

**POLİ(VİNİLKLOİR) YÜZEYİNİN UV İŞINLARIYLA
BAŞLATILAN AŞI KOPOLİMERİZASYONU İLE HİDROFİLİK
MODİFİKASYONU**

**HYDROPHILIC SURFACE MODIFICATION OF
POLY(VINYLCHELOIDE) BY UV INDUCED GRAFT
COPOLYMERIZATION**

YELDA ERTAŞ

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
NANOTEKNOLOJİ ve NANOTIP Ana Bilim Dalı İçin Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

2011

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Üye (Danışman) :.....
Prof. Dr. Olgun GÜVEN

Üye :.....
Prof. Dr. Emir Baki DENKBAŞ

Üye :.....
Prof. Dr. Murat ŞEN

Üye :.....
Doç. Dr. Handan YAVUZ

ONAY

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca yukarıdaki jüri üyeleri tarafından...../...../..... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulunca/...../.....tarihinde kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Adil DENİZLİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

POLİ(VİNİLKORÜR) YÜZEYİNİN UV IŞINLARIYLA BAŞLATILAN AŞI KOPOLİMERİZASYONU İLE HİDROFİLİK MODİFİKASYONU

Yelda Ertaş

ÖZ

UV ışınlarıyla başlatılan aşı polimerizasyonu, polimer yüzeylerini hidrofilik olarak modifiye etmek için kullanılan başlıca tekniklerden birisidir. Bu çalışmada tıbbi saflıktaki poli(vinilklorür) (PVC) filmlerinin yüzeylerini hidrofilik ve kaygan bir şekilde modifiye etmek amacıyla, N-vinilpirolidon monomeri film yüzeylerine foto-aşılandı. Aşı polimerizasyonu fotobaşlatıcı olarak benzofenon içeren monomer çözeltisi içerisinde tıbbi saflıktaki PVC filmleri yerleştirilerek, hava ortamında ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. En etkili yüzey modifikasyonu için aşılama verimini etkileyen monomer derişimi (% 20-80), benzofenon miktarı (0.01-0.05 M), UV lambası ile örnek arasındaki uzaklık (5-15 cm) ve ışınlama süresi (1-15 dk) gibi parametreler incelendi. İstenilen hidrofilik yüzey özelliğini elde edebilmek için % 20 monomer derişimi, 0.04 M benzofenon, 10 dakika ışınlama süresi ve 10 cm uzaklık optimum koşullar olarak belirlendi.

Aşılama verimleri gravimetrik ve spektroskopik yöntemlerle bulundu ve aşılama filmlerin kimyasal karakterizasyonları FTIR, XPS ve Raman Spektrometresi ile yapıldı. Modifiye edilen yüzeylerin hidrofilik özelliği temas açısı gonyometresi ile ölçüldü ve yüzey serbest enerjileri hesaplandı. Aşılama ile birlikte tıbbi saflıktaki PVC'nin molekül ağırlığı dağılımındaki değişikliği gözlemlemek için büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) analizleri yapıldı. Optimum koşullarda gravimetrik aşılama verimi % 4.0 olarak belirlendi ve bu verimde modifiye edilen filmin yüzey temas açısının 81.8° den, poli(vinilpirolidon) (PVP)'un temas açısı olan 66.4° ye kadar düştüğü gözlemlendi. Bu sonuç aşılamanın ve yüzey modifikasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Foto aşılama, yüzey modifikasyonu, hidrofilik, tıbbi saflıktaki PVC, ATR-FTIR.

Danışman: Prof.Dr. Olgun GÜVEN, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü.

HYDROPHILIC SURFACE MODIFICATION OF POLY(VINYLCHLORIDE) BY UV INDUCED GRAFT COPOLYMERIZATION

Yelda Ertaş

ABSTRACT

UV induced graft polymerization used for surface modification of polymers is one of the major techniques to improve surface hydrophilicity. In this study, N-vinylpyrrolidone monomer was photo-grafted on the PVC film surfaces in order to modify the films as hydrophilic and lubricious. Graft polymerization was performed in air at room temperature by placing medical-grade PVC films into monomer solution which contains benzophenon as photoinitiator. For the most effective surface modification, parameters as monomer concentration (% 20-80), photoinitiator amount (0.01-0.05 M), UV exposure time (1-15 min), the distance between UV lamp and sample (5-15 cm) that effect the graft yield were investigated. In order to obtain desired hydrophilic surface property, % 20 monomer concentration, 0.04 M benzophenon, 10 minutes irradiation time and 10 cm distance were determined as the optimum conditions.

Graft yield was found by gravimetric and spectroscopic methods and chemical characterization of grafted films were made by FTIR, XPS and Raman Spectroscopy techniques. Contact angle of modified surfaces were measured by contact angle goniometer and surface free energies were calculated. Size exclusion chromatography analysis were made in order to observe the changes in molecular weight distribution of PVC with grafting. In optimized conditions, the gravimetric graft yield was calculated as % 4.0 and It was observed that the contact angle of PVC was decreased from 81.8° to 66.4° which is equal to the contact angle of poly(vinylpyrrolidone) (PVP) film. This result indicates that the surface modification and grafting was performed successfully.

Keywords: Photo grafting, surface modification, hydrophilic, medical grade PVC, ATR-FTIR.

Supervisor: Prof.Dr. Olgun GÜVEN, Hacettepe University, Chemistry Department.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca sahip olduğu deneyim ve birikimi benimle paylaşan, zamanını ve desteğini esirgemeyen, motivasyonumun her zaman zinde kalmasını sağlayan, tıkanığım her noktada yol göstericiliği ile ilerlememe katkıda bulunan değerli Danışman Hocam Prof.Dr. Olgun Güven'e;

Çalışmalarımındaki her türlü yardım ve desteği için sayın Prof.Dr. Murat Şen'e;

Tez çalışmalarımnda deneyimlerini ve zamanını benimle paylaşan, sorularımı yanıtsız bırakmayan Dr. Murat Barsbay, Semiha Duygu Işık ve Feyza Genç Kıracı'a;

Çalışmalarım esnasında maddi ve manevi desteğiyle benim yanımda olan, yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşım Meshude Akbulut'a;

