with different thickness and morphologies were obtained. Surface morphologies of the coatings were examined by optical microscope and scanning electron microscope (SEM), the chemical characterizations were done using energy dispersive spectroscopy (EDS) and FT-IR. Surface thickness and roughness of the coatings were obtained by the surface profilometer device.

**Keywords:** HEMA, Biomaterial, Electropolymerization, Hydrogel.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ .....	iv
ABSTRACT.....	v
<b>BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM İKİ - TEORİK.....</b>	<b>3</b>
2.1 Biyomalzemeler .....	3
2.1.1 Biyo Uyumluluk .....	4
2.2 Biyometaller.....	7
2.2.1 Metalik Alaşımlar .....	7
2.2.1.1 Paslanmaz Çelikler.....	9
2.3 Biyopolimerler .....	11
2.3.1 Hidroksietilmetakrilat (HEMA) .....	14
2.3.2 Glikol Dimetakrilat (GDMA).....	15
2.3.3 Hidrojeller .....	15
2.4 Polimerlerin Yürüyüş Şekilleri ve Reaksiyon Sistemleri.....	17
2.5 Radikalik Polimerizasyon Mekanizması.....	18
2.5.1 Radikalik Polimerizasyonun Oluşum Basamakları.....	19
2.5.1.1 Başlama .....	19
2.5.1.2 İlerleme.....	19
2.5.1.3 Sonlanma .....	20
2.5.2 Zincir Transferi .....	21
2.6 Elektropolimerizasyon .....	22
2.6.1 Elektrokimyasal Hücre.....	24
2.6.1.1 Çalışma Elektrodu.....	24
2.6.1.2 Referans Elektrot.....	24
2.6.1.3 Yardımcı Elektrot.....	24

2.7 Potansiyodinamik Polarizasyon .....	26
2.7.1 Anodik Tarama.....	28
2.7.2 Katodik Tarama.....	29
<b>BÖLÜM ÜÇ – LİTERATÜR ÖZETİ .....</b>	<b>30</b>
<b>BÖLÜM DÖRT- MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>38</b>
4.1 Deney Numunelerinin Hazırlanması.....	38
4.2 Elektropolimerizasyon Prosedürü .....	38
4.3 Test Cihazları .....	40
4.3.1 Potansiyostat/Galvonastat .....	40
4.3.2 FT-IR.....	40
4.3.3 Optik Mikroskop .....	40
4.3.4 Yüzey Pirofilometresi .....	41
4.3.5 SEM .....	41
4.3.6 EDS .....	41
4.3.7 Altın Kaplama Cihazı.....	41
<b>BÖLÜM BEŞ – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>42</b>
5.1 Kaplama Parametreleri.....	42
5.1.1 Başlatıcıların İndirgenme Potansiyellerinin Belirlenmesi .....	42
5.1.2 Kaplama Oluşumunu Sağlayan Optimum Potansiyel Değerin ve Çözelti Kombinasyonlarının Belirlenmesi.....	44
5.1.3Poli(HEMA-GDMA) Karakterizasyonu .....	50
5.1.4 Çözelti Konsantrasyon Parametrelerinin Belirlenmesi .....	51
<b>BÖLÜM ALTI –SONUÇLAR .....</b>	<b>61</b>
<b>REFERANSLAR.....</b>	<b>63</b>

## BÖLÜM BİR

### GİRİŞ

İnsanoğlunun ömrünün uzaması ile implant malzemelere olan ihtiyaç artmaktadır. Mevcut kullanılan implant malzemeler, birçok hasta için çözüm olabilse de, uzun vadede performansları yeterli değildir. Bunun sebepleri; implant malzeme ile doğal kemik dokusu arasındaki mekanik özelliklerin farklılık ve implant malzeme ve onu saran vücut dokusu arasındaki uyumsuzluk gösterilebilir.

Biyomalzemeler metalik, seramik ve polimer malzemeler olarak üç gruba ayrılırlar. Günümüzde kullanılmakta olan birçok ortopedik implantlarda ve diş implantlarında korozyona karşı koyabilme kabiliyetlerinin ve mekanik dayanımlarının yüksek olması ayrıca biyo-uyumlu olmaları nedeniyle titanyum alaşımları, kobalt-krom alaşımları ve paslanmaz çelikler tercih edilmektedir. Paslanmaz çelikler diğer malzemelerin yanında düşük maliyetli ve kolay işlenebilir olması nedeniyle implant uygulamalarında daha geniş bir alana sahiptir.

İmplant malzemeler vücut içerisinde kullanımları sırasında istenilen mekanik özellikleri karşılayabilmekte ancak implant ve canlı doku arasında zaman zaman bir takım uyumsuzluklara rastlanmaktadır (Prabakaran ve diğer., 2006) Bu uyumsuzlukları minimize etmek amacı ile bu çalışmada metal implant yüzeyi çapraz bağlı poli(HEMA-GDMA) hidrojel ile kaplanmıştır. Poli(HEMA) biyo-uyumluluğundan dolayı üzerinde oldukça yoğun çalışılan bir polimerdir. Yapısındaki birincil alkol grubundan (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH) dolayı yüksek hidrofilikliğe sahiptir, bu özelliğinden ötürü; hidrojel hazırlamada, hücre, enzim, ilaç gibi biyo-aktif molekülleri bağlamada, esnek optik lens yapımında tercih edilmektedir (Filmon ve diğer., 2002). Daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen bilgilere göre poli(HEMA) jeller, üzerinde kalsinasyona olanak verdiği için kemik veya diş hasarlarının tamir edilmesinde kullanılabilir. Bu sebepten dolayı poli(HEMA), yumuşak doku protezleri, diş dolgu malzemeleri ve diş yapıştırıcıları gibi birçok malzemenin de içeriğine girmiştir (Prashantha ve diğer., 2002).

Bu çalışmada kaplama yöntemi olarak seçilen elektropolimerizasyon tekniği metal yüzeyinde pasif film oluşturulması ve korozyon dayanımının artırılması için kullanılan en ideal yöntemdir (De Giglio ve diğer., 2005). Solüsyon içerisine konulan HEMA (hidroksietil metakrilat) monomeri ve GDMA (gliserin dimetakrilat) çapraz bağlayıcısı,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (amonyum persülfat) ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (sülfürik asit) başlatıcı maddelerinin, uygulanan voltajın etkisiyle radikal oluşturmaları sonucu metal yüzeyinde polimerize olmaya başlamakta ve yüzeyde polimerik bir film tabakası meydana gelmektedir. Ayrıca elektrolitin iletkenlik değerini arttırmak amacı ile  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kullanılmıştır. Kaplamalar, kullanılan başlatıcı türü, çapraz bağlayıcı oranı ve uygulanan voltaj değerine bağlı olarak optimize edilmeye çalışılmış ve değişen kaplama özellikleri çeşitli test cihazları ile incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve optik mikroskop yardımıyla numunelerin farklı bölgelerinden farklı büyütmelelerde görüntüler alınarak kaplamanın varlığı ispat edilmiş ve yüzey morfolojisi ile ilgili karşılaştırmalar yapılmıştır. EDS ve FT-IR yardımı ile kaplamanın kimyasal karakterizasyonuna bakılmıştır. Yüzey pirofilometresi cihazı yardımıyla belirli bir yük altında kaplamaların pürüzlülük değerleri ve kalınlıkları belirlenmiştir.

## BÖLÜM İKİ

### TEORİK

#### 2.1 Biyomalzemeler

Biyo-malzemeler genellikle vücuttaki organın veya dokunun fonksiyonlarını iyileştirmek veya yerine geçmek için seçilen yapay veya doğal malzemelerdir. Vücut ortamında başarılı çalışabilmeleri, işlevlerini yerine getirebilmeleri için sahip olmaları gereken özellikler vardır:

1. Biyo-uyumlu olmalıdırlar: Bu özellik, vücudun tahammül edemeyeceği bölgesel veya sistemli tepkimeleri göstermeden fonksiyonlarını yerine getirebilmesidir.

2. Korozyona veya yıpranmaya karşı dirençli olmalıdırlar; vücut şartları malzemenin performansına ters yönde etki göstermemelidir.

3. İyi mekanik özelliklere sahip olmalıdırlar; bu durum özellikle yük taşıyıcı iskelet yapısında kullanılmak üzere hazırlanan cihazlarla ilgili önemli bir biyomalzeme kriteridir.

Buna ilave olarak ortopedik biyo-malzemeler total eklem yer değiştirmelerinde kullanıldıklarında yeterli aşınma direncine sahip olmalıdır. Bu özellik bilhassa biyo-uyumluluk problemlerini minimize etmek, uygun eklem fonksiyonlarını kararlı kılmak ve aşınan malzemelere karşı biyolojik reaksiyonları en aza indirmek için gereklidir.

Ortopedik biyo-malzemeler, çatlakların tamirinde, gerekli cihazların geliştirilmesinde, yumuşak doku yara tamirlerinde ve kas iskelet hastalıklarının tamirinde önemli gelişmeler sağlayan total eklem artroplastisinde başarıyla kullanılmaktadır.

Implant malzemenin seçiminde, kullanımında ve gerçekçi bir klinik performansın sağlanmasında biyo-malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyi bilinmesi önemlidir (Buckwalter ve diğer., 2000, s.182).

### *2.1.1 Biyo Uyumluluk*

Biyo uyumluluk kısaca, malzeme ve vücut sıvılarının kimyasal etkileşimi ve bu etkileşimin fizyolojik sonuçlarının vücuda ne kadar zarar verip vermediğidir. Bir malzemenin biyo uyumlu olması için bulunduğu canlıdaki fizyolojik ortam tarafından kabul edilmesi gerekir. Bu yaklaşımlara rağmen biyo uyumluluğun çok kesin bir tanımı yoktur. Çünkü kullanılan malzemenin vücudun neresinde ve ne amaçla kullanılacağı bu tanımı belirler. Direkt kanla temas edecek malzemeyle, direkt kemikle temas edecek malzemenin biyo uyumluluk tanımları birbirinden çok farklıdır. Başka bir tanımla biyo malzemeler, yaşayan sistemlerin içerisinde veya onlarla ilişkide olan sistematik ve farmakolojik olarak reaksiyona girmeyen malzemelerdir. Araştırmacılar, “biyomalzeme” ve “biyo uyumluluk” terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyo uyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliği olup, vücut ile uyuşabilirlik olarak tanımlanabilir. Biyomalzemeler, kendilerini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu vb.) oluşturmeyen malzemelerdir (Anonim, bt). Wintermantel ve Mayer, 1996 yılında yayınladıkları makalelerinde, biyo uyumluluk terimini biraz genişleterek, biyomalzemenin yapısal ve yüzey uyumluluğunu ayrı ayrı tanımlamışlardır. Yüzey uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur.

Biyomalzemeler, insan vücudunun çok değişken koşullara sahip olan ortamında kullanılırlar. Örneğin vücut sıvılarının pH değeri farklı dokulara göre 1 ila 9 arasında değişir. Günlük aktivitelerimiz sırasında kemiklerimiz yaklaşık 4 MPa, tendonlar ise 40-80 MPa değerinde gerilime maruz kalır. Bir kalça eklemindeki ortalama yük, vücut ağırlığının 3 katına kadar çıkabilir, sıçrama gibi faaliyetler sırasında ise bu

değer vücut ağırlığının 10 katı kadar olabilir. Vücudumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekmektedir.

Geçmişte gerek tahta, kauçuk gibi doğal malzemelerin, gerekse altın, cam gibi yapay malzemelerin biyomalzeme olarak kullanımı deneme yanılma yoluyla yapılmaktaydı. Vücudun bu malzemelere verdiği cevaplar son derece farklıydı.

Belirli koşullar altında, bazı malzemeler vücut tarafından kabul görürken, aynı malzemeler, koşullar değiştiğinde vücut tarafından reddedilebilmekteydi. Son 30 yıl içinde biyomalzeme/doku etkileşimlerinin anlaşılması konusunda önemli bilgiler elde edilmiş bulunuyor. Biyo uyumluluğu yüksek olan malzemeler, kısacası biyomalzemeler metaller, seramikler, polimerler ve kompozit malzemeler olarak gruplandırılmaktadır (tablo 2.1). Alüminyum oksit, biyo aktif cam, karbon ve hidroksiapatit (HA) biyo uyumlu seramik malzemelere örnek olarak verilebilmektedir. Biyo malzeme olarak kullanılan metaller ve alaşımlar ise, altın, tantal, paslanmaz çelik ve titanyum alaşımları ve polietilen (PE), poliüretan (PU), politetrafloroetilen (PTFE), poliasetal (PA), polimetilmetakrilat (PMMA), polietilenteraftalat (PET), silikon kauçuk (SR), polisülfon (PS), polilaktik asit (PLA) ve poliglolik asit (PGA) gibi çok sayıda polimer, tıbbi uygulamalarda kullanılmaktadır. Her malzemenin kendine özgü uygulama alanı mevcuttur. Polimerler, çok değişik bileşimlerde ve şekillerde (lif, film, jel, boncuk, nanopartikül) hazırlanabilmeleri nedeniyle biyomalzeme olarak geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Ancak, bazı uygulamalar için; örneğin ortopedik alanda-mekanik dayanımları zayıftır.

Ayrıca, sıvıları yapısına alarak şişebilir ya da istenmeyen zehirli ürünler (monomerler, antioksidanlar gibi) salgılayabilmektedirler. Daha da önemlisi, sterilizasyon işlemleri (otoklavlama, etilen oksit, <sup>60</sup>Co radyasyonu) polimer özelliklerini etkilemektedir. Metaller, sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve yıpranmaya karşı dirençli olmaları nedeniyle biyomalzeme olarak bazı uygulamalarda tercih edilmektedir. Metallerin olumsuz yanları ise, biyo

uyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yüksek yoğunlukları ve alerjik doku reaksiyonlarına neden olabilecek metal iyonu salımıdır. Seramikler, biyo uyumlulukları son derece yüksek olan ve korozyona dayanıklı malzemelerdir. Fakat bu avantajlarının yanı sıra, kırılğan, işlenmesi zor, düşük mekanik dayanıma sahip, esnek olmayan ve yüksek yoğunluğa sahip malzemelerdir. Homojen özellik gösteren ve kullanım açısından dezavantajlara sahip olan tüm bu malzeme gruplarına alternatif olarak da kompozit malzemeler geliştirilmiştir.

Tablo 2.1 Vücut içinde kullanılan malzemeler (Park, 2000, s.7).

<b>Malzemeler</b>	<b>Avantajları</b>	<b>Dezavantajları</b>
<b>Polimerler</b>	Elastiklik, kolay üretim	Dayanıksız, zamanla deforme olabilir veya bozunabilir
<b>Metaller</b>	Dayanıklı, sert ve düktil	Korozif, yoğun ve üretimi zor
<b>Seramikler</b>	Biyo-uyumlu, basınca dayanıklı	Kırılğan, dayanıksız, üretimi zor
<b>Kompozitler</b>	Güçlü, istenilene göre üretim	Üretimi zor

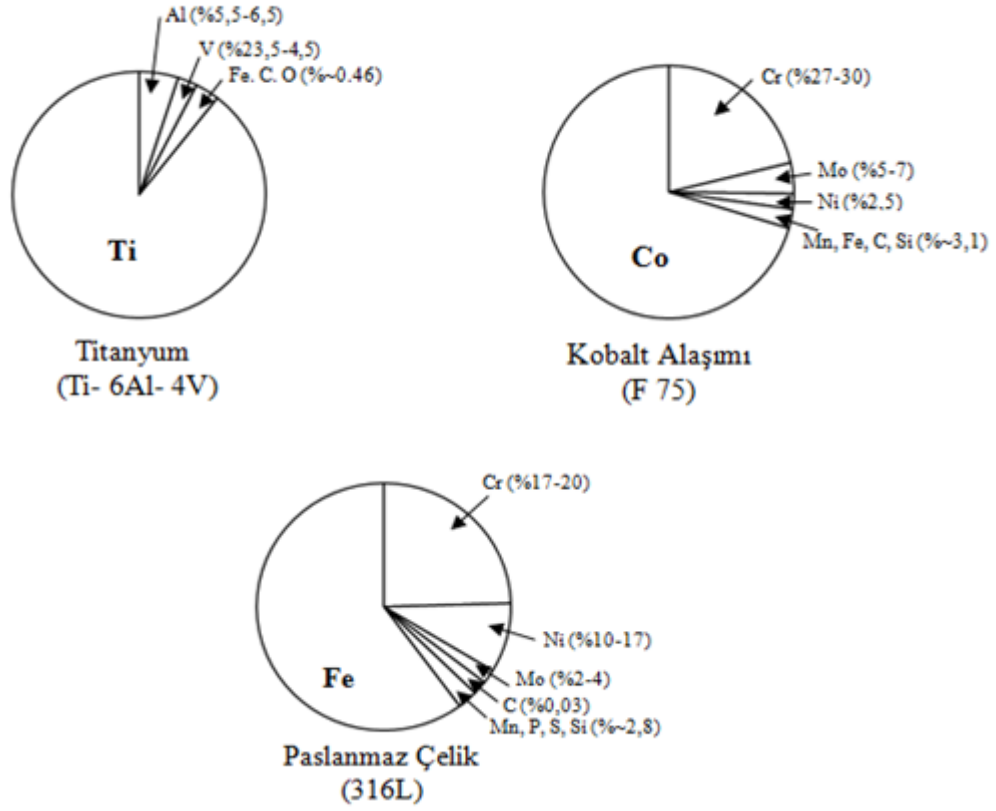
Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta da toplamak olasıdır. Ortopedik ve diş implantları, genelde birinci grup kapsamına giren metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri polimerlerden üretilmektedir. Ancak, böyle bir gruplandırma her zaman geçerli değildir. Örneğin, bir kalp kapakçığı polimer, metal ve karbondan hazırlanabilir; bir kalça protezi de metal ve polimerlerin kompozitlerinden oluşturulabilmektedir (Gümüşderelioğlu, 2002, s.2).

## 2.2 Biyometaller

### 2.2.1 Metalik alaşımlar

Metalik alaşımlar ortopedide geniş kullanım alanı bulmuştur. Bu alaşımlar metalik ve metalik olmayan elementlerin çözeltilerinden veya karışımlarından meydana gelen metallerdir. Elementlerin kombinasyonu total eklem artroplastisinde implant bileşenlerinin veya parçalarının veya çatlak iyileştirme gereçlerinin yük altındaki çalışma koşullarında gereken yüksek mukavemet, süneklik, elastik modülü, korozyon direnci ve biyo uyumluluk özelliklerini kazandırmak için kullanılır. Ortopedide kullanılan üç genel alaşım türü; paslanmaz çelikler, Co-Cr alaşımları, Ti alaşımlarıdır. Bunların hiçbirisi özel olarak ortopedik ve biyomedikal uygulamalar için geliştirilmemiştir. Bunların kanıtlanan mukavemetleri havacılık, deniz ve kimyasal endüstrilerde gösterdikleri korozyon direnci bu malzemelerin implant için kullanılmak üzere adaptasyonunu sağlamıştır. Bunların belirgin olan özellikleri moleküler yapıları, mikroyapıları ve kompozisyonları göz önüne alınarak anlaşılır (şekil 2.1), (Buckwalter ve diğer., 2000, s.188).

Tablo 2.2'de bu alaşımların mekanik özellikleri belirtilmiştir. Bu çalışmada metalik implant malzeme olarak 316L paslanmaz çelik kullanılmıştır.



Şekil 2.1 Üç yaygın ortopedik alaşımın kompozisyonu (Buckwalter ve diğer., 2000, s.191).

Tablo 2.2 İmplant metallerinin tipik mekanik özellikleri (Buckwalter ve diğer., 2000, s.192).