Tez çalışmalarım boyunca her türlü desteği, yardımı ve özellikle de sabrı için Reza Ghafforlou, Gökçe, Ayşe, Begüm ve diğer grup arkadaşlarıma;

Tez çalışmalarımnda sabırla analizlerimi yaparak, çalışmalarımın hızla ilerlemesine katkıda bulunan Beray Temelli ve Esin Yılmaz'a;

Tez çalışmam için gerekli malzemeyi temin eden Ankara Granül Sanayi' ne;

Çalışmalarımnda gerekli yardımı esirgemeyen, zamanını ve tecrübesini benimle paylaşan sevgili dayım Dr. H. Rahim İşer'e;

Beni özen ve özveriyle büyüten, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemedi, bana duydukları güven ve sevgiyle bugünlere gelmemi sağlayan canım anneme ve babama;

Her zaman yanımda olan, her türlü sorunumda bana destek olan, yardım ve ilgisini esirgemeyen sevgili abilerim ve kardeşime;

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Biyomateryaller.....	4
2.1.1 Polimerik Biyomateryaller	5
2.1.2. Poli(vinilklorür) (PVC)	7
2.1.3. Tıbbi Safılıkta PVC	8
2.1.4. Polimerik Biyomateryallerde Olması Gereken Özellikler	9
2.1.5. Biyouyumluluk	10
2.1.6. Protein Adsorpsiyonu	11
2.2. Yüzey Modifikasyonu.....	12
2.3. Fotopolimerizasyon	14
2.3.1. UV Işınları.....	15
2.3.2. UV Işınlınının Absorpsiyonu	17
2.4. UV Işınlarıyla Başlatılan Aşı Polimerizasyonu	18
2.4.1. Foto Başlatıcı ile Aşılama	19
2.4.2. Farklı Bileşikler ile Aşılama.....	23
2.4.3. Kendiliğinden Başlayan Aşı Polimerizasyonu	25
2.4.4. Elektron Veren-Alan Monomer Çiftleriyle Aşılama.....	26
2.4.5. Aşılama Birleşik Teknikler	27
2.4.5.1. UV ile Ön Muamele	27
2.4.5.1.1 Kontrollü/yaşayan Aşı Polimerizasyonu.....	28
2.4.5.2. Plazma ile Ön Muamele	30
2.4.5.3. Ozon ile Ön Muamele.....	31
2.4.6. Foto Aşı Polimerizasyonun Diğer Uygulama Alanları	33
2.5. Yüzey	37

2.5.1.	Yüzey Serbest Enerjisi	37
2.5.2.	Temas Açısı	39
2.5.3.	Hidrofilik-Hidrofobik Yüzeyler	40
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
3.1.	Kullanılan Maddeler.....	41
3.2.	Tıbbi Safılıktaki PVC de Plastikleştirici Miktarının Tayini	41
3.3.	PVC Filmlerinin Hazırlanması.....	42
3.4.	Yüzey Modifikasyonu.....	42
3.4.1.	Monomer Derişiminin Etkisinin İncelenmesi	43
3.4.2.	Benzofenon Miktarının Etkisinin İncelenmesi	44
3.4.3.	UV Lambasıyla Örnek Arasındaki Uzaklığın Etkisinin İncelenmesi	45
3.4.4.	Işınlama Süresinin Etkisinin İncelenmesi.....	45
3.5.	UV-Görünür Bölge Spektroskopisi Çalışmaları.....	46
3.6.	PVC Film Yüzeylerinin Karakterizasyonu	46
3.6.1.	Gravimetrik Analizler	46
3.6.1.1.	Aşılama Veriminin Hesaplanması.....	46
3.6.1.2.	Aşılana ve Homopolimer Olarak Dönüşen Polimer Oranlarının Hesaplanması.....	47
3.6.2.	Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi	48
3.6.2.1.	ATR-FTIR Analizleri.....	48
3.6.2.2.	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri	48
3.6.2.3.	Raman Spektroskopisi Analizleri	49
3.6.3.	Büyükölçü Ayırma Kromatografisi (SEC) Analizleri.....	49
3.6.4.	Temas Açısı Ölçümleri ve Yüzey Enerjisinin Hesaplanması	50
4.	DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMALAR	51
4.1.	UV- Görünür Bölge Çalışmaları.....	51
4.1.1.	UV Lambası Seçimi.....	51
4.1.2.	PVC Filmlerinin UV Işıyla Muamele Edilmesi	52
4.2.	Tıbbi safılıktaki PVC, Çökeltile PVC ve Saf PVC'nin Karakterizasyonu.....	53
4.3.	Aşılama Verimini Etkileyen Parametreler	54
4.3.1.	Monomer Derişimi	54

4.3.1.1. Homopolimer Oluşumunun İncelenmesi.....	58
4.3.1.2. % 20 Monomer Derişiminin İncelenmesi	60
4.3.2. Benzofenon Miktarı.....	61
4.3.3. UV Lambası ile Örnek Arasındaki Uzaklık.....	64
4.3.4. Işınlama Süresi.....	66
4.4. Yüzey Enerjisi Hesaplamaları.....	72
4.5. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) Analizleri.....	73
4.6. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri	75
4.6.1. Tıbbi Saflıktaki PVC Filminin XPS Analizleri.....	75
4.6.2. % 2.0 Verimde Aşıl原因an Filmin XPS Analizleri	77
4.6.3. % 4.0 Verimde Aşıl原因an Filmin XPS Analizleri	79
4.6.4. % 6.0 Verimde Aşıl原因an Filmin XPS Analizleri	81
4.7. Raman Spektroskopisi Analizleri	83
5. SONUÇLAR.....	86
6. KAYNAKLAR.....	89
7. ÖZGEÇMİŞ	102

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Vinil klorür ve Poli(vinilklorür)'ün molekül yapısı.....	7
Şekil 2.2. DOP (a) ve DOA (b)'nin kimyasal yapıları.....	8
Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrumdaki ışınlar, dalga boyları, frekansları ve en yoğun dalga boyunda ışınım yapan cisimlerin sıcaklığı.....	15
Şekil 2.4. UV ışınlarının dalga boyu aralıkları	17
Şekil 2.5. Elektronik geçiş çeşitleri.....	18
Şekil 2.6. BP, ITX ve HCPK molekül yapısı	20
Şekil 2.7. Benzofenon molekülünün uyarılma mekanizması	20
Şekil 2.8. UV ışınlarıyla ile başlatılan benzofenon varlığındaki aşı polimerizasyon mekanizması	20
Şekil 2.9. CdS ile başlatılan foto aşılama mekanizması.....	23
Şekil 2.10. DMF ile başlatılan aşı polimerizasyon mekanizması.....	24
Şekil 2.11. MAH'in kendiliğinden başlayan aşı polimerizasyonu ve homopolimer oluşum reaksiyonlarının şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.12. MAH'in UV ışığıyla oluşturduğu ekzimer yapısı	26
Şekil 2.13. UV ışınlarıyla başlatılan iki basamaklı aşı polimerizasyonun mekanizması	28
Şekil 2.14. Yang ve Ranby tarafından geliştirilen yaşayan aşı polimerizasyonunun mekanizması	29
Şekil 2.15. Plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonunun basamakları	31
Şekil 2.16. Ozonun konjugasyonunun şematik gösterimi.....	31
Şekil 2.17. Ozonla başlatılan aşı polimerizasyonunun şematik gösterimi	32

Şekil 2.18. Sıvı molekülleri ve aralarındaki etkileşim kuvvetleri	37
Şekil 2.19. Denge temas açısında yüzey enerjisi bileşenleri	39
Şekil 2.20. Farklı temas açılarında damla görüntüleri	40
Sekil 3.1. Aşılama düzeneği.....	42
Şekil 3.2. X-Ray Fotoelektron spektroskopisinin temel çalışma prensibi	49
Şekil 4.1. Benzofenon molekülünün N-vinilpirolidon monomeri içerisinde UV-Görünür bölge spektrumu.....	51
Şekil 4.2. Işınlanmamış (-), 5 dakika (-), 10 dakika (-) ve 15 dakika (-) UV ışığına maruz bırakılmış PVC filmlerinin UV-Görünür bölge spektrumları.....	52
Şekil 4.3. Tıbbi saflıktaki PVC (a), çökeltilen PVC (b) ve ticari olarak üretilen saf PVC (c)'nin FTIR spektrumları.....	53
Şekil 4.4. PVP filminin (a), %20 (b), % 40 (c), % 60 (d), % 80 (e) monomer derişimlerinde aşıl原因anan PVC filmlerinin ve aşıl原因anmamış PVC filminin (f), 4000 cm ⁻¹ ile 600 cm ⁻¹ arasındaki FTIR spektrumları (0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık).....	55
Şekil 4.5. % 20, % 40, % 60 ve % 80 monomer derişimlerine karşı C=O/ C-H alan oranı grafiği (0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık)	56
Şekil 4.6. PVP filminin (a), %20 (b), % 40 (c), % 60 (d), % 80 (e) monomer derişimlerinde aşıl原因anan PVC filmlerinin ve aşıl原因anmamış PVC filminin (f), 1800 cm ⁻¹ ile 600 cm ⁻¹ arasındaki FTIR spektrumları (0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık).....	57
Şekil 4.7. Monomer derişimine karşı homopolimer olarak dönüşen polimer oranının grafiği (0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık)	59
Şekil 4.8. Monomer derişimine karşı aşıl原因anan polimer oranının grafiği (0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık)	59
Şekil 4.9. % 10 (a), % 20 (b) ve % 30 (c) monomer derişimlerinde aşıl原因anan filmlerin 4000 cm ⁻¹ ile 600 cm ⁻¹ arasındaki FTIR spektrumları (0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık)	60

Şekil 4.10. % 10, % 20 ve % 30 monomer derişimlerine karşı gravimetrik aşılama verimi grafiği (0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık)	61
Şekil 4.11. Benzofenon miktarına karşı gravimetrik aşılama verimi grafiği(% 40 NVP; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık).....	62
Şekil 4.12. 0.01 M (a), 0.02 M (b), 0.03 M (c), 0.04 M (d) ve 0.05 M (e) benzofenon varlığında aşıl原因an filmlerin 1800 cm ⁻¹ ile 600 cm ⁻¹ arasındaki FTIR spektrumları (% 40 NVP; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık).....	63
Şekil 4.13. UV lambasıyla örnek arasındaki uzaklığa karşı gravimetrik aşıl原因a verimi grafiği (%30 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama)	64
Şekil 4.14. 5 cm (a), 10 cm (b), 15 cm (c) uzaklıktan aşıl原因an filmlerin 4000 cm ⁻¹ ile 600 cm ⁻¹ arasındaki FTIR spektrumları (% 30 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama).....	65
Şekil 4.15. Işınlama süresine karşı gravimetrik aşıl原因a verimi grafiği (%20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 cm uzaklık).....	67
Şekil 4.16. 15 dk (a), 13dk (b), 10 dk (c), 7 dk (d), 5 dk (e), 3dk (f) ve 1 dk (g) ışınlama sürelerinde aşıl原因an filmlerin 4000 cm ⁻¹ ile 600 cm ⁻¹ arasındaki FTIR spektrumları (% 20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 cm uzaklık)	67
Şekil 4.17. 15 dk (a), 13dk (b), 10 dk (c), 7 dk (d), 5 dk (e), 3dk (f) ve 1 dk (g) ışınlama sürelerinde aşıl原因an filmlerin 1800 cm ⁻¹ ile 600 cm ⁻¹ arasındaki FTIR spektrumları (% 20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 cm uzaklık)	68
Şekil 4.18. PVC filmi ile 1, 3, 5, 7, 10, 13 ve 15 dakika ışınlanarak aşıl原因an filmlerin temas açısı grafiği (% 20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 cm uzaklık)	70
Şekil 4.19. % 20 (◆) ve % 30 (▲) Monomer derişimlerinde ışınlama süresine karşı gravimetrik aşıl原因a verimi grafiği (0.04 M benzofenon; 10 cm uzaklık)	70
Şekil 4.20. 0.04 M (◆) ve 0.02 M (▲) benzofenon miktarlarında ışınlama süresine karşı gravimetrik aşıl原因a verimi grafiği (% 20 NVP; 10 cm uzaklık).....	71
Şekil 4.21. Tıbbi saflıktaki PVC'nin (a) ve çökelti olarak elde edilen PVC'nin (b) büyüklükçe ayırma kromatogramları	73
Şekil 4.22. Tıbbi saflıktaki PVC filminin (a) ve 15 dakika ışınlanmış PVC filminin (b) büyüklükçe ayırma kromatogramları	74