Malzeme	ASTM kodu	Şartlar	Elastisite modülü (GPa)	Akma mukavemeti (MPa)	Kopma mukavemeti (MPa)	Dayanıklılık limiti (MPa)
Paslanmaz çelikler	F55, F56, F138, F139	Tavlama	190	331	586	241-276
		%30 soğuk işleme	190	792	930	310-448
		Soğuk dövme	190	1213	1351	820
Kobalt alaşımları	F75	Tavlama	210	448-517	655-889	207-310
		Hip	253	841	1277	725-950
	F799	Sıcak dövme	210	896-1200	1399-1586	600-896
	F90	Tavlama	210	448-648		951-1220

		%44 soğuk işleme	210	1606	1896	586
	F562	Sıcak dövme	232	965-1000	1206	500
		Soğuk dövme / yaşlandırma	232	1500	1795	689-793
<b>Titanyum alaşımları</b>	F67	%30 soğuk işleme	110	485	760	300
	F136	Dövme, tavlama	116	896	965	620
		Dövme / ısı işlem	116	1034	1103	620-689

### 2.2.1.1 Paslanmaz Çelikler

Ortopedik uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan paslanmaz çelikler grade-2 316L' dir ve malzeme ASTM standartlarında F138 olarak bilinir. 316 sayısal tanımlama alaşımın paslanmaz, östenitik çelikler grubuna dahil olduğunu, L ise C konsantrasyonunun düşük olduğunu gösterir (< % 0,03). Diğer çelikler gibi 316L paslanmaz çelikte Fe-C alaşımıdır. Ana alaşım elemanı olarak Cr-Ni-Mo elementlerini ve daha düşük seviyede Mn-P-S ve Si ihtiva eder (Şekil 2.1). Alaşım elementleri mikroyapıya dolayısıyla çeliğin korozyon özelliğine etki eder. Mikroyapı içindeki Cr metal yüzeyinde çok kuvvetli yapışmış  $Cr_2O_3$  meydana getirir ve korozyon ortamına maruz bırakıldığında çevre ile bulk malzeme arasında pasif bir tabaka oluşturarak korozyon direnci sağlar. Ortopedik paslanmaz çelik cihazlar kuvvetli nitrik asit banyolarına daldırılarak pasifleştirilir. Bunun amacı yüzeyde oksit tabakası yaratmaktır. Pasif oksit tabakasının yaratılması elektrokimyasal korozyon hızını pasif tabakanın olmadığı duruma göre 1000 ile 1.000.000 kez azaltır. Metalik alaşımların çoğu oksijene karşı oldukça aktiftir ve metal atmosfere açık bırakıldığında doğal bir oksit tabakası oluşur. Nitrik asit banyoları gibi standart metotlar oksit tabakasını geliştirmek ve korozyona karşı uygun bir direnç yaratıldığından emin olmak için kullanılır.

Krom, çeliğe paslanmazlık kalitesi kazandırırken, yüzey merkezli kübik (YMK) östenit fazından daha zayıf olan hacim merkezli kübik (HMK) ferritik fazı stabilize

eder. Molibden ilavesi korozyon direnci sağlamak, silisyum ve mangan ile birlikte imalat proseslerinde yardımcı olmak ve aynı zamanda ferritik fazı kararlı halde tutmak için kullanılır. Östenit fazını kararlı kılan paslanmaz içindeki nikeldir ve nikel kuvvetli bir mikroyapı oluşumunu garanti eder.

Korozyon direncini yüksek tutmak için 316L paslanmaz çeliğinde karbon konsantrasyonu düşük tutulmalıdır. Daha yüksek karbon konsantrasyonlarında karbonun krom ile birleşerek gevrek krom karbür oluşturma eğilimi vardır. Bu krom karbürler tane sınırlarına yığılarak korozyondan kaynaklanan çatlamalara karşı malzemeyi önemli ölçüde zayıflatır. Hassaslaşma olarak bilinen bu durum karbon miktarı çok yüksek olan paslanmaz çeliklerden yapılmış ortopedik implantların mekanik hasarından doğrudan sorumludur.

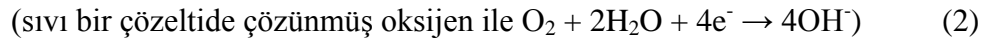
316L paslanmaz çeliğinde ASTM özellikleri çelik üretim işlemlerinden kaynaklanan, karbür ve inklüzyonlar açısından temiz östenitik mikroyapıları çağrıştırır. Tavsiye edilen tane boyutu ortopedik uygulamalarda yeterli mukavemeti güvence altına almak için her yönde yaklaşık 100 mikrondur. Tane boyutu, katılaşma işlemi ve malzemenin soğuk şekillenmesi ve katılaşma sonrası ısıtma işlemleriyle kontrol edilebilir. Paslanmaz çelik ortopedik uygulamalar için % 30 civarlarında soğuk şekillendirilir. Paslanmaz çeliğin tavlama ve %30 soğuk şekil değiştirmiş şartlardaki mekanik özellikleri Tablo 2.2 de verilmiştir.

İmplant uygulamalarında paslanmaz çeliğin olumsuz yönü aralık ve gerilmeli korozyon olaylarına hassas olmasıdır. Herhangi bir korozyon işleminde 1. ve 2. reaksiyonlar söz konusudur.

#### 1. Metalin yükselttiği anodik reaksiyon



## 2. Elektronların tüketildiği katodik reaksiyon



Bu reaksiyonlar paslanmaz çelik implantının yüzeyi üzerinde düzgün bir hızla başlangıçta gelişir. Özellikle kemik plakaları ve kemik vidalarının bağlantı yerlerinde bu durum söz konusudur. Fakat vida başının alt kısmı ile plaka üzerindeki başlık oyuğu arasındaki aralıklarda bu reaksiyonlar geliştikçe aralık oksijen açısından fakirleşir. Aralık bölgede vida ve plakanın korozyonu devam ederken aralık dışındaki plaka ve vida kısımlarında katodik reaksiyon meydana gelir. Aralık kısmında oksijence zayıflayan sıvı hemen yenilenemediği için aralık bölgesine akan  $\text{Cl}^-$  iyonları anodik reaksiyonun saldıgı katyonlar tarafından aralık bölgesine çekilir. Aralık bölgesinde pH ve metal oksidasyonu hızlanır.

Korozyon ve buna bağlı uzun dönemli biyo uyumluluk ile ilgili kaygılar nedeniyle paslanmaz çelik öncelikle kırık ve omurga fiksasyonlarında kullanılmıştır. Bu tür uygulamalar iyileşme meydana gelinceye kadar cihazın yeterli mukavemete sahip olmasını iyileşme olduktan sonrada çıkarılmasını gerektirir. Charmley tipi kalça protezinin femur bileşenlerindeki gibi kalıcı implantlar paslanmaz çeliklerden yapılmıştır ki buda yüksek mukavemet ihtiyacı gösteren uygulamalarda paslanmaz çeliğin emniyetli olduğunu göstermiştir (Buckwalter ve diğer., 2000, s.190).

## 2.3 Biyopolimerler

Polimer, küçük, tekrarlanabilir birimlerin oluşturduğu uzun-zincirli moleküllere denir. Tekrarlanan birimler, “mer” olarak adlandırılır. Senteze başlarken kullanılan küçük molekül ağırlıklı birimlereyse “monomer” adı verilir. Polimerlerin özellikleri, yapı taşları olan monomerlerden büyük farklılık gösterir.

Nişasta, selüloz, doğal kauçuk ve DNA (genetik materyal), doğal polimerler grubuna girerler. Günümüzde çok sayıda sentetik polimer de bulunur. Genellikle

monomerler, karbon ve hidrojen atomlarından oluşurlar ve bu durumda polimer yapısı uzun hidrokarbon zincirine sahiptir. Bu tür monomerlerin en basiti “etilen” dir. ( $H_2C=CH_2$ ) ve oluşturduğu polimer de “polietilen” olarak adlandırılır. Çok sayıda etilen molekülü yapılarındaki çift bağın açılması sonucu, kovalent bağlarla bağlanarak polietilen zincirini oluştururlar.

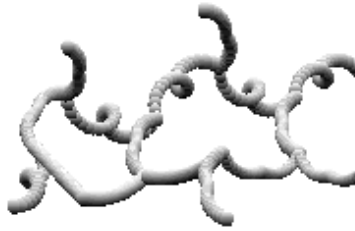
Genellikle “polimer” denildiğinde akla gelen, bu hidrokarbon zincirine sahip “organik polimerler”dir. Ancak, hidrojen ve karbon atomlarından başka atomlardan meydana gelen polimerler de vardır. Örneğin, silisyum (Si), azot (N), ya da fosfor (P) atomlarından oluşan polimer zincirleri de olur ve bu tür polimerler “inorganik polimerler” olarak adlandırılır.

Polimer zincirleri, doğrusal yapıda, yani düz bir çizgi halinde olabileceği gibi, “dallanmış” yapıda da olabilirler. Bu yapılar, polimer ana zincirine diğer zincirlerin yan dal olarak bağlanmasıyla oluşurlar. Bu yan dallar başka bir ana zincirle bağlandığıdaysa, “çapraz-bağlı” polimerler oluşur. Dallanma, polimerlerin uygun çözücülerdeki çözünürlüğünü zorlaştırır, çapraz-bağlı yapılar çözünmeyip, çapraz bağ yoğunluğuna bağlı olarak şişme eğilimi gösterirler (şekil 2.2) (Gümüşderelioğlu, 2002, s.8).

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere hergün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur (Baysal, 1994).



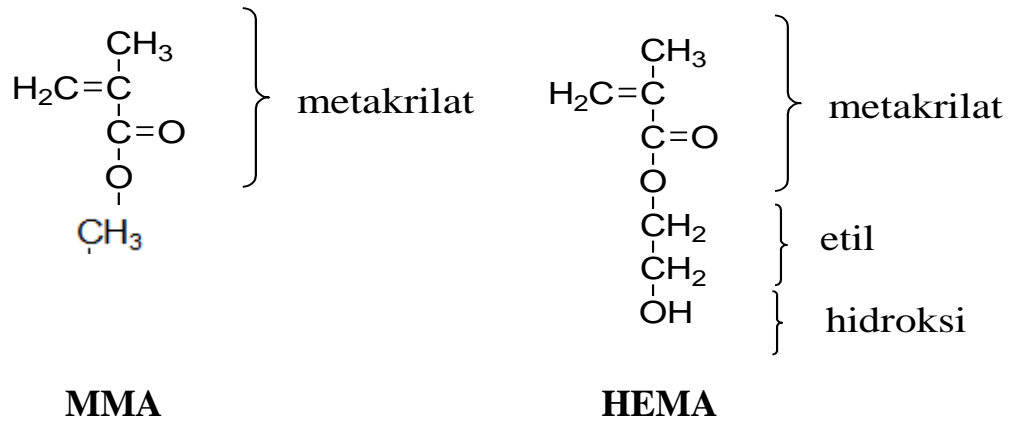
Doğrusal (Lineer) Polimer

Dallanmış (Branched)  
Polimer

Ağ (Network) Polimer

Şekil 2.2 Polimer Moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri.

Polimetil metakrilat (PMMA), hidrofobik, doğrusal yapıda bir zincir polimeridir. Oda sıcaklığında camsı halde bulunur. Lucite ve Plexiglas ticari isimleriyle tanınır. Işık geçirgenliği, sertliği ve kararlılığı nedeniyle göz içi lensler ve sert kontakt lenslerde kullanımı yaygındır. Yumuşak kontakt lenslerse, aynı ailenin bir başka polimerinden hazırlanırlar. Bu polimer, metil metakrilata metilol ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) grubunun eklenmesiyle oluşan 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) monomerinden sentezlenir (şekil 2.3). Yumuşak kontakt lensler, poli(HEMA)'nın az miktarda etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) ile çapraz bağlanmasıyla hazırlanırlar. Çapraz bağlanma, sulu ortamda polimerin çözünmesini engeller ve bu durumdaki polimer “şişmiş hidrojel” olarak adlandırılır (Gümüşderelioğlu, 2002, s.8).



Şekil 2.3 MMA ve HEMA monomerlerinin kimyasal gösterimi.

### 2.3.1 Hidroksietilmetakrilat (HEMA)

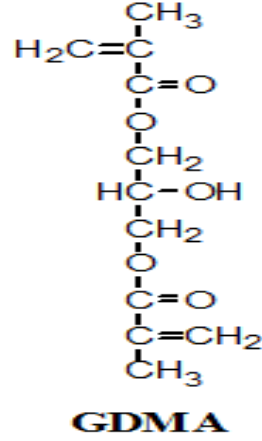
Hidroksietilmetakrilat (HEMA), poli(hidroksietilmetakrilat), poli(HEMA), polimerini yapmak için kullanılan bir monomerdir. Kaynama noktası 198°C olan renksiz, şeffaf bir sıvıdır. HEMA'nın katılma polimerizasyonu ile polimeri elde edilir.

Poli(HEMA) biyo-uyumluluğundan dolayı üzerinde oldukça yoğun çalışılan bir polimerdir. Yapısındaki birincil alkol grubundan dolayı (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH) yüksek hidrofiliğe sahiptir, bu özelliğinden dolayı; hidrojel hazırlamada, hücre, enzim, ilaç gibi biyo-aktif molekülleri bağlamada, esnek optik lens yapımında tercih edilmektedir.

Daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen bilgilere göre poli(HEMA) jeller, üzerinde kasifikasyona olanak verdiği için kemik veya diş hasarlarının tamir edilmesinde kullanılabilir. Bu sebepten dolayı implantlar, yumuşak doku protezleri, diş dolgu malzemeleri ve diş yapıştırıcıları gibi birçok malzemenin de içeriğine girmiştir (Prashantha ve diğer., 2002).

### 2.3.2 Glikol Dimetakrilat (GDMA)

Etilen Glikol Dimetakrilat (EGDMA), iki birim metakrilik asit ve bir birim etilen glikol'ün bir araya gelmesiyle oluşmaktadır (şekil 2.4). EGDMA serbest radikalik çapraz bağlanma reaksiyonlarında kullanılabilir. Moleküler formülü  $C_{10}H_{14}O_4$ 'dür.



Şekil 2.4 GDMA'nın kimyasal gösterimi.

### 2.3.3 Hidrojeller

Hidrojel, suda şişebilen, çapraz-bağlı polimerik yapılara denir. Bir ya da daha çok sayıda monomerin polimerizasyon reaksiyonu ile hazırlanırlar. Ana zincirler arasında hidrojen bağları veya van der Waals etkileşimleri gibi bağlanmalar mevcuttur. Bu nedenle çözünmezdirler. Hidrojeller, tıbbi uygulamalar açısından sahip oldukları üstün özellikler nedeniyle son 30 yıldır ilgi odağı durumundadırlar. MMA-HEMA kopolimerinin şişmesiyle saf poli(HEMA)'ya nazaran düşük olur. Ayrıca, istenilen özelliklerin kazandırılabilmesi amacıyla hidrojeller çeşitli malzemelerle birleştirilebilirler. Hidrojellerin ilk uygulaması, kontakt lensler olarak ortaya çıkar. Mekanik kararlılıklarının iyi oluşu, yüksek oksijen geçirgenliği ve uygun kırınım indisine sahip oluşları, kontakt lenslerde kullanılmalarının temel nedenidir.

Hidrojellerin diğer uygulamaları; yapay tendon materyalleri, yara-iyileşmesinde biyoyapışkan madde, yapay böbrek zarları, yapay deri, estetik cerrahide malzeme olarak kullanımları şeklinde sıralanabilir.

Son yıllardaki en önemli uygulamalardan biriyse eczacılık alanında, kontrollu ilaç salan sistemlerdeki kullanımlardır. Örnek olarak insülin salımı verilebilir. İnsülin salımının kontrolü, glikoz seviyesinde artma olduğunda daha fazla insülin salabilen akıllı hidrojellerin yardımıyla başarılabilmektedir. Pek çok glikoz-cevaplı hidrojel sistemi, pH'ya duyarlı polimerlerden (HEMA-dimetilaminoetil metakrilat kopolimeri) hazırlanmaktadır.

Hidrojellerin ileri uygulamalarından biri de yapay kasların geliştirilmesidir. Elektrokimyasal uyarıları mekanik işe çeviren akıllı hidrojeller, insan kas dokusu işlevi görebilir. Bu özellikten yararlanarak yapay kaslar yapılmaktadır. Biyoteknolojik uygulamalarda da, özellikle biyoaktif proteinlerin ayrılmasında hidrojellerden faydaniılmaktadır.

Tıbbi uygulamalarda en yaygın olarak kullanılan hidrojel, çapraz-bağlı poli(HEMA), doğal dokulara büyük bir benzerlik gösterir.... Normal biyolojik reaksiyonlarda inert'tir. Bozunmaya dirençlidir, vücut tarafından emilmez, ısıyla steril edilebilir, çok değişik şekil ve formlarda hazırlanabilir.

Tıbbi öneme sahip diğer hidrojel, poliakrilamid'dir. HEMA ve akrilamid monomerlerinin yanısıra, N-vinil-2-pirolidon (NVP), metakrilik asit (MAA), metil metakrilat (MMA) ve maleik anhidrit (MAH) tıp amaçlı hidrojel formulasyonlarında sıklıkla yer alırlar. Örneğın poli(NVP), yumuşak kontakt lenslerde kullanılır. Az miktardaki MAA, poli(HEMA)'nın şişmesini büyük ölçüde arttırır (Gümüşderelioğlu, 2002, s.8).

## 2.4 Polimerizasyon Yürüyüş Şekilleri ve Reaksiyon Sistemler

Polimerlerin sentezinde farklı kimyasal tepkimelerden yararlanır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından tablo 2.3 de verildiği üzere iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar.

Tablo 2.3 Polimerizasyon yöntemleri

---

### **Polimerizasyon Yöntemleri**

1. Kondensasyon (Basamaklı) polimerizasyonu
  2. Katılma polimerizasyonu
    - 2.1. Radikalik katılma polimerizasyonu
    - 2.2. İyonik katılma polimerizasyonu
      - 2.2.1. Anyonik katılma polimerizasyonu
      - 2.2.2 Katyonik katılma polimerizasyonu
- 

Basamaklı polimerizasyon da polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbiri ile tepkimeye girebilir. Polimer zincirleri adım adım ve yavaş bir şekilde büyürler ve yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir. Katılma polimerizasyonunda ise monomerler aktif merkezlere birer birer katılarak polimer zincirlerini büyütürler, polimerizasyon süresince zincir büyüklüğü fazlaca değişmez. Basamaklı polimerizasyon üzerinde elde edilen polimerlere *basamaklı polimerler*, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere *katılma polimerleri* denir.

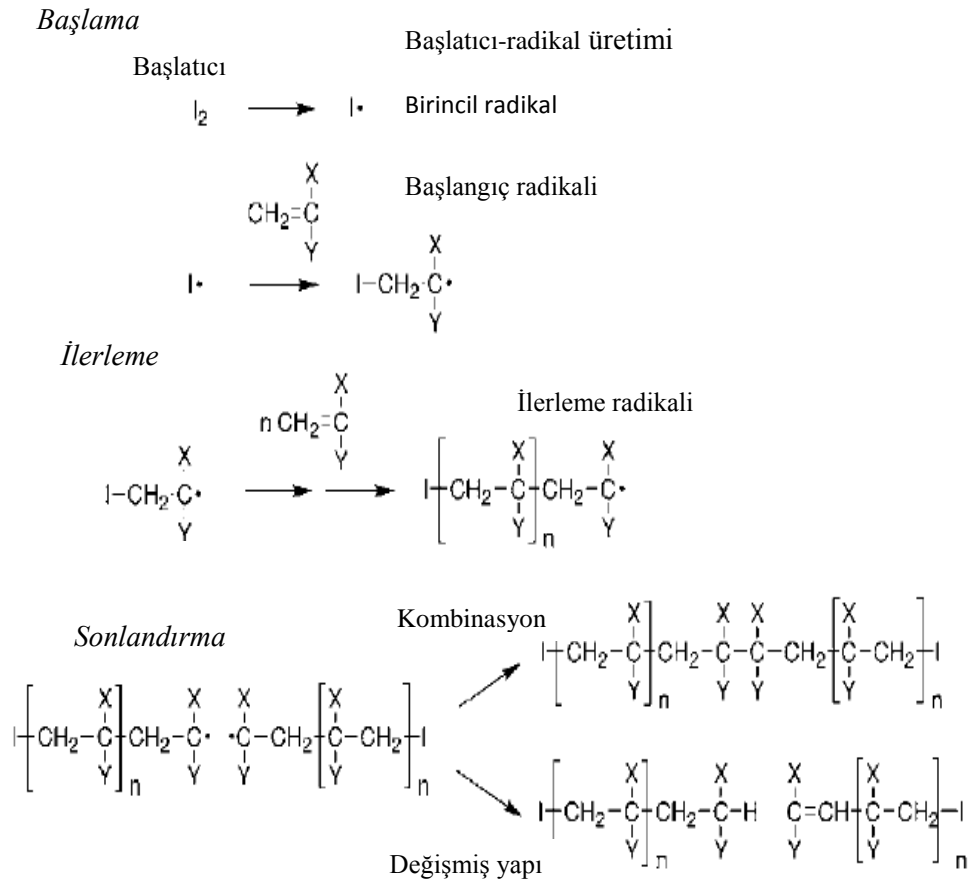
Bu çalışmada kullanılan elektropolimerizasyon tekniği, radikalik katılma polimerizasyonu tepkimelerini tetiklemektedir (Saçak, 2005).