Şekil 4.23. Tıbbi saflıktaki PVC'nin (a) ve % 6 oranında aşıl原因an PVC filminin (b) büyüklükçe ayırma kromatogramları	74
Şekil 4.24. Tıbbi saflıktaki PVC'ye ait survey (a), C1s (b) ve O1s (c) XPS spektrumları.....	76
Şekil 4.25. % 2 aşıl原因a verimine sahip PVC filminin survey (a), C1s (b), O1s (c) ve N1s (d) XPS spektrumları (% 20 NVP; 0.04 M benzofenon; 5 dk ışıl原因lama)	78
Şekil 4.26. % 4 aşıl原因a verimine sahip PVC filminin survey (a), C1s (b), O1s (c) ve N1s (d) XPS spektrumları (%20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 dk ışıl原因lama)	80
Şekil 4.27. % 6 aşıl原因a verimine sahip PVC filminin survey (a), C1s (b), O1s (c) ve N1s (d) XPS spektrumları (%20 NVP; 0.04 M benzofenon; 15 dk ışıl原因lama)	82
Şekil 4.28. Tıbbi saflıktaki PVC filminin Raman spektrumu	83
Şekil 4.29. Tıbbi saflıktaki PVC (a), % 2 oranında aşıl原因anmış (b) ve % 4 oranında aşıl原因anmış (c) filmlerin Raman spektrumları	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Biyomateryal yapımında kullanılan malzemeler	5
Çizelge 2.2. Polimerik biyomateryallerin biyomedikal alandaki uygulamaları	6
Çizelge 2.3. Hidrofobik polimerleri hidrofilik modifiye etmek için kullanılan yöntemler.....	13
Çizelge 2.4. Elektromanyetik spektrumdaki ışınlar ve dalga boyları	16
Çizelge 2.5. Aşı polimerizasyonunda hidrofilik modifiye etmek için kullanılan monomerler ve kimyasal yapıları	22
Çizelge 3.1. Monomer derişiminin aşılama verimine etkisinin incelendiği parametreler.....	44
Çizelge 3.2. Benzofenon miktarının aşılama verimine etkisinin incelendiği parametreler.....	44
Çizelge 3.3. UV Lambasının uzaklığının aşılama verimine etkisinin incelendiği parametreler.....	45
Çizelge 3.4. Işınlama süresinin aşılama verimine etkisinin incelendiği parametreler	45
Çizelge 3.5. Temas açısı hesaplamalarında sıvıların 20°C de yüzey enerji bileşenleri (mJ/m ²).....	50
Çizelge 4.1. Monomer derişimine göre gravimetrik olarak hesaplanan aşılama verimi ve FTIR spektrumlarından hesaplanan C=O/C-H alan oranları	56
Çizelge 4.2. Eklenen monomere göre aşılama verimi ve homopolimere dönüşen polimer yüzdeleri ve toplam dönüşüm oranı.....	58
Çizelge 4.3. Benzofenon miktarlarına göre gravimetrik aşılama verimi, FTIR spektrumlarından hesaplanan C=O/ C-H alan oranları ve temas açıları	63
Çizelge 4.4. UV lambası ile örnek arasındaki uzaklığa göre gravimetrik aşılama verimi ve temas açıları (% 30 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama)....	66

Çizelge 4.5. Işınlama süresine göre gravimetrik aşılama verimi, FTIR spektrumlarından hesaplanan C=O/C-H alan oranları ve temas açıları 69

Çizelge 4.6. PVC filmlerinin aşılama verimlerine göre saf su (θ_W), etilen glikol (θ_{EG}), parafin (θ_P) sıvılarıyla ölçülen temas açıları ve bu açılara bağlı yüzey enerjileri (%20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 cm uzaklık) 72

KISALTMALAR DİZİNİ

AAc	Akrilik asit
AAm	Akrilamit
ATR	Attenuated total reflectance
BBzP	Butil benzil ftalat
BP	Benzofenon
CT	Yük iletken
DEHP	Di(2-etilhekzil) ftalat
DINP	Diizonoil ftalat
DMF	N,N-dimetil Formamit
DOA	Di-oktil adipat
DOP	Di-oktil ftalat
EG	Etilen glikol
FTIR	Fourier transform infrared
HEMA	2-hidroksietil metakrilat
HCPK	1-hidroksi-siklohekzil-fenil Keton
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
ISC	Sistem içi geçiş
ITX	İzopropil tiyokzanton
LDPE	Açık yoğunluklu polietilen
MAA	Metakrilik asit
MAH	Maleik anhidrit
NIPAAm	N-isopropilakrilamid
NVP	N-vinilpirolidon
PAN	Poli(akrilonitril)
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PEG	Poli(etilen glikol)
PET	Poli(etilentereftalat)
PMMA	Poli(metilmetakrilat)
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PU	Poliüretan

PVC	Poli(vinilklorür)
PVP	Poli(vinilpirolidon)
SEC	Büyükölçek ayırma kromatografisi
THF	Tetrahidrofur
THO	Teofilin
UV	Ultraviyole
XPS	X-Işını fotoelektron spektroskopisi

1. GİRİŞ

İnsan vücudunda hastalıklardan ve sakatlıklardan kaynaklanan zararları teşhis ve tedavi etmek amacıyla tarih boyunca çaba gösterilmiş ancak yine de vücudun bazı kısımlarında oluşan şekil ve fonksiyon kayıpları önlenememiştir. Bu alandaki somut gelişmeler 1960'lı yıllardan itibaren, malzemelerde, üretim teknolojilerinde ve ameliyat tekniklerinde kaydedilen önemli ilerlemelerle, biyomedikal alanda kullanılmak üzere biyomateryal adı verilen malzemelerin üretilmesiyle başlamıştır.