## 2.5 Radikalik Polimerizasyon Mekanizması

Radikalik polimerizasyonun en büyük avantajı oldukça basit şartlar altında gerçekleştirilebilir olmasıdır. Bu polimerizasyon tekniği hem endüstride, hem de laboratuvar çalışmalarında polimer sentezinde oldukça geniş uygulama alanına sahiptir. Ticari polimerlerin önemli bir kısmı radikalik polimerizasyon üzerinden üretilmektedir.

Radikalik polimerizasyon üç basamaktan oluşmaktadır (şekil 2.5):

- Başlama basamağı
- İlerleme basamağı
- Sonlanma basamağı



Şekil 2.5 Radikalik polimerizasyon basamaklarının şematik gösterimi (Moad ve Solomon, 1996, chap. 1).

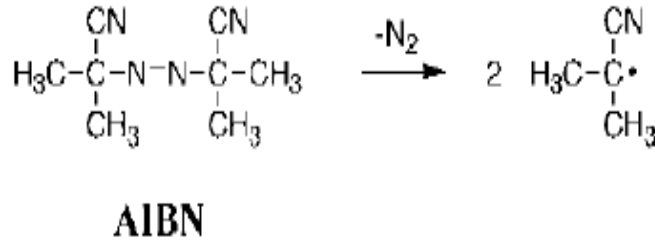
## 2.5.1 Radikalik Polimerizasyonun Oluşum Basamaklar

### 2.5.1.1 Başlama

Başlama, birincil radikal oluşumu ile başlayan reaksiyon dizisi olarak tanımlanmaktadır. Klasik olarak bilindiği üzere radikalik polimerizasyonu teşkil eden zincir reaksiyonunun ilk basamağını oluşturmaktadır.

Şekil 2.6'da başlatıcı olarak sıklıkla kullanılan azobisisobutyronitrile (AIBN) gösterilmektedir. AIBN başlatıcısı birincil radikal oluşturarak monomere saldırarak ve başlangıç radikalini meydana getirecektir (Moad ve Solomon, 1996, chap. 3).

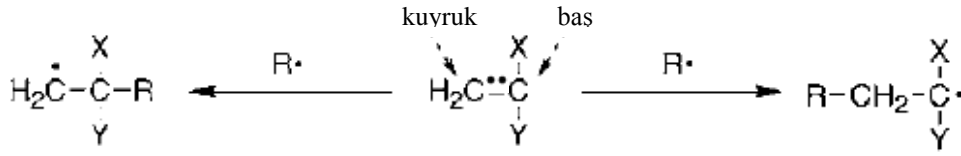
Başlatıcının ısı, ışık veya bizim sistemimizde olduğu gibi voltaj etkisi ile radikale dönmesi sağlanır.



Şekil 2.6 Azobisisobutyronitrile (AIBN)'nin kimyasal yapısı ve birincil radikal oluşumu (Moad ve Solomon, 1996, chap. 1, s. 51).

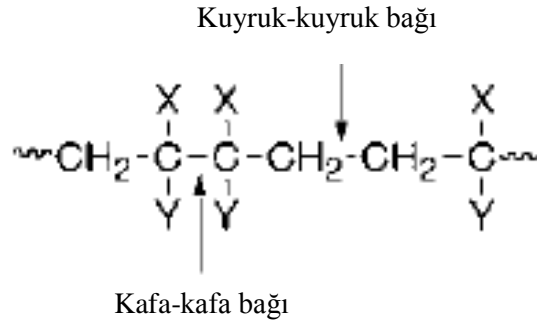
### 2.5.1.2 İlerleme

Bu basamak karbon-karbon çift bağlarından radikal oluşumu ile birlikte monomerlerin arda arda dizildiği ilerleme basamağıdır.



Şekil 2.7 İlerleme basamağının şematik gösterimi (Moad ve Solomon, 1996, chap. 1, s. 4)

Karbon-karbon çift bağlarından bir tanesi koparak elektronlardan biri başa diğeri sona geçerek radikal oluştururlar ve buldukları yere göre baş ve kuyruk adını alırlar. Yukarıdaki şekilde (şekil 2.7) sağ taraftaki serbest elektron baş, sol taraftaki serbest elektron ise kuyruk ismini almaktadır.



Şekil 2.8 Monomer bağlarının gösterimi (Moad ve Solomon, 1996, chap. 4, s. 177).

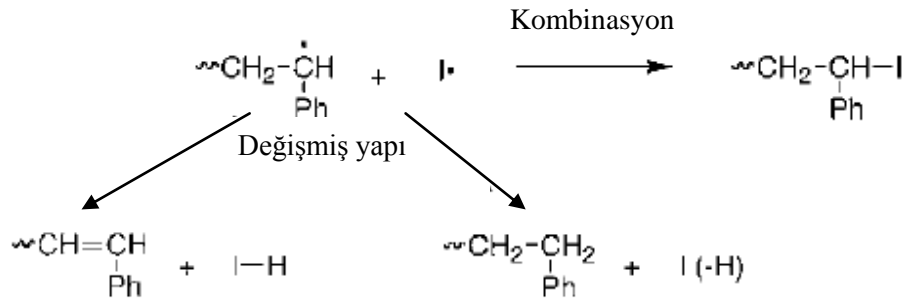
Her iki monomerinde kuyruk adı verilen elektronları bağ yaptığında oluşan bağı “kuyruk-kuyruk bağı” adı verilir. Baş elektronları bağ oluşturduğunda ise “kafa-kafa bağı” adı verilmektedir (şekil 2.8). Oluşan yeni zincirin her iki ucunda da ilerlemeye müsait şekilde serbest elektronlar bulunmaya devam etmektedir (Moad ve Solomon, 1996, chap. 4).

### 2.5.2.3 Sonlanma

Bitiş basamağı polimerizasyonun sonlandığı basamaktır. Polimerizasyon bu aşamadan sonra devam etmemektedir.

Kombinasyon yöntemiyle sonlanma, ilerleme radikallerinin karşılıklı gelerek serbest elektronlarının bağ yapmasıyla gerçekleşir. Değişmiş yapı ile sonlanma oluşumu ise ilerleme radikallerinin birisinden diğerine atom aktarılması (genellikle H) yoluyla oluşur.

Bunlara ek olarak; ilerleme radikali ile başlatıcı radikal (I) arasında reaksiyon oluşmasıyla ya da ilave edilen ajan radikaliyle (H) ilerleme radikalinin reaksiyonu sonucu sonlanma meydana gelebilmektedir. Bu prosesin önemi büyük ölçüde başlatıcı radikale bağlı olmaktadır (şekil 2.9) (Moad ve Solomon, 1996, chap. 5).

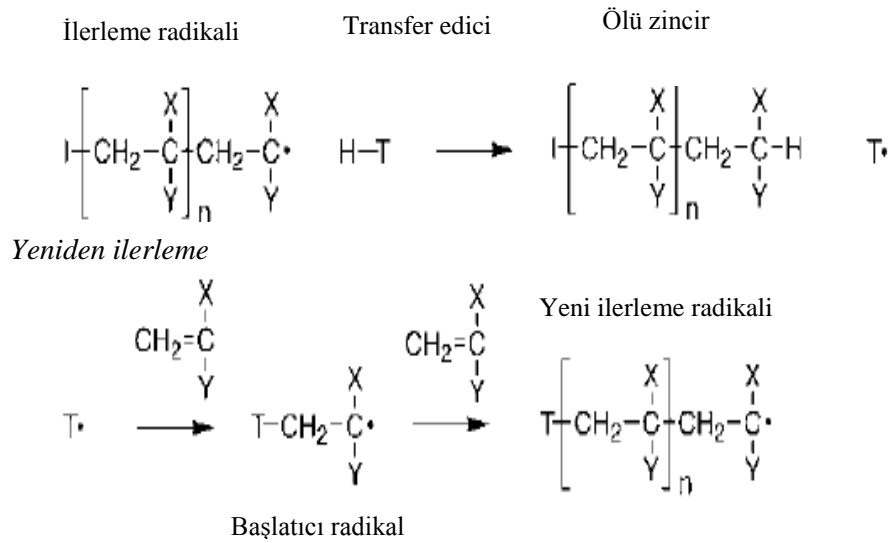


Şekil 2.9 Birincil radikal sonlanmasının şematik gösterimi (Moad ve Solomon, 1996, chap. 5, s. 233).

### 2.5.2 Zincir Transferi

Zincir transferi radikalik polimerizasyonda önemli bir parametredir. Burada, başlangıç radikalleri direk olarak başlatıcı tarafından oluşturulmamakta ama dolaylı olarak çözültü, transfer ediciler ya da empuriteler tarafından monomere transfer edilmektedir. Transfer edicilerin polimer zincirinin aktif ucuyla bağ yaparak görüldüğü üzere hidrojenin zincirle birleşmesi sonucu polimerizasyon sonlanmakta ancak transfer edici aktif hale gelerek radikal oluşturucu yapıya sahip olmaktadır. Zincir transferi olayını takiben yeniden ilerleme olayı görülmektedir. Oluşan radikal oluşturucu tekrar monomere saldırarak başlatıcı radikali meydana getirmektedir (şekil 2.10).

### Zincir Trasferi



Şekil 2.10 Zincir transferinin şematik gösterimi (Moad ve Solomon, 1996, chap. 1, s. 4).

Başlatıcı radikalde yine bir başka monomerle birleşerek yeni ilerleme radikali oluşturmaktadır (Moad ve Solomon, 1996, chap. 6).

## 2.6 Elektropolimerizasyon

Monomer, çözücü ve elektrolitten oluşan çözeltiye harici bir akım uygulandığında serbest radikalik, anyonik ya da katyonik mekanizmalarla polimer oluşturulabilir (Garg ve diğer., 1978). Elektropolimerizasyon yönteminde polimerizasyonun başlaması iki metot ile olabilir. İlk metotta, monomer molekülü direkt olarak oksitlenerek veya indirgenerek aktif hale gelir ve elektrot yakınındaki monomerle etkileşerek polimerizasyon sağlanır. Monomerin indirgenmesi katotta olurken, oluşan aktif monomer serbest radikal veya radikal-anyon formundadır. Monomerin yükseltgenmesi ise anotta olur ve oluşan aktif monomer serbest radikal veya radikal-kasyon formundadır. Fakat bu tip bir polimerizasyonun başlaması çok olağan değildir ve monomerin oksitlenme veya indirgenme eğilimine bağlıdır.

İkinci metotta, elektropolimerizasyon, elektrokimyasal bir başlatıcının indirgenmesi veya oksitlenmesiyle gerçekleşir. Bu metot, değişik monomer

sistemlerinde, özellikle vinil grubu içeren monomerlerde uygulamaya oldukça elverişlidir (Cram ve diğer., 2002, 2003).

Metallerin yüzeylerini korozyondan korumak ve yüzey özelliklerini değiştirmek için yapılan polimer film kaplamaları, endüstriyel uygulamalarda başvurulan önemli bir stratejidir. Elektropolimerizasyon yöntemi, metal üzerinde pasif ince film oluşturmak için ideal bir yöntemdir. Elektropolimerizasyon yönteminin başlıca avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- 1) İşlem oda sıcaklığında, düşük akım ve voltaj altında gerçekleştirilebilir.
- 2) Sulu çözelti içinde yapılabilir.
- 3) Monomerler metal yüzeyini polimerlere oranla daha iyi ıslatabilir. Bu sebeple metalin yüzeyinde başlatılan polimerizasyon işlemi sonucunda, metal ve polimer arasındaki yapışma daha kuvvetli olur.
- 4) Kaplanacak metalin yüzeyi pürüzsüz olmak zorunda değildir, polimerizasyon metalin kenarlarında, köşelerinde, çatlaklarında, girinti ve çıkıntılı yerlerinde olabilir.

Bu metodun dezavantajları ise; belirli bir monomer için, çözücü ve elektrolit seçiminin çözünürlük ilişkilerinden dolayı sınırlı olması ve elektrolit çözeltisinin mutlak iyi bir iletkenliğe sahip olmasıdır.

Elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen kaplamaların kalitesi, monomer-çözücü-elektrolit kombinasyonları ve elektropolimerizasyon şartlarına (uygulanan akım/voltaj, süre) göre değişim göstermekte ve kaplamanın kalınlığı, homojenliği ve metal üzerinde tutunması kriterlerine göre değerlendirilmektedir (Cram ve diğer., 2002).

### 2.6.1 Elektrokimyasal Hücre

Elektrolizin meydana geldiği elektrokimyasal reaktörlere hücre adı verilir.

Elektrokimyasal hücre:

- Çalışma elektrodu
- Referans elektrot
- Yardımcı elektrot ve
- Elektrolit içerir.

#### 2.6.1.1 Çalışma Elektrodu

Yüzeyinde çözeltildeki maddeler bu elektrot yüzeyinde indirgenir ve yükseltgenir. Altın, camsı karbon, gümüş, platin, paslanmaz çelik olabilir. Bizim sistemimizde çalışma elektrodu olarak 316L paslanmaz çelik kullanılmıştır.

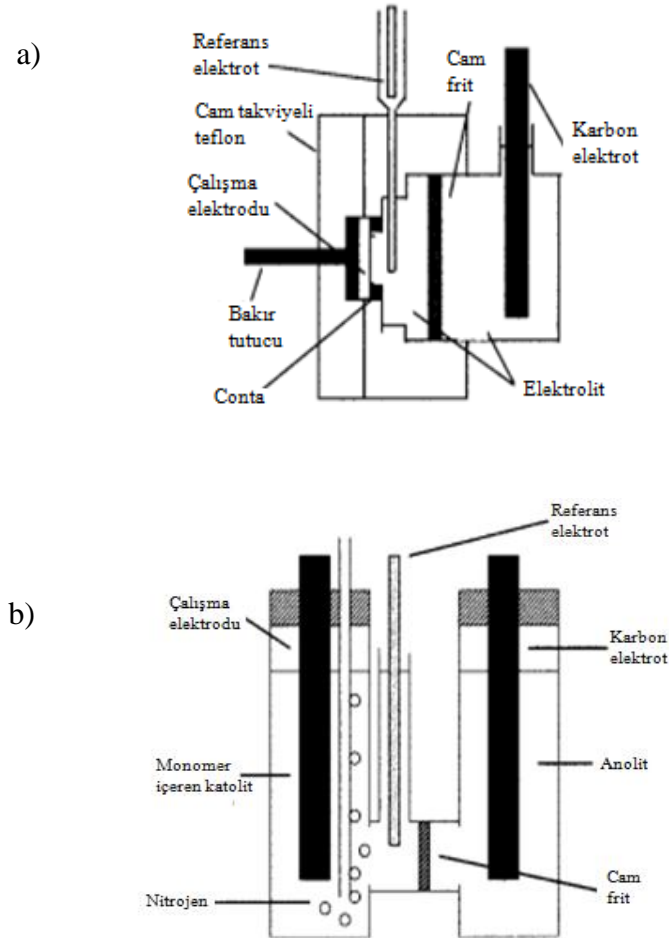
#### 2.6.1.2 Referans Elektrot

Referans elektrotlar üç tipte olabilir; standart hidrojen elektrodu (SHE), gümüş/gümüş klorür elektrodu (Ag/AgCl), kalomel elektrot (Hg/HgCl). Sabit potansiyele sahiptir ve karşılaştırma amacı ile kullanılır. Sistemimizde kullanmış olduğumuz kalomel elektrodu; kalomel ( $Hg_2Cl_2$ ) ve civadan (Hg) oluşturulan bir karışımın, metalik civa ve potasyum klorür (KCl) daldırılmasıyla elde edilir.

#### 2.6.1.3 Yardımcı Elektrot

Hücre içinde akımın iletilmesini sağlar, çalışma elektrodu ile "çift" oluşturur. İnert maddeden yapılmıştır. Platin tel veya camsı karbon (RVC) elektrot şeklinde olabilmektedir. Bizim sistemimizde karbon elektrot kullanılmıştır.

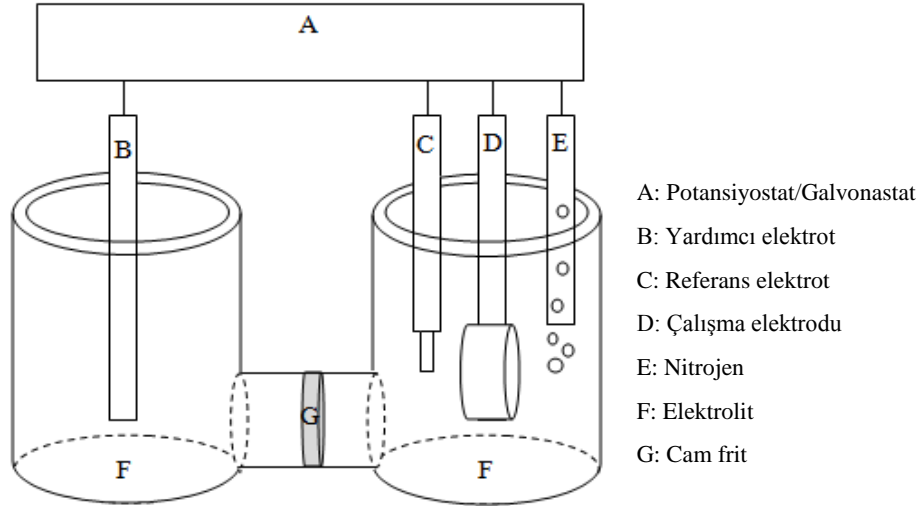
Elektrokimyasal hücreler temel olarak, bölünmüş ve tümleşik hücreler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Elektropolimerizasyon deneyleri; biri standart hücre diğeri H-hücresi olmak üzere bölünmüş hücrelerde gerçekleştirilmektedir. Standart hücre; elektrokimyasal parametreleri ve çözelti şartlarını belirlemede kullanılırken, etkileyen H-tipi hücre; çeşitli karakterizasyon tekniklerinde ihtiyaç duyulan büyük polimer örnekleri elde etmekte kullanılır.



Şekil 2.11, a-b; Elektropolimerizasyon yöntemi ile kaplamanın gerçekleştirildiği hücreler; a) standart hücre, b) H-tipi hücre (Cram ve diğer., 2003).

Elektropolimerizasyon hücreleri, orta porozitedeki cam frit (10-15 $\mu$ m) yardımıyla anodik ve katodik kompartmanlara bölünmüştür. Cam frit elektronların anot ve katot arasında geçişine izin verirken, kaplama yapılacak olan monomeri ve indirgenerek

aktive olan başlatıcıyı katodik bölmede tutar. Çalışma elektrodu, yani kaplanacak olan metal, katot bölgesine, yardımcı elektrot ise anot bölgesine yerleştirilmektedir. Potansiyel kontrolü, çalışma elektrotunun yakınına yerleştirilen referans elektrotla yapılır. Yükseltgenme anotta meydana gelirken, indirgenme katotta meydana gelmektedir.



Şekil 2.12 H tipi elektrokimyasal hücresi

Çalışmamız, potansiyostat/galvonastata bağlanmış H-tipi hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir (şekil 2.12).

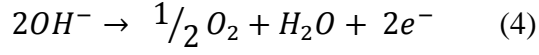
## 2.7 Potansiyodinamik Polarizasyon

Potansiyodinamik terimi; akımın sabit tutulduğu fakat potansiyelin değişken olduğu anlamına gelmektedir. Potansiyodinamik polarizasyon taraması anodik tarama ve katodik tarama şeklinde iki başlık altında incelenebilir.

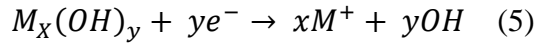
Anodik reaksiyonda oksitlenme olayı söz konusudur. Metal yüzeyinde aşınma ya da malzeme kaybı meydana gelir. Metal yüzeyinden elektronlar koparılır (reaksiyon 3).



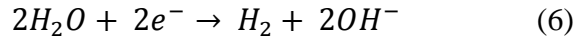
Ayrıca sulu çözeltilerde yeterince yüksek pozitif potansiyel değerlerde, O<sub>2</sub> gaz çıkışında gözlemlenebilir (reaksiyon 4).