Biyomateryaller kullanım yerine ve amacına göre farklı malzemelerden üretilmektedir. Biyomateryal yapımında kullanılan başlıca malzemeler polimerler, metaller, seramikler ve bunların karışımıyla oluşan kompozitlerdir. Polimerik materyaller çok yönlü, düşük maliyetli, çalışması ve istenilen özelliklerde hazırlanması kolay olmasından dolayı daha çok tercih edilmektedir ve basit tek kullanımlık aparatlardan uzun süre vücutta kullanılan implantlara kadar bir çok biyomateryalin bileşeni olmuştur.

Polimerik materyallerin performansını, çevreyle etkileşime geçen ilk kısım olduğu için yüzeyleri belirlemektedir. Polimerler çoğunlukla inert yüzeye sahiptirler ve genel olarak hidrofobiktirler. Hidrofobik yüzeyler ise biyomedikal uygulamalarda istenmeyen protein adsorpsiyonu, hücre yapışması ve kanın pıhtılaşması gibi olumsuz etkilere sebep olarak biyouyumluluğu etkilemekte ve materyallerin uygulamasında ciddi problemlere neden olmaktadır. Bu problemleri çözmek için yüzey özelliklerini geliştirmede yüzey modifikasyonu etkili bir yöntem olarak görülmektedir.

Yüzey modifikasyonu malzemenin yüzey özelliklerinin yığın yapıyı etkilemeden geliştirilmesini sağlamaktadır ve böylece hedef yüzey performansına sahip yeni bir yığın materyal geliştirme gereği ortadan kalkmaktadır. Ayrıca sadece yüzeyde yapılan değişiklikten dolayı daha düşük maliyette gerçekleştirilmektedir. Bir çok polimerde ve farklı alanlarda uygulanabilmesi sebebiyle son yıllarda çok daha fazla önem kazanmıştır.

Polimerlerin yüzey özelliklerini geliştirmek için fiziksel kaplama, kimyasal yöntemler, korona boşalması ve ozon, gama ışınları, plazma, iyon demeti ve UV ışınları ile başlatılan aşı polimerizasyonları kullanılmaktadır. Aşı polimerizasyon yöntemi çok sayıda monomere ve yüzeye uygulanabilirliği, denetim kolaylığı ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi nedeniyle tercih edilen yüzey modifikasyon yöntemlerindedir. Diğer aşı polimerizasyonlarıyla kıyaslandığında UV ile başlatılan aşı polimerizasyonunda aşılana zincirlerin dağılımının yüzeye yakın sığ bölgede sınırlanmış olması, basit düzenek, reaksiyon hızının kontrolü, düşük proses maliyeti ve kolay sanayileşme gibi avantajları bulunmaktadır. Bu avantajlarından dolayı yüzey modifikasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır.

UV ışınlarıyla gerçekleştirilen aşı polimerizasyonunda polimer substratın ve aşılana monomerin yapısına göre farklı yöntemler kullanılarak aşılama başlatılmaktadır. En temel teknik monomer çözeltisinin içerisine benzofenon gibi foto başlatıcılar eklenerek gerçekleştirilen foto aşılama yöntemidir. Bununla birlikte CdS gibi farklı bileşikler ve UV ışığına duyarlı aseton gibi çözücüler kullanılarak da aşı polimerizasyonu başlatılabilmektedir. Foto başlatıcı ya da ekstra madde eklemeyen monomerin kendisinin UV ışığını absorplayabilmesiyle gerçekleştirilen aşı polimerizasyonları da bulunmaktadır. Ayrıca ilk basamakta ozon, plazma ve UV ile ön muamele yapılarak, substrat yüzeyinde aktif grupların oluşturulduğu ve ikinci basamakta foto aşılamanın gerçekleştirildiği yöntemler de yaygın olarak kullanılmaktadır.

UV ışınlarıyla başlatılan aşı polimerizasyonu hidrofobik polimer yüzeylerini hidrofilik ve polar yüzeylere dönüştürmek için kullanılan yöntemlerden birisidir. Medikal alanda kullanılan kateterler ve kan damarlarında kullanılan tıbbi borularda yüksek hidrofiliklik ve kayganlık önemli özelliklerdir. Materyalin vücut tarafından kabul edilmesini ve protein adsorpsiyonu, kan pıhtılaşması gibi istenmeyen reaksiyonları engellemek için hidrofilik özelliğin iyileştirilmesi ön şarttır ve biyouyumluluğu ve antibakteriyel özelliği arttırmak için de etkili bir yöntemdir. Ayrıca biyomateryalin kayganlık özelliğinin iyi olması sürtünmeyi azaltmaktadır ve materyali vücuda yerleştirirken ya da çıkartırken damarları ya da dokuyu tahriş etme olasılığını azaltmaktadır.

Bu çalışmada kateter uygulamalarında kullanılmak üzere tıbbi saflıktaki PVC filminin yüzeyini hidrofilik ve kaygan olarak nano boyutta modifiye etmek amaçlanmıştır. UV ışınlarıyla başlatılan aşı polimerizasyon yönteminde foto başlatıcı olarak benzofenon kullanılmıştır. Hidrofilik özelliği ve iyotla kompleks oluşturarak antibakteriyel özellik kazandırabilme yeteneğinden ötürü N-vinilpirolidon monomeri tercih edilmiştir.

En etkili yüzey modifikasyonunu gerçekleştirebilmek için aşılama verimini etkileyen monomer derişimi, benzofenon miktarı, lambda ile örnek arasındaki uzaklık ve ışınlama süresi gibi parametreler ayrıntılı olarak incelenmiştir ve aşılama verimi gravimetrik ve spektroskopik olarak bulunmuştur. Aşılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini anlayabilmek amacıyla yüzey kimyasal bileşimi Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Raman Spektroskopisi ile incelenmiştir. Aşılama veriminin yüzey hidrofilipliği üzerindeki etkisi temas açısı gonyometresi kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca farklı polariteye sahip su, etilen glikol ve parafin sıvıları kullanılarak ölçülen temas açılarıyla, farklı oranlarda aşılanmış filmlerin yüzey serbest enerjileri hesaplanmıştır. Aşılamanın PVC filminin molekül ağırlığı dağılımına etkisini gözlemleyebilmek için byklk ayırma kromatografisi kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyomateryaller

Vücut içerisine tedavi amaçlı yerleştirilen ya da medikal amaç için kullanılan sentetik malzemeler 18-19. yüzyıllarından itibaren kullanılmaya başlanmıştır. 1960'lı yıllardan bu yana ise hızla geliştirilen çok çeşitli malzemeler biyomedikal alanda kullanılmaya devam etmektedir.