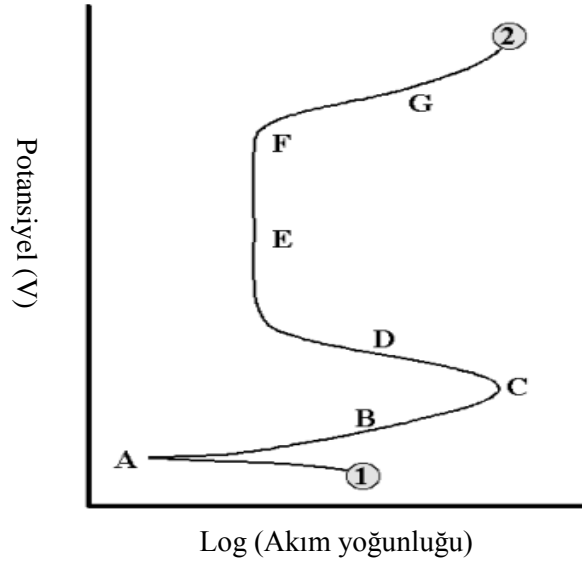
Katodik reaksiyon ise anodik reaksiyonun tam tersi bir mekanizmaya sahiptir yüzeyde iyonlar çökelme yaparlar metal yüzeyinde tabakalaşmalar meydana gelir ve metal elektron almış olur (reaksiyon 5).



Ayrıca, yeterince yüksek negatif potansiyel değerlerde suyun da indirgenmesi mümkündür (reaksiyon 6) (Enos ve Schribner, 1997).



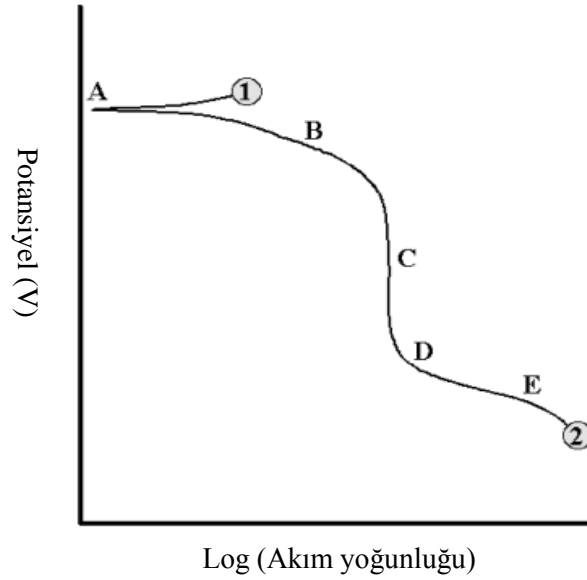
### 2.7.1 Anodik Tarama



Şekil 2.13 Anodik tarama eğrisi.

Tarama 1 noktasından başlatılır (şekil 2.13) ve tarama pozitif yönde 2 noktasına ulaşıncaya kadar devam eder. Eğri üzerinde önemli noktalar harflerle gösterilmiştir. A noktası açık devre potansiyeli değerini işaret etmektedir. Bu potansiyelde, elektrot yüzeyindeki katodik ve anodik reaksiyonlar dengededir ve hızları toplamı sıfırdır. Dolayısıyla ölçülen akım sıfıra yakın değerdedir. Potansiyel değeri B noktasına yükselirken akım yoğunluğu da artmaktadır. Bu bölgeye aktif bölge adı verilir. Bu bölgede metal oksitlenme reaksiyonu baskındır. C noktası birincil pasifleşme noktasıdır. Bu noktadan sonra D bölgesinde potansiyel değeri artmaya devam eder ancak akım yoğunluğunda azalma gözlenir. Akım yoğunluğundaki azalma bir süre sonra durur ve sadece potansiyel miktarı artmaya başlar. Bu bölgeye pasif bölge adı verilir (E). F noktası ikincil pasifleşme noktasıdır, kırılma noktası adı da verilmektedir. Bu noktadan sonra transpasif bölgeye geçilir (G). Akım yoğunluğu bu bölgede artış gösterir aynı zamanda potansiyel de artmaya devam etmektedir. Bazı sistemlerde (örneğin tuzlu su içerisindeki alüminyum alaşımı), akımdaki bu anı artış gözenek oluşumuna sebebiyet verebilir (pasifliğin kırılması). Bazı sistemlerde ise, (örneğin kobalt gibi yüksek koruyucu oksit tabakasına sahip) akımdaki bu anı artış oksijen çıkışına sebebiyet verebilmektedir (Enos ve Schribner, 1997).

### 2.7.2 Katodik Tarama



Şekil 2.14 Katodik tarama eğrisi

Katodik potansiyodinamik tarama, 1 noktasında başlatılır (şekil 2.14) ve negatif yönde ilerletilerek 2 noktasına ulaşıncaya kadar devam ettirilir. A noktası yine açık devre potansiyelini temsil etmektedir. Solüsyon içindeki çözülmüş oksijen konsantrasyonuna ve pH değerine bağlı olarak B bölgesi, oksijen indirgeme reaksiyonlarını temsil eder. Bu reaksiyonlar sırasında akım sabit kalır ve reaksiyonların sona erdiği akım yoğunluğu değeri, akım yoğunluğu limit noktası olarak kabul edilir. Bu bölgeden sonra (-) yönde artan potansiyel değeri, reaksiyon değerlerini değiştirmedeği için akım sabit kalır. Bu bölgeye çok dikkat edilmesi gerekir yüzeyde çökelmeler meydana gelmektedir kaplama bu bölgede gerçekleşir (C). Bir süre sonra uygulanan potansiyel diğer katodik reaksiyonların etkin hale gelmesi için yeterli değere ulaşır (D). E bölgesine geçildiğinde, ortamdaki diğer maddelerin indirgenme reaksiyonları dominant hale gelmesi (suyun indirgenerek H<sub>2</sub> gaz çıkışı olması gibi) sebebiyle akım da tekrar artma başlar ve potansiyel değeri sabit kalır (Enos ve Schribner, 1997).

## BÖLÜM ÜÇ

### LİTERATÜR ÖZETİ

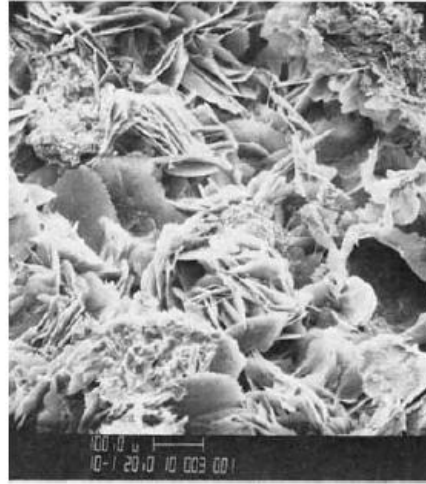
Literatürdeki ilk elektropolimerizasyon çalışmalarından biri Garg, Raff ve Subramanian'ın 1978 yılında yayınladıkları çalışmadır.

Alüminyum, çelik ve bakır elektrotlar üzerinde, vinil yapıdaki 1,39M akrilik asit, 2,36M acrilonitril veya 0,44M gilisidil metakrilat (monomer), 0,081M N,N'-metilenebisakrilamit (çağraz bağlayıcı) ve 0,051M sülfürik asit veya 0,03M sodyum asetat-diklorometan veya 0,044M sodyum nitrat (başlatıcı) kullanılarak üretilen çeşitli polimerik kaplamaların genelde uniform bir dağılım gösterdiği gözlenmiştir.

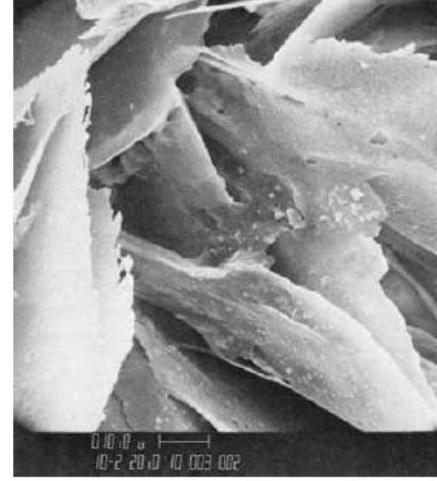
Bu çalışmada kaplama yapılarının fiziksel görünüşlerine göre bir sınıflandırma yapılmış ve kaplamalar 3 farklı alt grupta toplanmıştır. Bunlara ait temel özellikler:

#### SINIF 1:

- 1. sınıfa ait kaplamaların kalınlıkları elektropolimerizasyon süresiyle orantılı olarak birkaç yüz mikrometrenin üzerine çıkabilir (şekil 3.1, 3.2).
- Fiziksel görünüş tozsuz yapıdan süngerimsi yapıya kadar farklılık gösterir
- Çok ince yapılardan oluşan yüzeylerin kırılma kırılganlığı daha fazla iken, süngerimsi yapılar bozulmaya karşı daha dirençlidir.

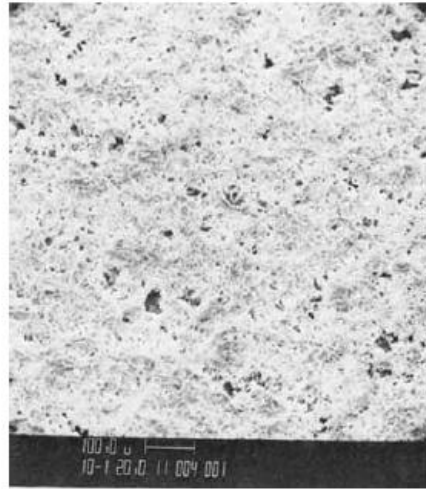


100X

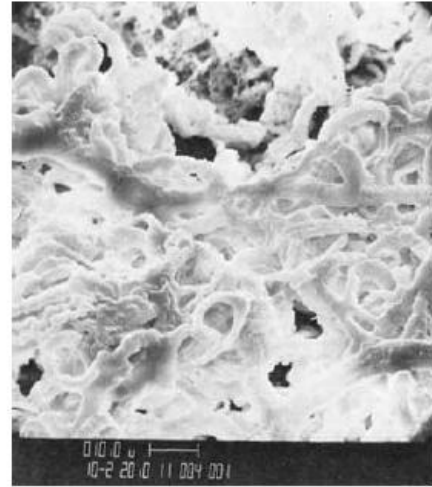


1000X

Şekil 3.1 1. sınıfa örnek olarak, alüminyum üzerine sodyum asetat-diklorometan başlatıcısı yardımıyla poly(glisidil metakrilat) kaplanması sonucu elde edilen, 100X ve 1000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri.



100X



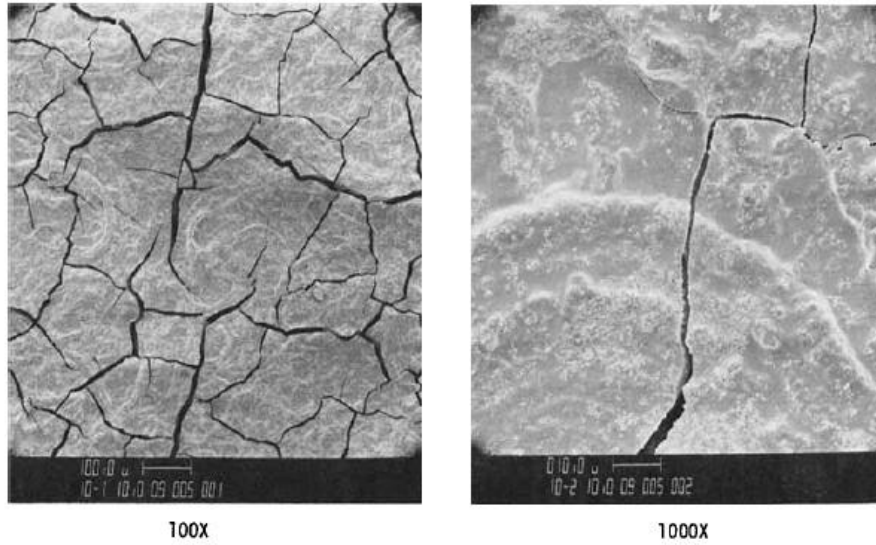
1000X

Şekil 3.2 1. sınıfa ait olan, alüminyum üzerine, N,N'- metilenebisakrilamit (çağraz bağlayıcı) ve 0.051M sülfürik asit (başlatıcı) yardımıyla poly(akrilik asit) kaplanması sonucu elde edilen, 100X ve 1000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

## SINIF 2:

- Elde edilen kaplama kalınlığı birinci sınıftakilere göre çok daha azdır. Uzun bekleme sürelerinde genelde 100 mikrometre kalınlığa kadar erişebilir (şekil 3.3).

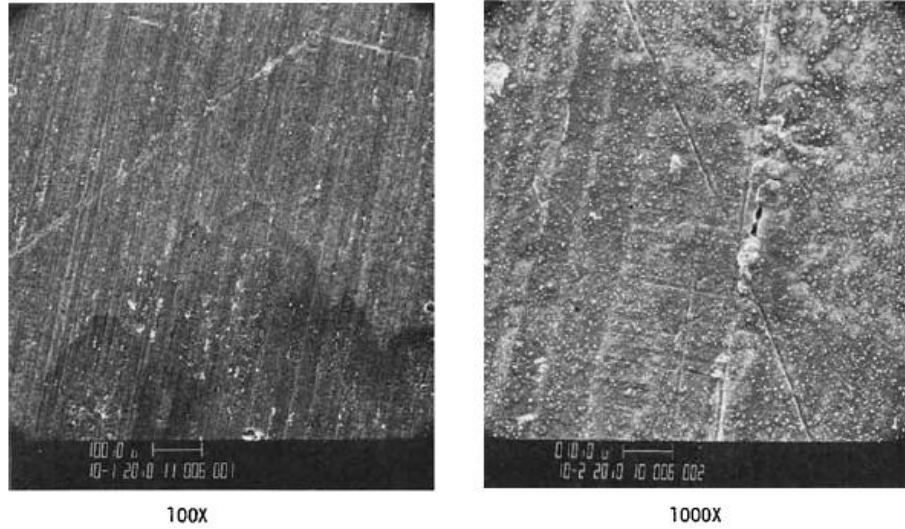
- Düzlemsel yüzey görünüşüne sahiptirler.
- Elektrolitik hücreden çıkarılmaları sırasında solvent etkisiyle şişerler.
- Oda sıcaklığında kurutulmaları sırasında ya da elektroliz hücresinden vakum haznesine taşınmaları esnasında yapılarında çatlaklar oluşur.



Şekil 3.3 Sınıf 2'ye ait olan, alüminyum üzerine, sodyum nitrat (başlatıcı) yardımıyla poly(akrilonitril) kaplanması sonucu elde edilen, 100X ve 1000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

### SINIF 3:

- Bu sınıfa ait kaplamaları ayırt eden başlıca özellik elde edilen kaplama kalınlıklarının son derece ince oluşudur (şekil 3.4). Öyle ki, kaplamanın varlığı sadece yüzeyin ışığı yansıtma (surface reflectivity) özelliğindeki değişim ile kendini belli eder.
- Genellikle kaplanmanın anlaşılabilmesi için mikroskopik muayene dışında, kızılötesi muayeneye ve ağırlık değişim analizine de ihtiyaç duyulur.



Şekil 3.4 Sınıf 3'e ait olan alüminyum üzerine, sülfürik asit (başlatıcı) yardımıyla poly(akrilik asit) kaplanması sonucu elde edilen, 100X ve 1000X büyütmelerdeki SEM görüntüleri.

2002 ve 2003 yıllarında, S. L. Cram ve grubu 316L paslanmaz çelik üzerine elektropolimerizasyon yöntemi ile poli(metil metakrilat) ve poli(glycidil akrilat) kaplama yapmışlar ve elektropolimerizasyon parametrelerini optimize etmeye çalışmışlardır. Çalışmalarında monomer konsantrasyonu 0,1 M MMA,  $K_2S_2O_8$  konsantrasyonu 0,01 M,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu 0,025M olarak kullanılmış, optimum potansiyel değeri ve süresi -0,4V ve 15 dakika olarak belirlenmiştir. Her deney öncesi elektrolit sıvısı içersine 10 dakika süreyle azot gazı verilmiştir, deney sırasında ise gaz pipeti yükseltilip (elektrolit içersinden çıkartılıp) hücre içersine verilmeye devam edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki bilgiler elde edilmiştir:

- Devreden akım geçmediği takdirde polimer oluşumu gözlenmemiştir, bu da polimerizasyonun elektrik akımı sayesinde başladığının kanıtıdır.
- Çözelti içersinde sadece monomerin bulunması halinde herhangi bir kaplamanın gözlenmemesi polimerizasyonun başlaması için bir başlatıcının gerekli olduğuna işaret etmektedir.

- En kalın ve en homojen kaplamalara çözelti içerisinde monomer, potasyum persülfat ve sülfürik asitin birlikte bulunduğu durumlarda ulaşılmıştır.
- Potasyum persülfat ve sülfürik asit başlatıcı görevini üstlenmektedir.
- Başlatıcı olarak sadece potasyum persülfat veya sülfürik asit kullanıldığında ince ve parçalı kaplama morfolojisi elde edilmiştir.
- Kaplama kalınlığı uygulanan elektroliz süresi ve voltaj değerinin daha az negatif olduğu durumlarda artmaktadır. Serbest radikalik polimerizasyon mekanizması kullanıldığı için artan elektroliz süresi, daha fazla sayıda polimer molekülünün oluşumuna ve bunların katot yüzeyinde birikmesine neden olmuştur.
- Artan akım yoğunluğu, kaplama kalınlığına azaltıcı yönde etki yapmıştır. Voltaj değerinin daha negatif değerlerde seyretmesi halinde akım yoğunluğu artacak ve bununla ilişkili olarak katot yüzeyinden H<sub>2</sub> gazı çıkararak kaplamaya zarar verecektir. Ayrıca, artan akım yoğunluğuyla birlikte serbest radikal konsantrasyonunda oluşan artış neticesinde sonlanma reaksiyonlarının oluşma olasılığı yükselecektir.

Yine aynı grup, 2003 yılında yaptıkları başka bir çalışmada, elektropolimerizasyon yöntemi ile yapılan akrilik kaplamaların ara yüzey olarak kullanıldığında, spin-kaplama yöntemi ile yapılan akrilik kaplamalara oranla siyanoakrilat bazlı yapıştırıcıların paslanmaz çelik yüzeyine yapışmasını önemli ölçüde arttırdığını göstermişlerdir. Bu başarının nedenleri olarak:

1) Elektropolimerizasyon yönteminde polimer zincirleri metal oksit yüzeyinin her tarafında bulunan monomerlerden oluşur. Oysa spin-kaplama yöntemi direk polimer zincirlerinin birikmesiyle oluşur. Dolayısıyla, elektropolimerizasyon yöntemi polimer tabakası ve metal yüzeyi arasında çok daha fazla temas noktası sağlar, bu da yapışmayı daha etkin kılar.

ii) Elektropolimerizasyon sırasında monomerin paslanmaz çeliğe kimyasal tutunması polimer tabakası ve paslanmaz çelik arasında birincil bağların oluşmasına neden olur.

iii) Metal yüzeyinde polimer zincirlerinin büyümesi ayrıca ikincil bağların oluşumunu da destekler.

Grup, ayrıca bu çalışmada su bazlı, katodik olarak kontrol edilen bu elektrokimyasal metodun büyük ölçekli endüstriyel uygulamalara oldukça uygun olduğuna dikkat çekmek istemektedir

Giglio ve grubu, 2005 yılında yayınladıkları bir başka makalelerinde titanyum ve titanyum alaşımlarının üzerini elektropolimerizasyon yöntemi ile poli(metil akrilat) ile kaplayıp, insan sağlığına zarar verebilecek metal iyonlarının (alüminyum ve vanadyum) salınımını azaltmayı hedeflemişlerdir. Çalışmada başlatıcı olarak; 0,1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve/veya 0,025 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , monomer olarak; 0.1 M MMA kullanılmıştır (tablo 3.2). Elektrokimyasal teknik olarak döngüsel voltametri kullanmışlardır. Cram ve grubunun çalışmalarından farklı olarak, grup en kalın ve homojen kaplamalarını sülfürik asitin polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılmadığı ve  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  konsantrasyonunun 10 katı artırıldığı (0.1 M) şartlarda yakalamışlardır. Monomer konsantrasyonunu onlar da 0.1 M olarak almışlardır. Grup kaplama kalınlığının çevrim sayısına ve uygulanan potansiyel değerine bağlı olduğunu ileri sürmüşler ve çevrim sayısının arttığı ve daha düşük potansiyel değerlerinde kaplama kalınlığının artmasını beklediklerini belirtmişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda 0/-1.2V (10 çevrim) de ve 0/-1.6V (10 çevrim) de oluşturulan kaplamaların kalınlıkları sırasıyla  $5 \pm 1 \mu\text{m}$  ve  $7 \pm 1 \mu\text{m}$  olarak bulunmuş ve döngü sayısı 20 ye çıkartıldığında kaplama kalınlığında büyük oranda bir değişimin olmadığını raporlamışlardır. Dolayısıyla, çevrim sayısının iyon salınımını engellemede etkin bir parametre olmadığını belirtmişlerdir.

Tablo 3.2 Giglio ve grubunun 2005 yılında yayınladıkları çalışmalarında kullanmış oldukları elektrolit konsantrasyonları, voltaj parametreleri ve çevrim sayısı tablası.

MMA (M)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (M)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Başlangıç potansiyeli (V)	Son patansiyel (V)	Çevrim sayısı
0.1	0	0.025	0	-0.8, -1.0, -1.2, -1.4, -1.6	5, 10, 20
0.1	0.1	0	0	-0.8, -1.0, -1.2, -1.4, -1.6	5, 10, 20
0.1	0.1	0.025	0	-0.8, -1.0, -1.2, -1.4, -1.6	5, 10, 20

Aynı grup 2007’de, poliakrilik asit kapladıkları titanyum implantların yüzeyini aminoasit ile aşıl原因arak implantın biyo-uyumluluğunu arttırmayı hedeflemişler, poliakrilik asit üzerindeki karboksilik asit gruplarının daha değişik biyomoleküllerle de reaksiyona sokularak birçok yeni araştırmaya kapı açılabileceğini vurgulamışlardır.

2008 yılında yayınladıkları bir çalışmalarında ise literatürde bir ilk olarak titanyum ve titanyum alaşımlarının üzerine elektropolimerizasyon yöntemi ile akrilat bazlı hidrojel kaplamalar yapmışlardır. Seçtikleri hidrojel kompozisyonunun birinde monomer olarak HEMA ve çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol diakrilat (EGDA, 2 mol %), diğerinde ise monomer olarak akrilik asit (AA) ve çapraz bağlayıcı olarak makromer PEGDA (1:2) kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon sırasında, katodik bölüme konan bovin serum albumin (protein modeli olarak, BSA) veya kafein (ilaç modeli olarak) hidrojel kaplamaların içine hapsedilmiş ve bunların hidrojellerden fosfat tampon çözeltisi (pH 7.4) içine salınımı araştırılmıştır. Salınım mekanizması hapsedilen molekülün yapısı ve hidrojel kompozisyonu ile ilintilenmiştir. PEGDA-ko-AA hidrojel kaplamalar yapısında bulunan karboksilik gruptan dolayı ortam pH’ına duyarlıdır. pH değerinin pK<sub>a</sub> değerinin altında olduğu ortamlarda ilaç veya protein salınımı olmamıştır. Kafein küçük bir molekül olduğu için hidrojellerden difüzyonu kolaydır fakat daha büyük boyutta olan BSA’nın difüzyonu hidrojin şişme kapasitesine bağlıdır. Çalışma, ortopedik alanda hidrojel kaplamaların ilaç taşınımında umut verici malzemeler olabileceğini göstermektedir.

Grubun 2010 yılında yayınladıkları bir diğer çalışmasında ise poli(akrilik asit) (PAA) kaplamaların anti-korozif etkisini titanyum ve vanadyum iyon salınımlarına bakarak incelemişler, PMMA kaplamalara göre daha iyi bariyer özelliği olduğunu, bu özelliğin ise akrilik asitin üzerindeki karboksilik gruplardan kaynaklandığı göstermişlerdir. PAA'nın optimum bariyer özelliği pH'ın pKa değerine yakın olduğu durumlarda sağlanmıştır. Grubun bütün çalışmalarında 2005 yılında belirledikleri elektropolimerizasyon şartları kullanılmıştır

2006 yılında D. Johannsmann ve grubu elektropolimerizasyon yöntemi ile iletken yüzeyleri poly-N-isopropylacrylamide P(NIPAM) içeren hidrojel tabakalarla kaplamışlar, P(NIPAM)'ın düşük kritik çözelti ısısı değerinin (LCST, 32°C) oda sıcaklığı ve vücut sıcaklığı arasında olmasından dolayı, P(NIPAM) içeren hidrojel kaplamanın biyolojik uygulamalarda başarılı olabileceği varsayımında bulunmuşlardır. Kaplamalar altın elektrot üzerine yapılmış, kaplama kalınlıkları sülfürik asitin olmadığı ve K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi çözeltinin iletkenliğini arttıran yardımcı elektrolit kullanımıyla artmıştır. Çalışmalarında monomer konsantrasyonu 0.3 M, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> konsantrasyonu 0.01 M, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu 0.4 M, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu 0.003 M, optimum potansiyel değeri ve süresi -0.8V ve 10 dakika olarak belirlenmiştir.

## **BÖLÜM DÖRT**

### **MATERYAL VE YÖNTEM**

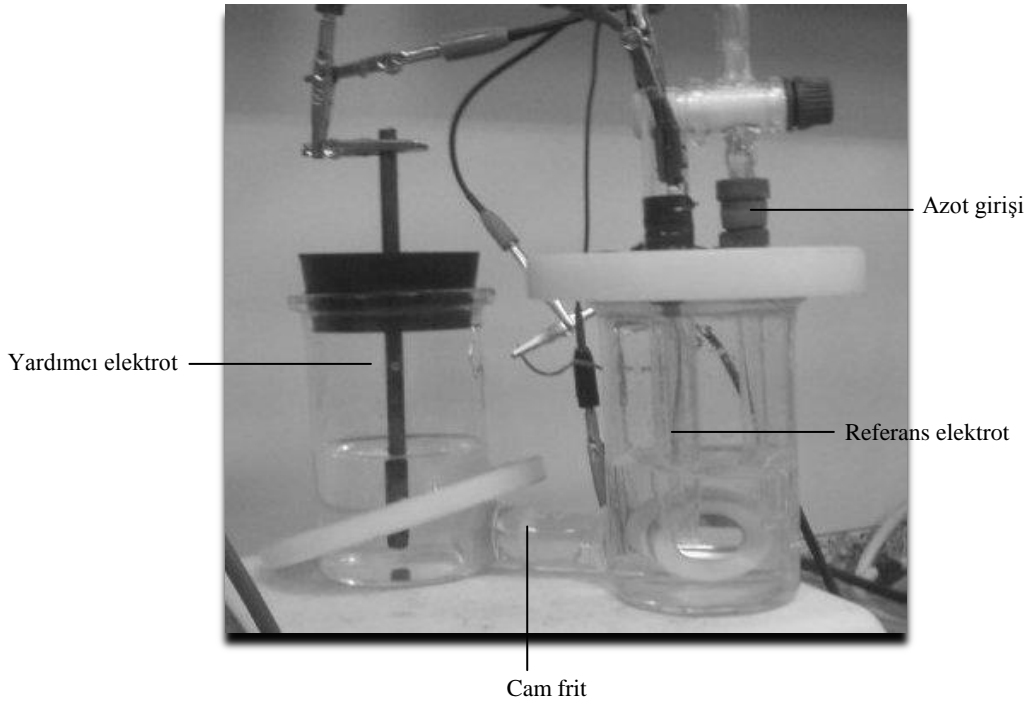
#### **4.1 Deney Numunelerinin Hazırlanması**

İlk olarak epoksi (Struers-ClaroCit ) ile kalıplanmış olan 7mm yüksekliğine ve 1.21cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip östenitik 316L (Fe/Cr18/Ni10/Mo3) paslanmaz çelik numuneler yüzey hazırlama (metalografi) işlemlerine tabi tutulmuştur. Bir defaya mahsus olmak üzere, yüzeylerinde her hangi bir çizik, pürüz ya da kalıntı kalmayacak şekilde sırasıyla 80, 240, 400, 800, 1000, 1200 ve 2400 numaralı SiC zımparalardan geçirilen numuneler her deney öncesi ayna parlaklığı elde edilinceye kadar 3µm'lik (Struers DP) elmas pasta yardımıyla "metkon FORCIPOL 1V Grinder-Polisher" cihazı kullanılarak yüzey parlatma işleminden geçirilmişlerdir. Parlatma işleminin ardından numuneler ultrasonik banyo içerisinde etil alkolle 10 dakika boyunca temizleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Yüzeylerinin nemden etkilenip yüzeyde oksit tabakası oluşumuna sebebiyet vermemek için iyice kurutularak deney çalışmalarına hazır hale getirilmişlerdir.

#### **4.2 Elektropolimerizasyon İşlemi**

Yapılan çalışmada 0,166M (2ml) HEMA monomeri (Sigma-Aldrich), üç farklı oranda (0,0044M, 0,0088M ve 0,022M) glikol dimetakrilat (GDMA) çapraz bağlayıcısı (Sigma-Aldrich), 0,025M sülfürik asit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fluka) ve 0,01M veya 0,02M amonyum persülfat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Deney hücresi olarak, orta geçirgenliğe sahip cam frit ile biri anot diğeri ise katot bölmesi olarak iki kısma ayrılan H-tipi hücre yaptırılmıştır (şekil 4.1). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> her iki bölmeye eklenirken, diğeri kimyasallar sadece katodik bölmede kullanılmıştır. Ayrıca çalışmanın diğeri hedefi olan iletkenliğin artırılması ve buna bağlı olarak kaplama kalitesinin geliştirilmesi amacıyla katodik bölmeye 0,2M sodyum sülfat Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck) ilave edilmiştir. Kullanılacak olan kimyasallar balonjojelere aktarıldıktan sonra üzerlerine 100 ml yi tamamlayacak şekilde distile su ilave edilerek, deney

hücremizin anot ve katot bölmelerinde kullanılacak olan çözeltiler elde edilmiştir. Anot bölgesinde,  $H_2SO_4$  çözeltisi ve yardımcı elektrot olarak grafit (RVC) elektrot bulunmaktadır. Katot bölgesinde ise içinde monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcıların olduğu çözelti referans elektrot (standart kalomel elektrot - SCE), çalışma elektrotu (kaplama yapılacak olan numune) ve azot gazı girişi bulunmaktadır. Deney süresince oksitlenmeye sebebiyet vermemek ve hücre içerisinde bulunan oksijenin uzaklaştırılması için azot gazı verilmiştir. Hücre içine bütün ekipmanların özenle yerleştirilmesinden sonra ve azot gazının verilmeye başlanmasından sonra düzenek hava almaması için izole edilmiştir. Deney sonrasında kaplanmış olan numune hücreden çıkartıldıktan sonra distile su ile hassas bir şekilde durulanmıştır ve hidrojel kaplamanın içerisinde kalabilen iyonları uzaklaştırmak amacıyla 24 saat su içerisinde bekletilmiş ve kurutulmaya bırakılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 H-tipi deney hücresi

### 4.3 Test Cihazları

#### 4.3.1 Potansiyostat/Galvanostat

Metal yüzeyinde polimerik kaplama elde etmek için uygulanan elektropolimerizasyon yöntemi "GAMRY Instruments Reference 600 Potentiostat/Galvanostat/ZRA" cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

İlk olarak polimerizasyon başlangıç maddelerinin indirgenme davranışları katodik tarama ile tespit edilmiş ve potansiyodinamik ve potansiyostatik taramalarla kaplama oluşturmaya çalışılmıştır.

#### 4.3.2 FT-IR

"Perkin Elmer FT-IR system spectrum BX" marka cihaz kullanılmıştır. FTIR cihazı ile ölçümler ince film aparatı ile  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında ve  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükle yapılmıştır. Yapılan analizlerde HEMA polimerine ait literatürden de elde edilen FT-IR bilgilerine dayanılarak, kaplamanın kimyasal yapısı hakkında yorum yapma imkanı elde edilmiştir.

#### 4.3.3 Optik Mikroskop

"Nikon eclipse ME600" marka optik mikroskopla kaplama görüntüleri elde edilmiştir. Optik mikroskop yardımıyla numunelerin farklı bölgelerinden 50X, 100X ve 200X büyüklüğünde görüntüler alınmıştır. Böylelikle kaplamanın varlığı ispat edilmiş ve yüzey morfolojisi ile ilgili karşılaştırmalar yapılmıştır.

#### **4.3.4 Yüzey Pirofilometresi**

"AMBIOS technology XP-2" marka yüzey pirofilometresi cihazı yardımıyla 0,05mg yük altında kaplamamın pürüzlülük değerleri ve kaplama kalınlığı belirlenmiştir.

#### **4.3.5 SEM**

Kaplamaların yüzey morfolijileri "JSM-6060 JEOL" marka taramalı elektron mikroskobu (SEM)'de incelenmiştir. Görüntüler 1000X büyütmede, 10µm çözünürlükte ve 15kV dalga boyunda alınmıştır.

#### **4.3.6 EDS**

Taramalı elektron mikroskobuna bağlı olarak çalışan "IXRF System Inc." marka enerji dağılım spektroskopisinde (EDS) kaplamaların elementel alan analizleri yapılmıştır.

#### **4.3.7 Altın Kaplama Cihazı**

Kaplanmış olan numunelerin SEM görüntüleri alınmadan önce, iletlenliğin sağlanması amacıyla yüzeyleri "SC7620 Sputter Coater" marka altın kaplama cihazında altın ile kaplanmıştır.

## BÖLÜM BEŞ

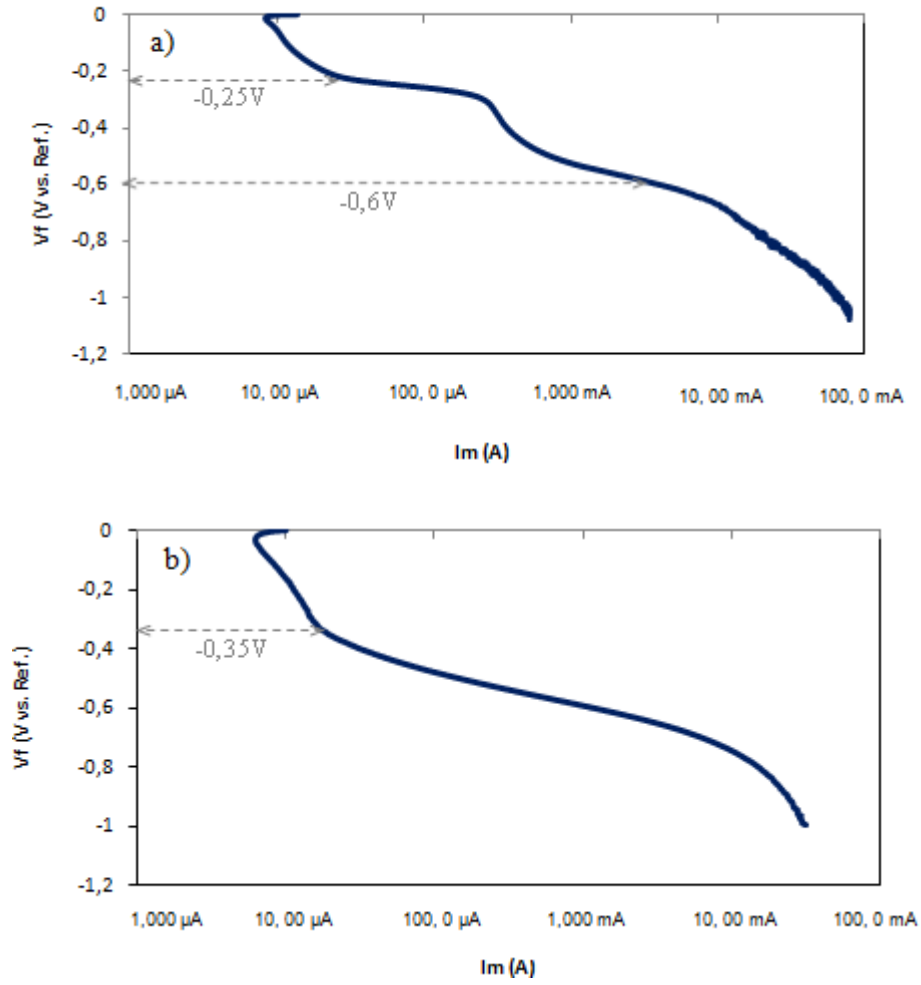
### ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

#### 5.1 Kaplama Parametreleri

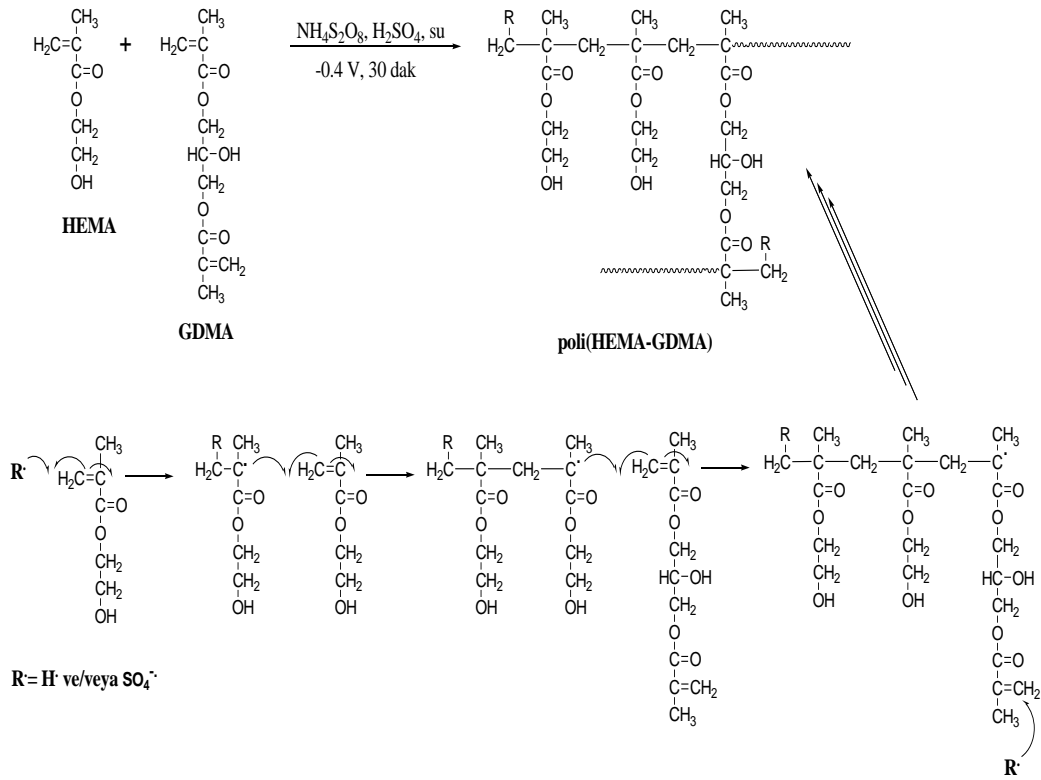
##### *5.1.1 Başlatıcıların İndirgenme Potansiyellerinin Belirlenmesi*

Çözelti ve deney hücrelerinin hazırlanması işleminin ardından ilk olarak kaplanacak olan numunelerin açık devre potansiyelleri (open circuit potential-OCP) 30 dakika süre ile kaydedilmiş, arkasından polarizasyon testlerine geçilmiştir. Bu işlemde başlangıç maddelerinin indirgenme davranışları katodik tarama ile tesbit edilmeye çalışılmıştır (Şekil 5.1). Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri 1 mV/s tarama hızı ile oluşturulmuştur. Buradaki hedef, reaksiyon (7) de gösterildiği gibi  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ' ün  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  radikaline ve reaksiyon (8) de gösterilen sülfürik asitin  $\text{H}^{\cdot}$  radikaline indirgendiği potansiyeli yakalamaktır. Şekil 5.1a da görüldüğü üzere, yaklaşık -0,25V indirgenmenin olduğu ilk voltaj değeri olarak tesbit edilmiştir.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilave edilerek elde edilen grafikte ise yaklaşık -0,35V değerlerinde indirgenmenin olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 5.1b). İndirgenme ile oluşan bu radikaller monomer ile birleşip, polimerizasyonu başlatacak böylelikle polimer kaplama sağlanacaktır (Şekil 5.2). Eğriler göstermektedir ki, indirgenmeler düşük eksi potansiyel değerlerinde olmakta ve daha yüksek eksi potansiyel değerlerine çıkıldıkça ( $> -0,6$  V) katot yüzeyinde hidrojen gazı çıkışı başlamaktadır. Dolayısıyla, kaplama oluşumuna engel olmamak veya oluşan kaplamanın bozulmaması için, elektropolimerizasyon deneylerinin düşük eksi potansiyel değerlerde yapılması kararlaştırılmıştır.





Şekil 5.1 Paslanmaz çeliğin (a)  $0.025\text{M H}_2\text{SO}_4$  ve  $0.02\text{M (NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  çözeltisi, (b)  $0.025\text{M H}_2\text{SO}_4$ ,  $0.02\text{M (NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve  $0.2\text{M Na}_2\text{SO}_4$  içindeki katodik yönde potansiyodinamik tarama grafiği.