Biyomateryaller ilaç özelliği olmayan sentetik ya da doğal herhangi bir malzemeden üretilen ve kan, doku ya da biyolojik sıvı ile temas halinde olan malzemelerdir. Canlı doku ve bileşenlerini olumsuz etkilemeden prostetik, diyagnostik, terapötik ve muhafaza amaçlı kullanılmaktadırlar (Bruck, 1980). Biyomateryallerin vücudun bir parçası ya da bir fonksiyonunun güvenli, tehlikesiz, ekonomik ve fizyolojik olarak uygun bir şekilde yerini alması veya tedavi etmesi istenmektedir (Hench and Ertridge, 1982). Ayrıca vücuda yerleştirildiğinde ya da biyolojik sıvı ile temasa geçtiğinde biyolojik ortamla uyumlu olması da gerekmektedir. Bugün hastalıkları ve yaralanmaları tedavi etmek için kullanılan protezler, yapay organlar, kateterler, stentler, kontakt lensler, kemik yapıştırıcıları, ameliyat dikiş iplikleri, şırıngalar, kan ve sıvı boruları v.b çok çeşitli alet ve malzemeler biyomateryal olarak adlandırılmaktadır. Biyomateryaller için önemli olan kan, doku ya da biyolojik sıvı ile doğrudan ya da dolaylı olarak temasta olmalarıdır. Deri vücut içi sistemlerle bir bariyer oluşturduğu için doğrudan deri ile temasta olan işitme cihazı, takma kol ve bacaklar gibi malzemeler biyomateryal tanımını içine girmemektedir.

Biyomateryaller kullanım yerine ve amacına göre farklı malzemelerden üretilmektedir. Biyomateryal yapımında kullanılan başlıca malzemeler polimerler, metaller, seramikler ve bunların karışımıyla oluşan kompozitlerdir. Çizelge 2.1'de bu malzemeler hakkında özet bilgi verilmiştir.

Çizelge 2.1. Biyomateryal yapımında kullanılan malzemeler (Park ve Bronzino, 2003)

Malzemeler	Avantajları	Dezavantajları	Örnekler
Polimerler (naylon, silikon, polyester, politetrafloroetilen, v.b)	esnek, üretimi kolay	güçlü değil, zamanla deforme olabilir, bozunabilir	ameliyat iplikleri, kan damarları, kulak, burun ve yumuşak dokularda, kalça ve diz protezi
Metaller (Ti ve alaşımları, Co-Cr alaşımları, paslanmaz çelik, Au, Ag, Pt v.b)	güçlü, dayanıklı, biçimlendirilebilir	yoğun, yapımı zor, korozyona uğrayabilir	eklem protezleri, kemik protez ve vidaları, diş kökü implantları, ameliyat dikiş teller
Seramikler (alüminyum oksit, hidroksi apetit ve karbon içeren kalsiyum fosfat)	çok iyi biyouyumlu, inert, basınca dayanıklı	kırılgan, esnek değil, yapımı zor	kalça kemiği protezleri, dental ve ortopedik implant kaplamaları
Kompozitler (karbon-karbon, dolgu maddesiyle kuvvetlendirilmiş kablo ve lifler)	güçlü, amaca göre hazırlanabilir	yapımı zor	eklem protezleri ve kalp kapakçığı

2.1.1 Polimerik Biyomateryaller

Polimerik materyaller çok yönlü (sert, yumuşak, esnek, gözenekli, gözeneksiz, hidrofilik ve hidrofobik), düşük maliyetli, çalışması ve istenilen özelliklerde hazırlanması kolay olmasından dolayı, basit tek kullanımlık aparatlardan uzun süre vücutta kullanılan implantlara kadar bir çok biyomateryalin bileşeni olmuştur. Polimerlerin üstün özellikleri ve çeşitliliği sayesinde farklı organlarla ve dokularla uyum sağlayabilecek bir polimer bulmak mümkündür. En yaygın olarak kullanılan polimerler arasında poli(vinilklorür) (PVC), polipropilen (PP), poli(metilmetakrilat) (PMMA), polietilen (PE), polistiren (PS), poliüretan (PU), doğal ve sentetik kauçuk, silikon, poli(etilentereftalat) (PET) ve polikarbonatlar (PC) yer almaktadır. Bu polimerlerin en önemli kullanım alanları ise diyaliz aleti bileşenleri, kateterler, ameliyat iplikleri, damar nakli, kalp kapakçıkları, oküler implantlar, ve ortopedik bileşenlerdir. Bazı polimerlere ait kullanım alanları ayrıntılı olarak Çizelge 2.2'de verilmiştir.

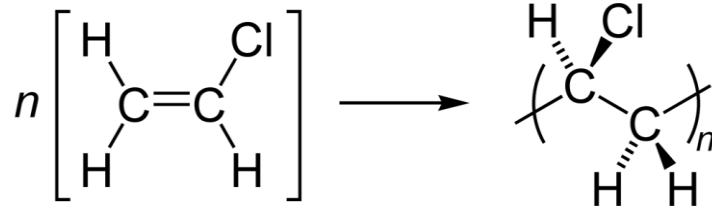
Çizelge 2.2. Polimerik biyomateryallerin biyomedikal alandaki uygulamaları (Park ve Bronzino, 2003)