Şekil 5.2 Poli(HEMA-GDMA) zincirinin ilerleme basamağının şematik gösterimi.

### 5.1.2 Kaplama Oluşumunu Sağlayan Optimum Potansiyel Değeri ve Çözelti Kombinasyonlarının Belirlenmesi

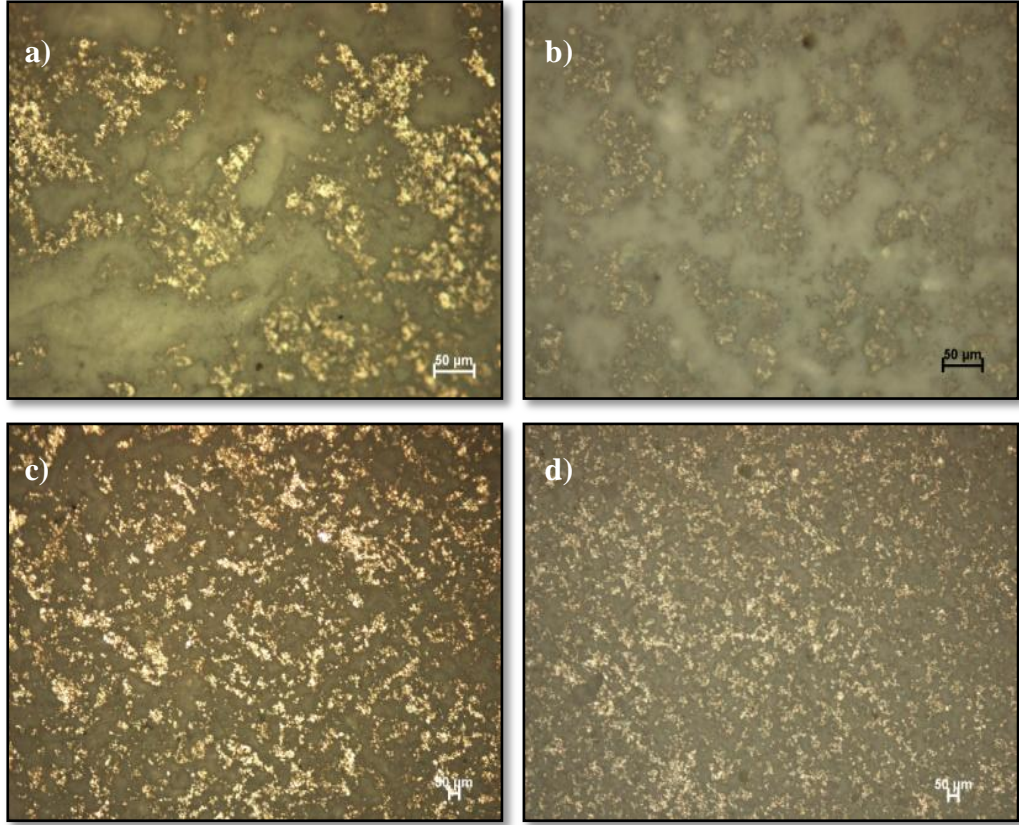
Çalışmamızın ikinci aşamasında elektropolimerizasyon yoluyla paslanmaz çeliğin üzerinde en iyi poli(HEMA-GDMA) kaplamanın olabileceği potansiyel belirlenmeye çalışılmıştır (Tablo 5.1). Yapılan deneylerde, ilk olarak 30 dakika açık devre potansiyeli ölçülmüş, daha sonra 1 mV/s tarama hızında hedeflenen voltaj değerine katodik yönde potansiyodinamik olarak ulaşılmış ve o değerde yarım saat potansiyostatik tarama yapılmıştır. Tüm deneyler veri duyarlılığı açısından en az iki defa tekrar edilmiş, potansiyel değerleri doymuş kalomel elektrotuna (SCE) göre verilmiştir. Deneylerde, HEMA biyo-uyumlu bir monomer olarak, GDMA çapraz bağlayıcı olarak,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve/veya  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektropolimerizasyon başlatıcıları olarak kullanılmıştır. Ayrıca, iletkenliğin elektropolimerizasyon üzerindeki etkisini araştırmak için  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilave edilmiştir (örnek 12-14). Tablo 5.1’de de görüldüğü üzere  $-0.6 \text{ V}$  değerinde yüzeyden hidrojen gazı çıkışı meydana gelmesinden dolayı

kaplama oluşumu gözlenmemiştir (örnek 5). Bütün koşullarda -0.5 V maksimum kaplama kalınlığının elde edildiği potansiyel değeri olmuştur.

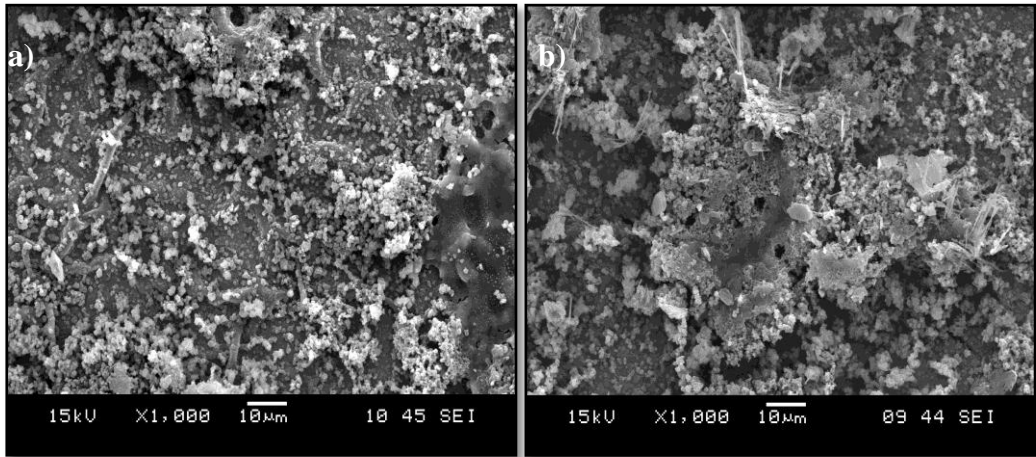
Tablo 5.1 Kullanılan başlatıcı ve voltaj a göre değişen kaplama kalınlığı ve pürüzlülük değerleri.

Örnek No.	HEMA (0,166M)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (0,02M)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,025M)	GDMA (0,0044M)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,2M)	Voltaj (V)	Kaplama kalınlığı (µm)	Ra (µm)
1	✓	✓	✓	✓		-0,2	0,18	2,19
2	✓	✓	✓	✓		-0,3	0,22	4,07
3	✓	✓	✓	✓		-0,4	0,73	3,12
4	✓	✓	✓	✓		-0,5	0,96	4,35
5	✓	✓	✓	✓		-0,6	-	-
6	✓	✓		✓		-0,3	0,56	9,82
7	✓	✓		✓		-0,4	1,82	8,47
8	✓	✓		✓		-0,5	2,2	9,14
9	✓		✓	✓		-0,3	-	-
10	✓		✓	✓		-0,4	-	-
11	✓		✓	✓		-0,5	-	-
12	✓	✓	✓	✓	✓	-0,3	23,6	7,19
13	✓	✓	✓	✓	✓	-0,4	25,8	5,05
14	✓	✓	✓	✓	✓	-0,5	36	6,42

Kullanılan başlatıcıların ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kaplama oluşumundaki etkilerini daha net tespit edebilmek amacıyla yapılan deneylerde, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> polimerizasyon başlatıcılarının birlikte kullanıldığı durumda, 1. ve 2. örneklerin elektropolimerizasyonundan oldukça ince (yaklaşık 0,2 µm) kaplamalar elde edilirken, eksi yönde artan voltajla kaplama kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir. 3. ve 4. örneklerin kaplamalarının optik ve SEM görüntüleri incelendiğinde, pürüzlü yüzey morfolojilerinin yansıyan ışığı dağıttığını ve bu sebeple kaplamaların yüzeyinin puslu gözüktüğü söylenebilir (Şekil 5.3 ve 5.4). 3. örnek ortalama 0,73 µm, 4. örnek ise ortalama 0,96 µm kalınlığındadır. Daha önce de belirttiğimiz gibi -0.6 V'da (örnek 5), hidrojen gazı çıkışından dolayı kaplama oluşmamıştır.



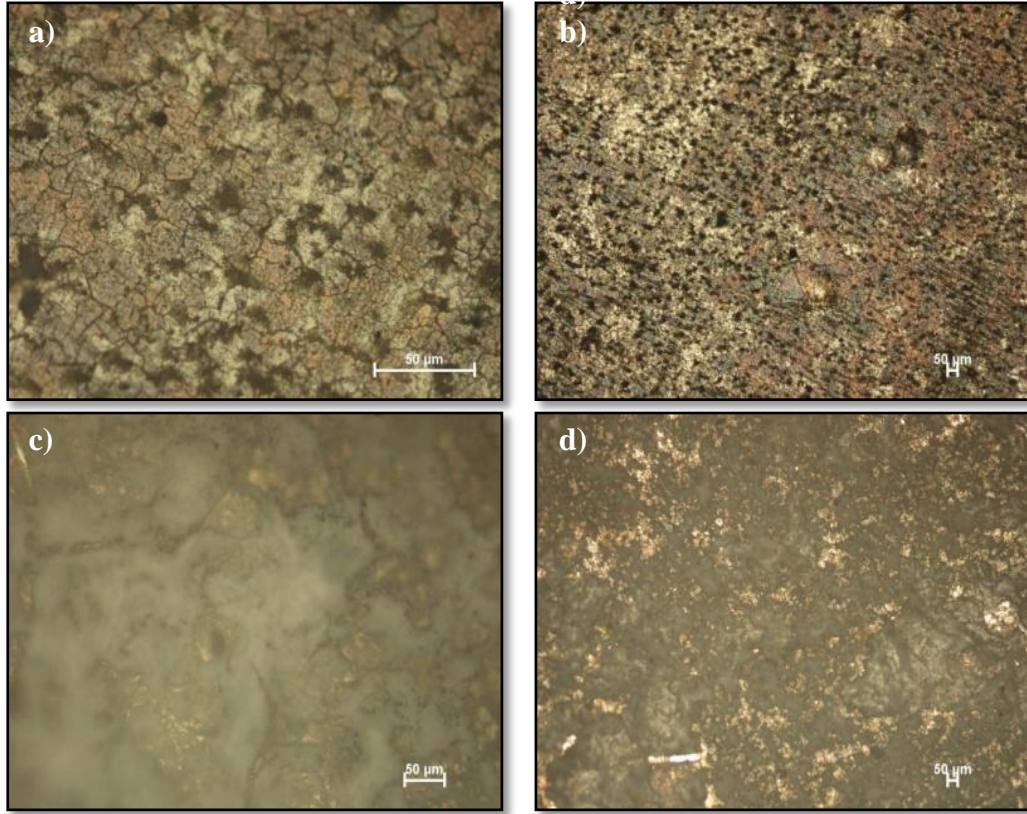
Şekil 5.3 Kaplamaların optik görüntüleri; (a) 3. örnek, 200X, (b) 4. örnek, 200X, (c) 3. örnek, 50X, (d) 4. örnek, 50X.



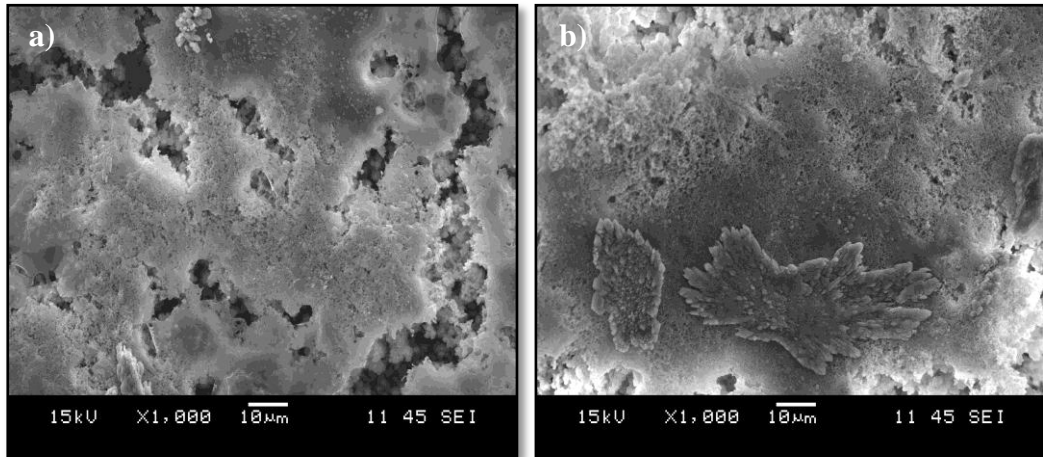
Şekil 5.4 SEM görüntüleri,(a ) 7. örnek, (b) 8. örnek.

Ayrıca,  $H_2SO_4$  olmadan sadece  $(NH_4)_2S_2O_8$  ile (6-8. örnekler) ve  $(NH_4)_2S_2O_8$  olmadan sadece  $H_2SO_4$  ile (9-11. örnekler) kaplama denemeleri yapılmıştır.  $(NH_4)_2S_2O_8$  kullanılmadan sadece  $H_2SO_4$  ile yapılan deneylerde kaplama oluşumu

gözlenmemiştir. Başlatıcı olarak  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  tek başına kullanıldığında (6-8. örnekler), kaplama kalınlıklarında 2-4. örneklere oranla iki katı aşan bir artış elde edilmiş, fakat kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri de aynı şekilde artmıştır (Şekil 5.5 ve 5.6).



Şekil 5.5 Optik görüntüleri; 7. örnek, (a) 50X, (b) 200X, 8. örnek (c) 50X, (d) 200X.

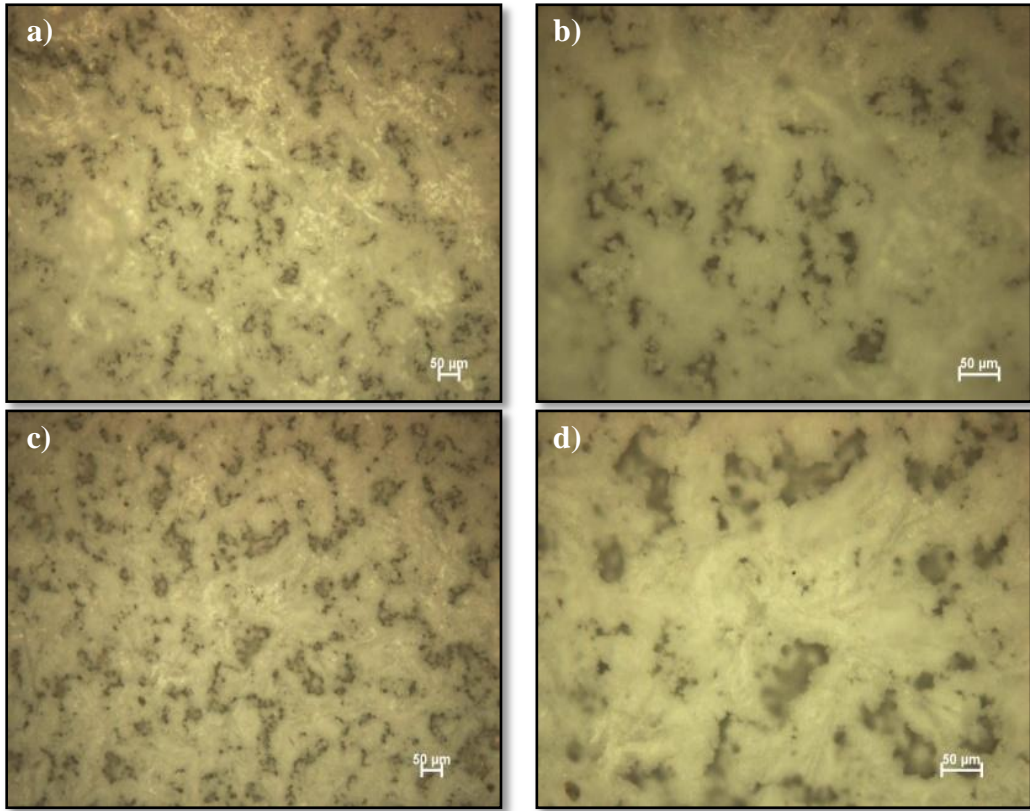


Şekil 5.6 SEM görüntüleri, (a) 7. örnek, (b) 8. örnek.

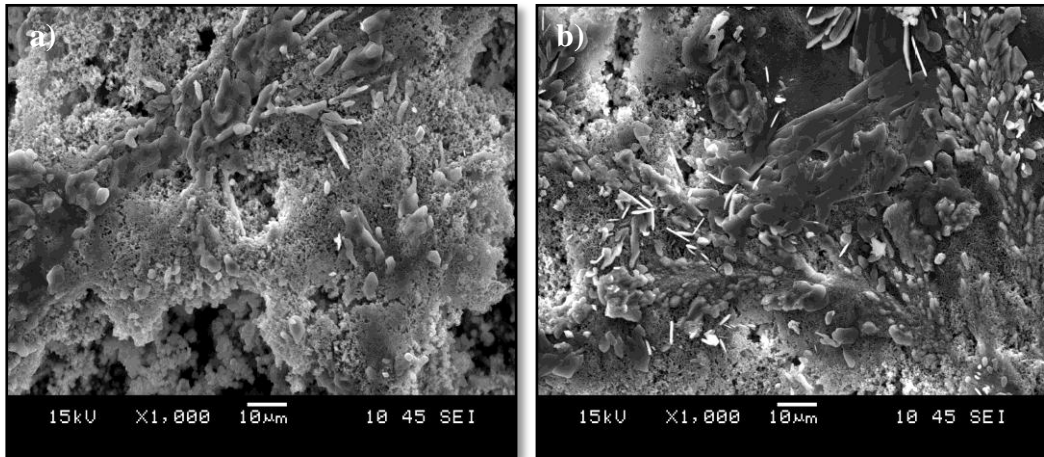
İletkenlikteki artışın elektropolimerizasyona etkisini incelemek amacıyla katodik bölme için hazırlanan çözeltiye 0,2 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmiştir (örnek 12-14). Hazırlanan bazı çözeltilerin iletkenlik değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edildiğinde elde edilen kaplama kalınlıkları, -0,4 V değeri için 25,8 µm, -0,5 V değerinde ise 36 µm olarak ölçülmüştür (şekil 5.7 ve 5.8). Ayrıca 3., 4., 7. ve 8. örneklerin SEM görüntüleri ile kıyaslanırsa, artan iletkenlik değeriyle daha çok süngerimsi yapıların oluştuğu tesbit edilmiştir. Ayrıca kaplamanın yüksek kalınlığa ve pürüzlülük değerine sahip olduğu şekil 5.8’den kolaylıkla anlaşılabilir.

Tablo 5.2 Çözelti bileşenlerinin iletkenlik değerleri.

<b><u>Çözelti Bileşenleri</u></b>	<b><u>İletkenlik (S/cm)</u></b>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,381
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + (HEMA-GDMA)	0,265
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + (HEMA-GDMA)	0,171
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + (HEMA-GDMA)	0,456
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,732
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + (HEMA-GDMA)	0,594



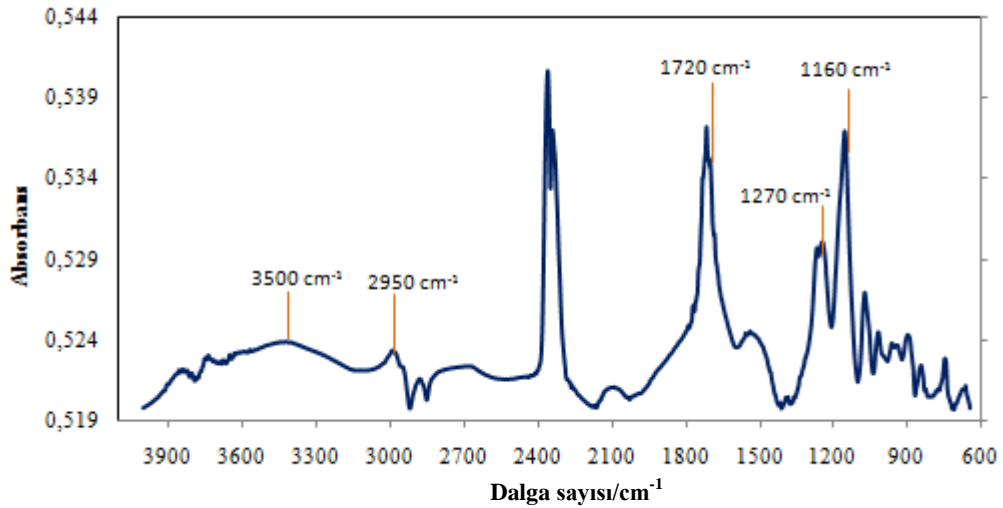
Şekil 5.7.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ilavesi sonucu elde edilen kaplamaların optik görüntüleri; 13. örnek, (a) 50X, (b) 200X, 14. örnek, (c) 50X, (d) 200X.



Şekil 5.8 SEM görüntüleri, (a) 13. örnek, (b) 14. örnek.

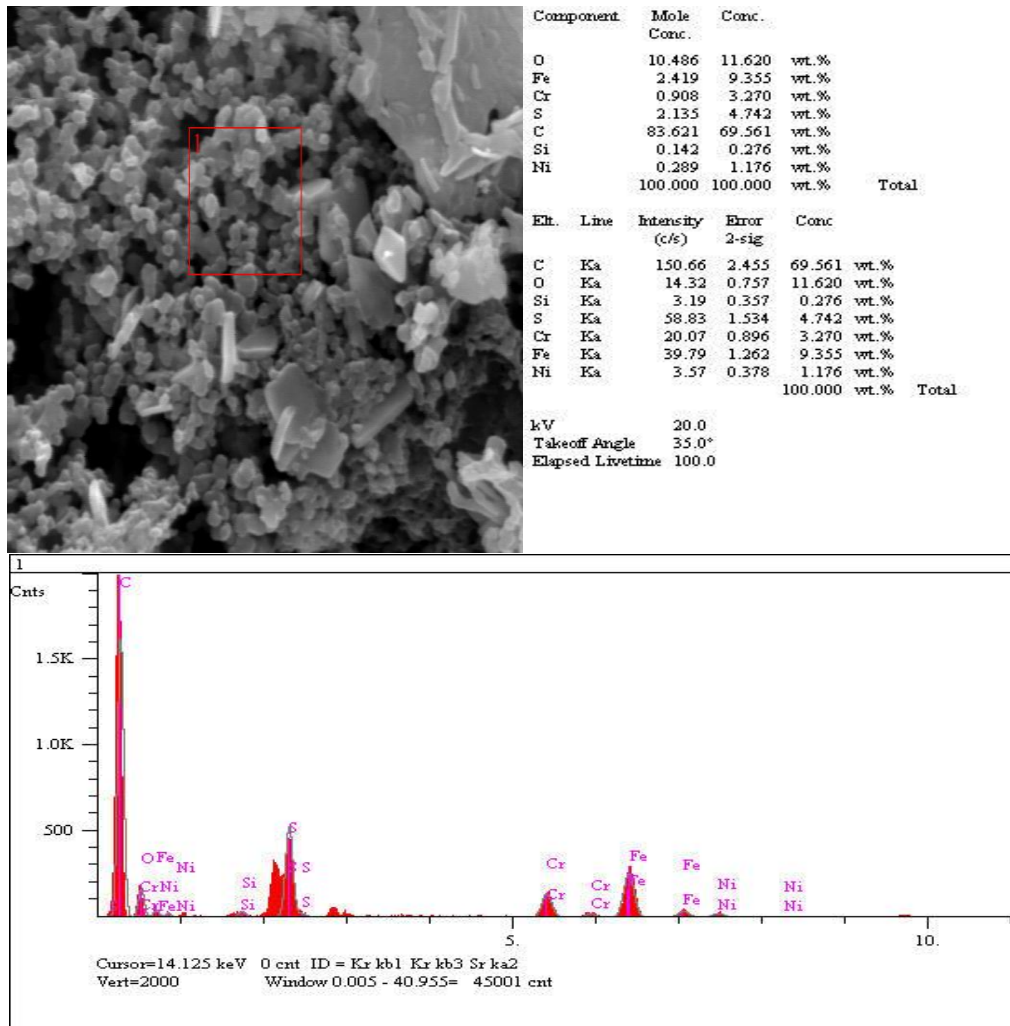
### 5.1.3 Poli(HEMA-GDMA) Karakterizasyonu

Elektropolimerizasyon yöntemiyle paslanmaz çelik çalışma elektrotu üzerinde beyaz renkli ve opak poli(HEMA-GDMA) kaplamalar elde edilmiştir. FTIR analizleri sonucunda kopolimerde olması beklenen O-H, C-H ve C=O absorpsiyon bandları, sırasıyla yaklaşık 3500, 2950 ve 1720  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir. Ayrıca, ester ve alkol gruplarına ait C-O absorpsiyon bandları yaklaşık 1270 ve 1160  $\text{cm}^{-1}$ 'dedir. Literatürden de bilindiği üzere dalga sayısı 3500  $\text{cm}^{-1}$  altında bulunan O-H absorpsiyon bandı, HEMA'nın yapısında bulunan birincil O-H gruplarının arasında hidrojen bağları olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.9 Poli(HEMA-GDMA)'ya ait FTIR spektrumu.

14. numuneye uygulanan EDS analizi şekil 5.10'da verilmiştir. Elde edilen değerler incelenecek olursa kaplama yapısında bulunan C (%69.561) ve bunu takiben O (%11.620) değeri beklenildiği üzere çok yüksek seviyelerdedir. Bunun sebebi ise kullanılan HEMA monomeri ve GDMA çapraz bağlayıcısı yapılarında yüksek oranda C ve O ihtiva etmektedir. Diğer elementlerin; Ni (%1.176), Si (%0.276), Fe (%9.355), Cr (%3.270) değerleri ise beklenen seviyenin üzerinde değildir. Kaplamanın yüksek poroz yapıya sahip olması sebebi ile yer yer metal altlıktan sinyal almasının mümkün olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 5.10 EDS analizi. 14. Numune.

#### 5.1.4 Çözelti Konsantrasyon Parametrelerinin Belirlenmesi

Kaplama oluşumundaki en ideal voltaj değerinin -0,5V olarak tespit edilmesinin ardından, çalışmanın bir diğer hedefi başlatıcı ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarının değiştirilmesi ile kaplama kalınlığındaki değişimlerin belirlenmesidir. Bu amaçla  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve çapraz bağlayıcı (GDMA) miktarlarında tablo 5.3' de verildiği üzere çeşitli değişiklikler yapılmıştır.

Hidrojel yapılarında çapraz bağlayıcı miktarı önemlidir; çapraz bağlayıcı miktarının istenilenden fazla olması, hidrojin sertleşerek kırılabilirliğini artırır ve şişebilmesini engeller. 14, 15 ve 16. numunelere baktığımızda çapraz bağlayıcı miktarı iki ve beş

kat olarak arttırılmış, kalınlık değerleri sırasıyla, 36,2, 43,7 ve 54,2  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Saf poli(HEMA) suda çözünebilen bir polimerdir, çapraz bağlayıcının eklenmesiyle oluşan poli(HEMA-GDMA) kaplamaların artan çapraz bağlayıcı miktarı ile suda çözünürlüğü azalarak, kaplamaların kalınlaşmasına neden olduğu düşünülmektedir.

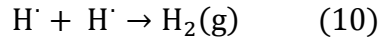
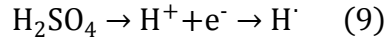
Tablo 5.3 GDMA ve  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  konsantrasyonlarının elektropolimerizasyona etkisi.

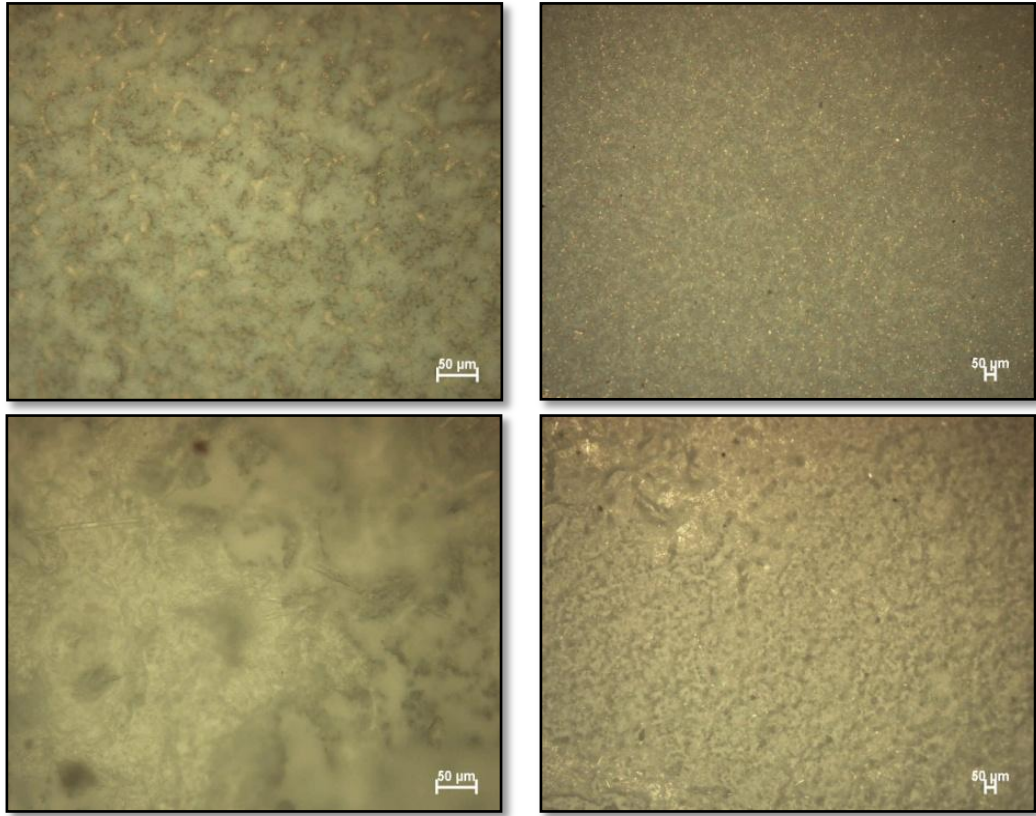
Örnek no.	HEMA (M)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (M)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (M)	GDMA (M)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (M)	Voltaj (V)	Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )
<b>14</b>	0,166	<b>0,02</b>	0,025	<b>0,0044</b>	0,2	-0,5	<b>36,2</b>
<b>15</b>	0,166	<b>0,02</b>	0,025	<b>0,0088</b>	0,2	-0,5	<b>43,7</b>
<b>16</b>	0,166	<b>0,02</b>	0,025	<b>0,022</b>	0,2	-0,5	<b>54,2</b>
<b>17</b>	0,166	<b>0,04</b>	0,025	<b>0,0044</b>	0,2	-0,5	<b>11,9</b>
<b>18</b>	0,166	<b>0,04</b>	0,025	<b>0,0088</b>	0,2	-0,5	<b>16,4</b>
<b>19</b>	0,166	<b>0,04</b>	0,025	<b>0,022</b>	0,2	-0,5	<b>19,7</b>
<b>20</b>	0,166	<b>0,1</b>	0,025	<b>0,0044</b>	0,2	-0,5	<b>0,18</b>
<b>21</b>	0,166	<b>0,1</b>	0,025	<b>0,0088</b>	0,2	-0,5	<b>0,33</b>
<b>22</b>	0,166	<b>0,1</b>	0,025	<b>0,022</b>	0,2	-0,5	<b>0,41</b>

17, 18 ve 19. örneklerde  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  miktarı 14., 15. ve 16. örneklere oranla iki katına çıkartılmış ve çapraz bağlayıcı miktarı yine sırasıyla 2 kat ve 5 kat arttırılmıştır. Amonyum persülfat'ın arttırılmasıyla elde edilen kaplama kalınlıkları 17, 18 ve 19. numunelerde sırasıyla 11,9 $\mu\text{m}$ , 16,4 $\mu\text{m}$  ve 19,7 $\mu\text{m}$ 'dir. Elde edilen bu kalınlık değerleri 14. 15. ve 16. numunenin kalınlık değerleri ile kıyaslandığında daha düşüktür. 20. 21. ve 22. numunelerde  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  miktarı 5 katına çıkartılmış, çapraz bağlayıcı miktarı örneklerdeki gibi 2 ve 5 kat olarak arttırılmıştır. Bu numunelere ait kaplama kalınlığı değerlerine bakılacak olursa en yüksek kalınlık 22. örnekte 0,41 $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Bu değerin diğer numunelere kıyasla oldukça düşük seviyede olduğu söylenebilmektedir. Bu durum,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  konsantrasyonunun artması ile serbest radikal konsantrasyonu ve böylelikle radikalik sonlanma reaksiyonlarının artmasına sebep olabilir. Artan radikalik sonlanma

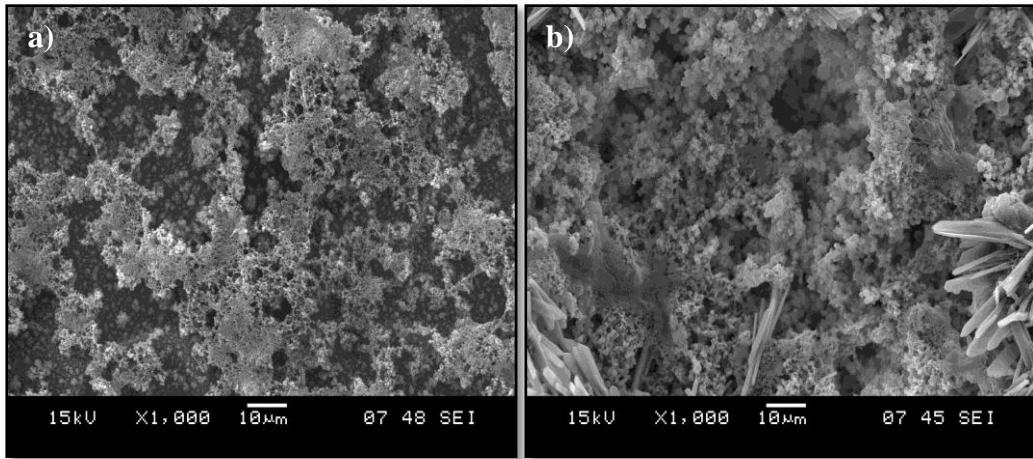
reaksiyonları oluşan polimer zincirlerin daha kısa olmasını, ve ayrıca bu kısa zincirler eğer suda çözünme eğiliminde ise zincirlerin suda çözünmesini sağlar. Böylelikle, kaplama kalınlıkları azalabilir.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  miktarının arttırıldığı kaplama deneyleri sırasında çözeltinin bulanıklaştığı ve hücre içerisinde yüzen polimerlerin olduğu gözlemlenmiştir. Bu da oluşan polimer zincirlerinin yüzeye tutunmayıp, su fazına geçmeyi tercih ettiğini ve bu nedenle kaplama kalınlıklarının düşmesine yol açtığını ifade eder.

Çalışmada  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonu değiştirilmemiştir. Kullanılan miktar (0,025M) literatürde tercih edilen değerdir. Sülfürik asitin arttırılması hidrojen radikali konsantrasyonunun (reaksiyon 9) ve böylelikle katot yüzeyinde hidrojen gaz çıkışının artmasına sebep olur (reaksiyon 10). Bu da kaplama oluşumunu olumsuz yönde etkileyecektir.





Şekil 5.11 Optik görüntü. 15. numune, (a) 200X, (b) 50X, 16. numune (c) 200X, (d) 50X.



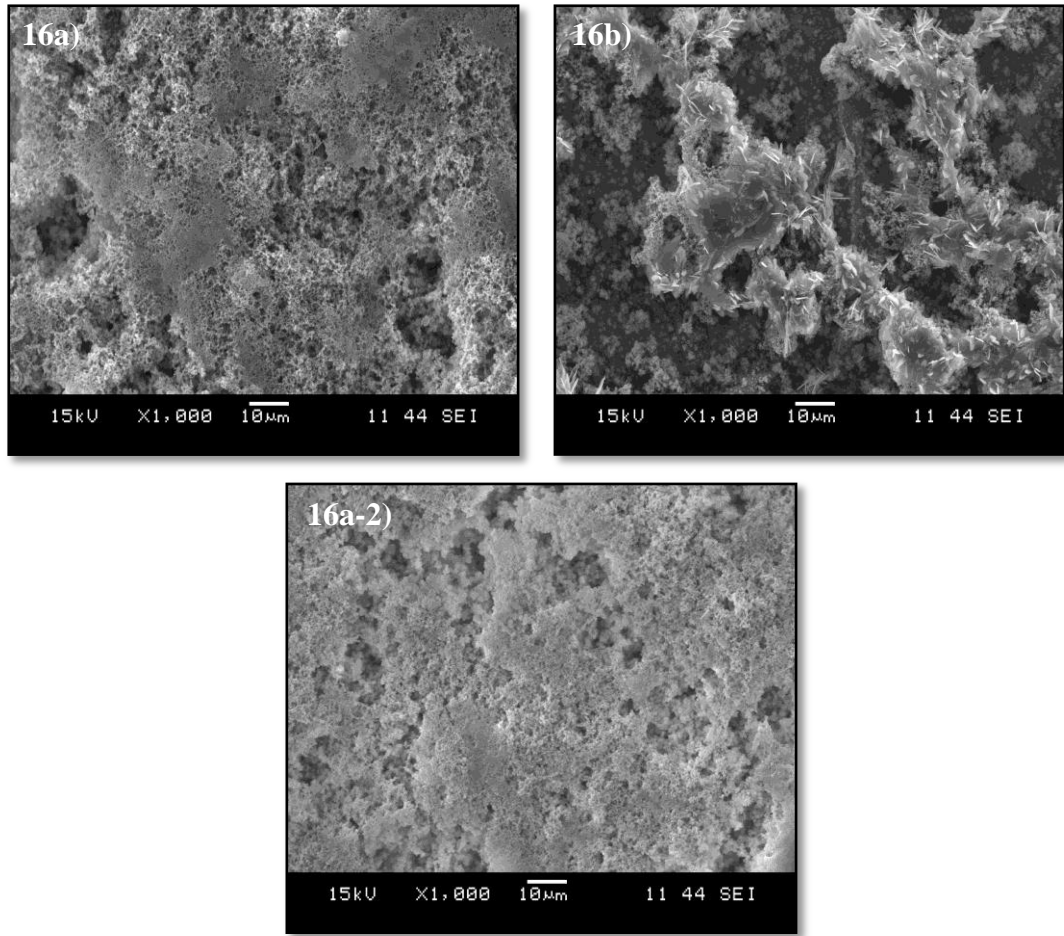
Şekil 5.12 SEM analizi. (a) 15. numune, (b) 16. numune.

Çalışmanın bir diğer aşamasında; tablo 5.3' deki sonuçlardan yola çıkarak en yüksek kaplama kalınlığı değerine ulaştığımız 16. numune şartları,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  miktarı azaltılarak ve/veya çapraz bağlayıcı miktarı artırılarak elde edilen kaplamalarla karşılaştırılmıştır. Bu sayede kaplama kalınlığının daha da artacağı öngörülmüştür (şekil 5.13a).

16a numunesinde, çapraz bağlayıcı 16. numunedekiyle aynı oranda tutulurken,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  miktarı yarı yarıya indirilmiş ve kaplama kalınlığının  $63.2\mu\text{m}$ ' ye yükseldiği görülmüştür. Kaplama kalınlığının artmasının sebebi olarak,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ' dan elde edilen serbest radikal miktarının azalmasıyla metal yüzeyinde tutunan polimer zincirlerin daha çok uzayabilme şansı olduğu söylenebilir.