Sentetik Polimerler	Uygulama Alanları
Poli(vinilklorür) (PVC)	Kan ve sıvı torbaları, cerrahi paketlenme, diyaliz aletleri, kateterler, konnektör ve kanüller
Silikon	Yumuşak doku protezleri, kalp destekleyici sistemler, ilaç verici sistemler, protez kaplamalar, medikal borular ve yanık tedavisi
Poli(metilmetakrilat) (PMMA)	Kan pompaları ve rezervuarları, kalp diyaliz cihazı için membran, intra-oküler lensler, sert kontakt lensler, kemik yapıştırıcıları ve diş dolgu maddeleri
Polipropilen (PP)	Tek kullanımlık şırıngalar, ameliyat dikiş ipleri, kan oksijenatör membranları ve yapay damar nakli
Polietilen (PE)	Eczacıya ait şişeler, kateterler, torbalar, esnek kaplar ve ortopedik implantlar
Poli(hidroksietilmetakrilat) (PHEMA)	Yumuşak kontakt lensler, yanık örtüleri, biyoelektrodlar ve kontrollü ilaç salımı
Poliüretan (PU)	Kanla temas yüzeyleri (film, boru ve bileşenleri) ve kalp destekleyici cihazlar
Poli(etilenteraftalat) (PET)	Yapay damar nakli ve kalp kapakçığı
Poliamit (Naylon)	Paketlenme filmleri, kateterler ve ameliyat dikiş iplikleri
Polikarbonat (PC)	Diyaliz Membranı
Poli(vinilpirolidon) (PVP)	Kan hacmini arttırıcı, yumuşak kontakt lensler
Poli(vinilalkol) (PVA)	Plazma arttırıcı
Poli(akrilamit) (PA)	Elektrot
Poli(tetrafloroetilen) (PTFE)	Kateterler ve yapay damar nakli
Polistiren (PS)	Doku kültür kapları, silindirik şişeler ve filtreler

2.1.2. Poli(vinilklorür) (PVC)

PVC, polietilen (PE) ve polipropilenden (PP) sonra en çok kullanılan üçüncü polimerdir. Çok sert ve tok bir malzemedir ve bu mekanik özellikleri sayesinde geniş bir kullanım alanı vardır. Hatta, plastikleştirici katkı maddeleri kullanılarak PVC'yi esnek hale getirmek de mümkün olduğundan beri bu polimer piyasada daha da önemli bir yer almıştır ve medikal malzeme ve cihazlardan, inşaat sektöründeki yapı malzemelerine kadar birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

PVC sanayide daha çok süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle üretilmektedir. Yapı taşı vinil klorür (Şekil 2.1) olan bu polimer amorf tur, yani çok düşük bir kristal yapıya sahiptir. Kristalliği çok az olmasına rağmen zincirdeki büyük klor gruplarının polar yapıları sayesinde mukavemeti yüksek bir malzeme ortaya çıkmaktadır. Klor gruplarının, zincirin bükülmezliğine yaptığı etki yüksek camsı geçiş sıcaklığına ($T_g = 80^\circ \text{C}$) sahip olmasından da anlaşılmaktadır.



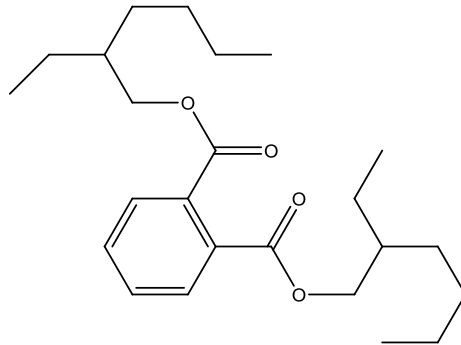
Şekil 2.1. Vinil klorür ve Poli(vinilklorür)'ün molekül yapısı

PVC'nin en büyük sorunlarından biri ışığa ve ısıya karşı hassas olmasıdır. Bu kararsız yapısı yüzünden yüksek sıcaklık altında ya da ışığa uzun süre maruz kaldığında ortama hidrojen klorür (HCl) molekülü vererek hem canlıların sağlığını tehdit etmekte hem de çevresindeki malzemelerin de bozunmasına sebep olmaktadır. Katkı maddeleri kullanılarak PVC'nin kararsız yapısı daha kararlı hale getirilebilmekte ve zararlı atıklar oluşturması azaltılmakta, ya da tamamen yok edilmektedir.

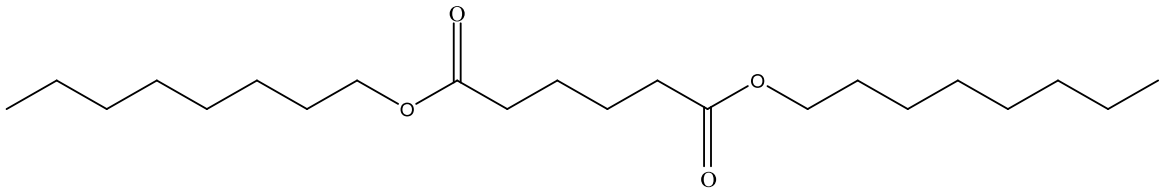
2.1.3. Tıbbi Safılıkta PVC

PVC biyomedikal uygulamalarda yaygın olarak kullanılan bir polimerdir. Ancak saf PVC hem fiziksel özelliklerinden hem de biyolojik sistemle etkileşmesi sonucu oluşturacağı istenmeyen reaksiyonlardan ötürü olduğu gibi kullanılamamaktadır. Tıbbi alanda kullanılan PVC'nin uygulama alanına göre mekanik özelliklerinin geliştirilmesi, toksik olmaması ve sterilize edilebilir olması istenmektedir. Bu özelliklerde PVC elde edebilmek için üretim aşamasında çeşitli katkı maddeleri eklenerek zararlı etkisi azaltılmakta ve özellikleri geliştirilmektedir.

PVC plastikleştirici katkı maddeleri olarak genellikle di(2-etilhekzil) ftalat (DEHP) diğer adıyla di-oktil ftalat (DOP) (Şekil 2.2.a), butil benzil ftalat (BBzP), diizonoil ftalat (DINP) gibi ftalat esterleri ve di-oktil adipat (DOA) (Şekil 2.2.b), tritolil fosfat, epoksida yağlar kullanılmaktadır.