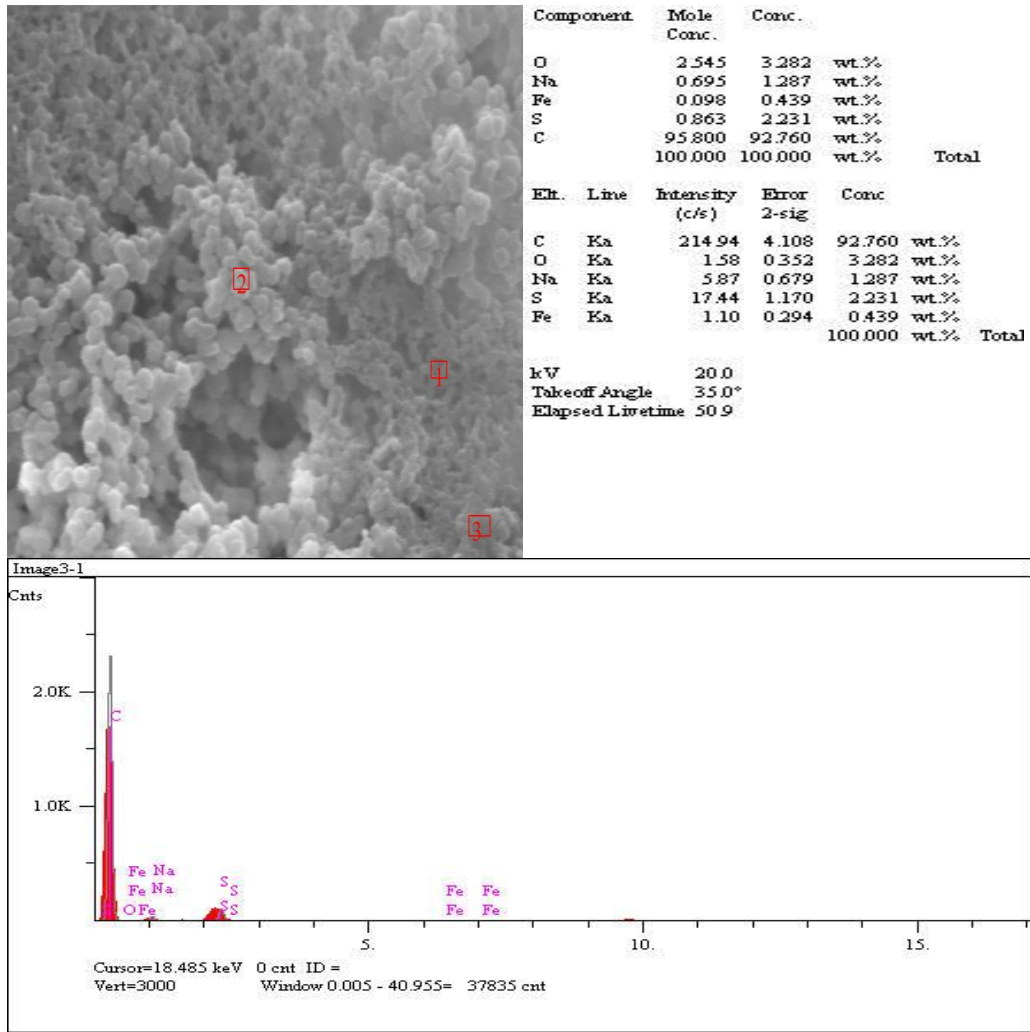
Tablo 5.4 16. Numunenin değişik konsantrasyonlardaki, kaplama kalınlıkları.

Numune no.	HEMA (M)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (M)	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (M)	Çapraz bağlayıcı (M)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (M)	Voltaj (V)	Kaplama kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )
<b>16</b>	0,1	<b>0,02</b>	0,025	<b>0,005</b>	0,2	-0,5	<b>54,2</b>
<b>16a</b>	0,1	<b>0,01</b>	0,025	<b>0,005</b>	0,2	-0,5	<b>63,2</b>
<b>16b</b>	0,1	<b>0,02</b>	0,025	<b>0,01</b>	0,2	-0,5	<b>12,3</b>
<b>16a-2</b>	0,1	<b>0,01</b>	0,025	<b>0,01</b>	0,2	-0,5	<b>42,7</b>



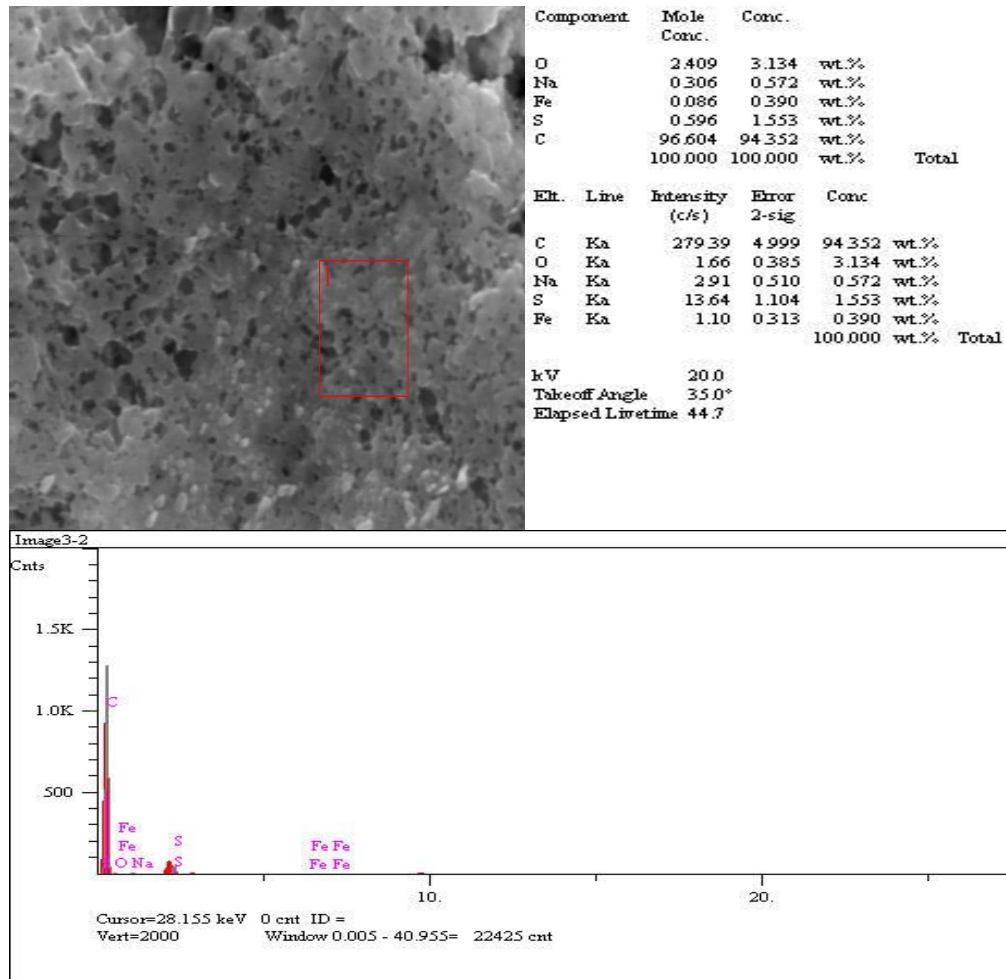
Şekil 5.13. SEM analizi. (a) 16a, (b) 16b, (c) 16a-2

16b’de ise amonyum persülfat değeri sabit tutulmuş ve çapraz bağlayıcı miktarının 10 kat artırılması ile  $12,3\mu\text{m}$  değerinde ince bir kaplama meydana gelmiştir (şekil 5.13b). 16a-2 de ise  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  miktarı yarı yarıya indirilip, GDMA 10 kat artırılmıştır. Elde edilen kaplama kalınlığı değeri  $42,7\mu\text{m}$ ’ dir (şekil 5.13c). Çapraz bağlayıcı miktarını çok fazla arttırdığımızda daha yoğun, sert ve kırılgen yapıda kaplamalar oluşmaktadır. Kaplamaların deney sonrası kurutma işlemine tabi tutulması sırasında metal yüzeyinden çok kolay ayrıldığı gözlemlenmiştir. Bu istenmeyen bir durumdur. Bu sebeple çapraz bağlayıcı miktarını  $0,022\text{M}$ ’ dan daha yüksek seviyelere çıkarmak kaplamaları olumsuz yönde etkilemiştir.



Şekil 5.14 EDS analizi. 16. Numune.

Şekil 5.14 de 16. numunenin EDS analizi verilmiştir. C miktarı %92,760, O miktarı %3,282 dir. Yapıda bulunan %0,1,287 oranında Na ise iletkenliği arttırmak için kullanılan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ' dan gelmektedir. Çapraz bağlayıcı miktarının 5 katına çıkartılmasıyla daha yoğun yapıda kaplama elde edilmesi sonucu elektrolit içerisindeki çözülmüş olan  $\text{Na}^+$  un bir miktarı kaplama içerisinde hapsedilmiştir.



Şekil 5.15 EDS analizi. 16. Numune (48 saat distile suda bekletildikten sonra).

Kaplanan numunenin 48 saat distile su içerisinde bekletilmesi sonucu elde edilen EDS sonucu ise şekil 5.15’ de verilmiştir. Bu durumda Na miktarı %1,287’ den %0.572’ ye düşürülmüştür. Son olarak C miktarı %94,352, O miktarı ise %3.134 değerindedir.

Başlatıcı olarak kullandığımız  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  miktarındaki değişikliğin kaplama kalınlığı üzerindeki etkisinin incelenmesinin ardından aynı zamanda yine bir diğer başlatıcımız olan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ’ ün de kaplama üzerindeki etkileri tespit edilmeye çalışılmıştır (tablo 5.4). Bu amaçla 16 ve 16a deneyleri şartlarında, çözelti içersine sülfürik asit koymadan kaplama çalışmaları yapılmıştır. Şekil 5.15a,b’ de 16c numunesinin optik görüntüsü verilmiş; homojen olmayan ve son derece ince

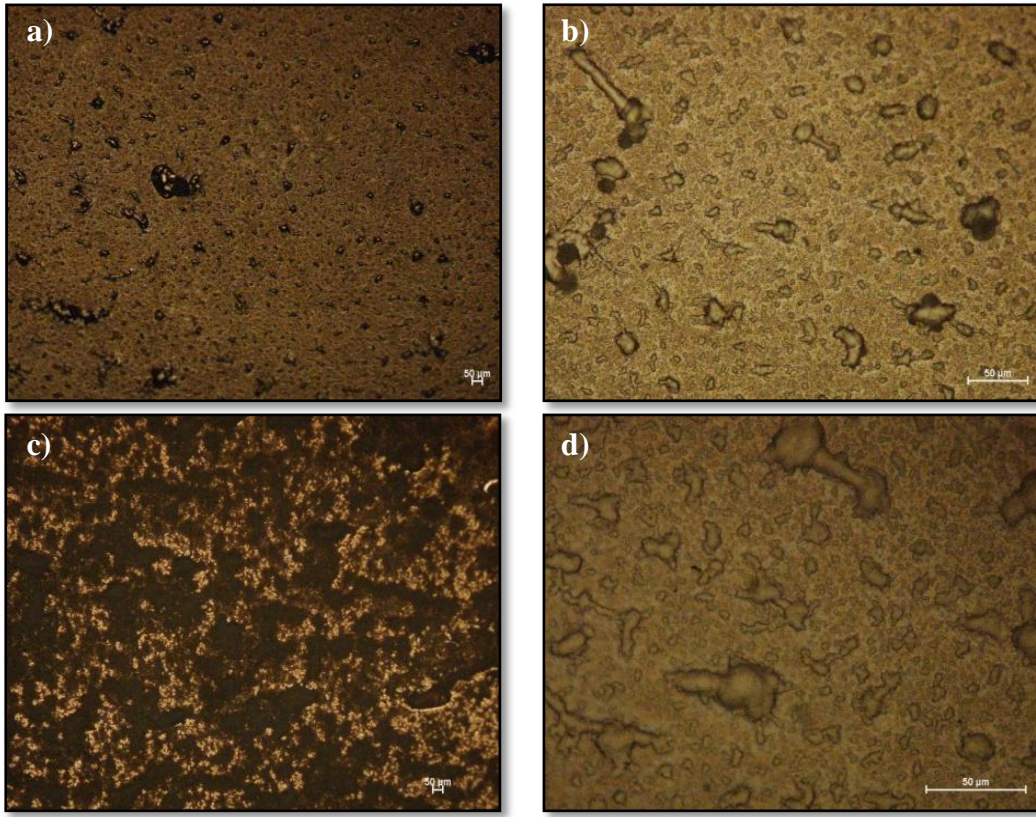
kaplamalar elde edilmiştir. 16d numunesinde ise deneyin üç defa tekrarlanmasına karşılık kaplama elde edilememiştir.

Tablo 5.4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmadan yapılan denemeler.

Örnek no.	HEMA (M)	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (M)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Çapraz bağlayıcı (M)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Voltaj (V)
<b>16</b>	0,166	<b>0,02</b>	<b>0,025</b>	0,022	0,2	-0,5
<b>16c</b>	0,166	<b>0,02</b>	-	0,022	0,2	-0,5
<b>16d</b>	0,166	<b>0,01</b>	-	0,022	0,2	-0,5
<b>16e*</b>	0,166	<b>0,01</b>	-	0,022	0,2	-0,5

\* Sadece anodik bölmeye 0,025M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konulmuştur.

E. De Giglio ve grubu 2008 yılında yayınladıkları çalışmalarında, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> başlatıcısını, hem anodik hem de katodik bölmeye koymak yerine sadece anodik bölmeye koyarak metal altlık yüzeyinde hidrojel film elde etmişlerdir. Bu bilgi ışığında yaptığımız 16e denemesinde homojen olmayan ve son derece ince bir film tabakası elde edilmiştir (şekil 5.15 c,d). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmadan elde edilen film tabakalarının çok ince olması sebebiyle kalınlıklarının ölçülmesine ihtiyaç duyulmamıştır.



Şekil 5.15. Optik görüntüler. 16c; a) 5X, b) 200X, 16e; c) 5X, d) 200X

## BÖLÜM ALTI

### SONUÇLAR

Bu çalışmada biyo-uyumluluğu yüksek olan HEMA monomerinin elektropolimerizasyon metoduyla paslanmaz çelik altlık üzerine kaplanması amaçlanmıştır. Uygun potansiyel değeri ve başlatıcı türü belirlenerek yüzey üzerinde HEMA-GDMA hidrojel oluşturulmuştur. Yapılan deneyler sonucunda, elde edilen polimer kaplama kalınlığının ve kaplamaların yüzey morfolojilerinin başlatıcı cinsine, çapraz bağlayıcı miktarına ve uygulanan potansiyele bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan denemelerde, -0,5V'luk potansiyel değerinin elektropolimerizasyonun başarıyla sonuçlanması için optimum değer olduğu saptanmıştır. Elektropolimerizasyon çalışmasında kullanılan sülfürik asit ve amonyum persülfat, suda çözünerek, belirli bir potansiyel altında radikaller üretmekte ve bu yolla Hema monomerinin radikalik polimerizasyonu gerçekleşmektedir. Amonyum persülfat'ın tek başına kullanımı denenecek yapılan çalışmada metal altlık üzerinde pürüzlülüğü yüksek, oldukça ince bir kaplama elde edilmiştir. Yalnız H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldığında ise kaplama oluşmamaktadır. Bu sonuçtan hareketle, amonyum persülfat ve sülfürik asitin birlikte kullanılması sonucu ortaya çıkan sinerjik etkinin, polimerizasyonu olumlu yönde etkilediği saptanmıştır.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesi sonucu çözeltinin iletkenliği artmakta ve buna bağlı olarak kaplama kalınlıklarının arttığı tesbit edilmiştir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesiyle aynı zamanda daha homojen ve daha mat bir yüzey elde edilmiştir. Çapraz bağlayıcı miktarının artırılmasıyla daha kalın ancak daha sert ve metal altlık yüzeyinde tutunamayan kaplamalar elde edilmiştir. Amonyum persülfat miktarının artırılmasıyla ise oluşan radikal sayısı artmış ve çözünürlüğü yüksek kısa polimer zincirleri meydana gelmiştir ve bunun sonucu olarak kaplama kalınlığı düşmüştür. Amonyum persülfat miktarını azaltığımızda ise daha uzun polimer zincirlerinin oluşmasıyla yüzeyde biriken kaplamada artış gözlemlenmiştir. Sonuç olarak en ideal kaplama kalınlığı 0,01M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,025M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,166M poli(HEMA), 0,022M GDMA ve 0,2M NaSO<sub>4</sub>'ün birlikte kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Yapılan EDS analizleri sonucunda; kaplamanın üzerinde biriken iyonların giderilmesi için kaplanmış

numunelerin karakterizasyon öncesinde en az bir gün suda bekletilmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Optik mikroskop incelemeleri deney şartlarına göre değişebilen yüzey morfolojisinde kaplamaların olduğunu desteklemektedir. FTIR spektrumlarında kaplamanın poli(HEMA)'ya ait olduğu ispat edilmiştir. Poli(HEMA)'nın yapısında bulunan O-H, C-H ve C=O'ya ait gerilme bantlarının absorbans frekansları sırasıyla, ~3430, ~2950 ve ~1730 cm<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

**REFERANSLAR**

- Baysal, B. (1994). *Polimer kimyası* (2. Baskı). Ankara: ODTÜ
- Cram, S. L., Spinks, G. M., Wallace, G. G., & Brown, H. R. (2002). Mechanism of electropolymerization of methyl methacrylate and glycidyl acrylate on stainless steel, *Electrochimica Acta*, 47, 1935-1948.
- Cram, S. L., Spinks, G. M., Wallace, G. G., & Brown, H. R. (2003). Electrochemical polymerization of acrylics on stainless steel cathodes, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 765-773.
- Cram, S. L., Spinks, G. M., Wallace, G. G., & Brown, H. R. (2003). Electropolymerized acrylic coatings for polymer-metal adhesion enhancement on stainless steel cathodes, *Journal of Adhesion Science Technology*, 17 (10), 1403-1423.
- Enos, D. G., & Scribner, L. L. (1997). *The potentiodynamic polarization scan technical report 33* (1st ed.) (1-5). UK: Solartron Instruments a Division of Solartron Group Ltd. Press.
- Filmon, R., Grizon, F., Basle, M. F., & Chappard, D. (2002). Effects of negatively charged groups (carboxymethyl) on the calcification of poly(2-hydroxyethyl methacrylate), *Biomaterials*, 23, 3053–3059.
- Garg, B. K., Raff, R. A. V., & Subramanian R. V. (1978). Electropolymerization of monomers on metal electrodes, *Journal of Applied Polymer Science*, 22 (1), 65-87.
- Giglio, E. D., Cometa, S., Sabbatini, L., Zambonin, P. G., & Spoto, G. (2005). Electrosynthesis and analytical characterization of PMMA coatings on titanium substrates as barriers against ion release, *Anal Bioanal Chemistry*, 381, 626-633.
- Giglio, E. D., Cometa, S., Cioffi, N., Torsi, L., & Sabbatini, L. (2007). Analytical investigations of poly(acrylic acid) coatings electrodeposited on titanium-based

- implants: a versatile approach to biocompatibility enhancement, *Anal Bioanal Chemistry*, 389, 2055-2063.
- Giglio, E. D., Cometa, S., Satriano, C., Sabbatini, L., & Zambonin, P. G. (2008). Electrosynthesis of hydrogel films on metal substrates for the development of coatings with tunable drug delivery performances, *Journal Biomedical Materials Research*, 88A (4), 1048-1057.
- Giglio, E. D., Cafagna, D., Ricci, M. A., & Sabbatini, L. (2010). Biocompatibility of Poly(acrylic acid) thin coatings electro-synthesized onto TiAlV-based implants, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 25, 374-389.
- Gümüşderelioğlu, M. (Ed.) (2002). Biyomalzemeler. *Bilim ve Teknik, Yeni Ufuklar*, 7, 2-8.
- Johannsmann, D., Reuber, J., & Reinhardt, H. (2006). Formation of surface-attached responsive gel layers via electrochemically induced free-radical polymerization, *Langmuir*, 22, 3362-3367.
- Moad, G., & Solomon, D. H. (2006). *The chemistry of radical polymerization* (2nd ed.). Boston: Elsevier.
- Park, B. J., & Bronzino, J. D. (Eds.) (2000). *Biomaterials, principles and applications* (1st ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Prabakaran, K., Thamaraiselvi, T.V., & Rajeswari, S. (2006). Electrochemical evaluation of hydroxyapatite reinforced phosphoric acid treated 316L stainless steel, *Trends Biomaterials*, 19, 84-87.
- Prashantha, K., Vasanta Kumar Pai, K., & Sherigara, B. S. (2002). Electrochemical synthesis of poly(HEMA) hydrogel: Kinetics and mechanism, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 983–992.
- Saçak, M. (2005), *Polimer teknolojisi* (9. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi

- Wintermantel, E., Mayer, J., Blum, J., Eckert, K.L., Lüscher, P., & Mathey, M. (1996). Tissue engineering scaffolds using superstructures, *Biomaterials*, *17*, 83-91.
- Wright, T. M., & Li, S. (1999). Biomaterials. Buckwalter, J. A., Einhorn, T. A., & Simon, S. R. (Eds.). *Orthopaedic basic science: Biology and biomechanics of the musculoskeletal system* (2nd ed.) (182-192). Rosemont: American Academy of Orthopaedic Surgeons Press.