(a)



(b)

Şekil 2.2. DOP (a) ve DOA (b)'nin kimyasal yapıları

Medikal alanda kullanılan PVC'de plastikleştirici olarak DEHP kullanılmaktaydı ancak Avrupa Birliği 2006 Ocak ayında sağlık açısından zararlı olması (toksik ve kansorejen) sebebiyle yukarıda bahsedilen ftalat esterlerinin kullanımına yasak getirmiştir. FDA (Food and Drug Administration, U.S) tarafından yayınlanan raporda ise DEHP iğereren medikal aletlere maruz kalan hastaların psikolojik ve biyolojik sağlıklarının olumsuz etkilendiğini belirtilmiştir. Bu nedenle DOA sağlık açısından daha uygun olduğu için, tıbbi saflıkta üretilen PVC'de kullanılmaktadır. Ayrıca trioktil melitat, poliester, azelate, fosfat esterleri kullanılarak kan, sulu çözeltiler ya da sterilizasyon sırasında kullanılan sıcak su tarafından plastikleştiricilerin ekstraksiyonu engellenmektedir (Park ve Bronzino, 2003). Tam anlamıyla biyomateryal yapımında kullanılacak olan PVC'nin, yiğin özelliklerinin yanında yüzey kimyasal bileşimi, yüzey enerjisi ve yüzey topografyasının da çok büyük önemi vardır.

2.1.4. Polimerik Biyomateryallerde Olması Gereken Özellikler

Biyomateryaller doğrudan veya dolaylı olarak vücutla temasa gecen malzemeler olduğu için taşınması gereken ilk özellik biyouyumluluktur. Kanla doğrudan temas eden yapay damar, kalp kapakçığı, kateter, kalp, böbrek ve kalp-akciğer makinaları gibi uygulamalarda, kanın pıhtılaşmasına engel olacak özelliklerin de biyomateryalde bulunması gerekmektedir. Bu özelliklerin yanında, biyomateryallerin dayanıklılık, esneklik, sertlik ve yoğunluk gibi mekanik ve fiziksel özellikleri de yerine geçeceği ya da işlevini üstleneceği dokuyla benzer olmalıdır. Eğer göz, deri ve diş gibi bölgelerde kullanılacaksa optik ve estetik özellikleri de uygun olmalıdır. Ayrıca sterilize edilebilir olması, medikal saflıkta ve yüksek kalitede üretilmesi ve uygun bir şekilde dizayn edilebilmesi de gerekmektedir. Son olarak biyomateryaller, üretim sırasında ya da sonrasında vücutta bozunmamalıdır fakat ilaç salım sistemleri, doku mühendisliği gibi bazı uygulamalarda biyobozunurluk özellikle istenmektedir.

2.1.5. Biyouyumluluk

Biyomedikal alanda kullanılan materyallerin etkili olmalarının yanında güvenli olmaları da istenmektedir. Biyomateryallerin bu karakteristik özelliği biyouyumluluk olarak adlandırılmaktadır. Biyouyumluluk genel olarak, canlı doku ve hücrelerle ya da canlı sistemle etkileşimde olan materyalin çevredeki dokuları tahriş etmemesi, iltihaplı tepkilere yol açmaması, alerjik ya da immünolojik reaksiyonları tetiklememesi ve toksik olmaması demektir (Park ve Bronzino, 2003).

Medikal uygulamalarda kullanılan biyomateryaller oldukça geniş uygulama alanına sahiptir. Materyaller bir kaç dakika içerisinde etki göstererek kanamanın durmasını sağlayan pamuk peletler şeklinde üretilebildikleri gibi, saatler ya da haftalar boyunca doku ile etkileşim gösterecek kateterler, dializ tüpleri yada kontak lensler şeklinde de üretilebilmektedir. Birkaç hafta ya da birkaç ay içerisinde yavaşça bozunabilen ameliyat iplikleri hatta hastalarda 10-15 yıl veya ömür boyu etki göstermesi amaçlanan kalça protezleri, kalp kapakçıkları olarak da üretilebilmektedirler. Materyaller ve uygulamadaki bu çeşitliliği yönlendirmek için, Avrupalı Biyomateryal Topluluğu biyouyumluluğu 'özel uygulamalarda materyalin uygun cevap verebilme yeteneği' olarak tanımlamışlardır. Bu nedenle tanımlama sadece medikal cihazlarda kullanılan uygulamaların çeşitliliğini değil, aynı zamanda konak dokunun materyale ve materyalin konak dokuya yanıtını da göz önünde bulundurmaktadır. Yani biyomateryal eğer implant ise, biyouyumluluk materyalin hücre yapışmasını desteklemesi ve hücrelerin çoğalmasını sağlamasıdır. Diğer taraftan, biyomateryal kateter ise biyouyumluluk, hücre yapışmasına engel olmasıdır. Özellikle kanla etkileşimde olan materyallerde ise pıhtılaşmaya sebep olmamak uyumluluğu ifade etmektedir (Oehr, 2003).

2.1.6. Protein Adsorpsiyonu

Biyomateryaller kardiyovasküler sistemlerle etkileşime geçtiklerinde, ilk gerçekleşen olay plazma proteinlerinin biyomateryal tarafından adsorplanmasıdır. Adsorplanan protein tabakasının bileşimi kanla etkileşim süresine bağlı olan karmaşık bir prosedir (Kayırhan ve ark., 2001). Bu aşamada adsorplanan proteinler tersiyer yapılarını değiştirebilir ve onların yerine daha kuvvetli adsorpsiyon aktivitesine sahip proteinler geçebilir (Brynda ve ark., 2000). Yeni gelen proteinlerin bileşimine ve konformasyonuna bağlı olarak trombositlerin etkileşmesi, pıhtılaşmanın aktifleşmesi, trombositlerin yapışması ve bir araya gelmesi ve tamamlayıcı sistemlerin aktifleşmesi gerçekleşebilir (Kayırhan ve ark., 2001). Kateter, yapay kalp, graft gibi kanla temasa geçen biyomateryallerde pıhtı oluşumu ciddi ve çözümlenmesi zor bir problemdir (Burke ve Hasirci, 2004). Dolayısıyla biyomateryallerde bu tür problemleri çözebilmek ve biyouyumluluğu sağlayabilmek için yüzey özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

Hidrofilik ya da hidrofobik özellik protein adsorpsiyonunu etkileyen önemli parametrelerden biridir. Hidrofobik yüzeyler termodinamik olarak sulu çözeltilerden protein adsorplama eğilimindedirler. Ayrıca şiddetli bir şekilde tersinir adsorpsiyona ve proteinlerin doğal konformasyonunun ve biyoaktifliğinin (proteinlerin doğal konformasyonu biyoaktiflikleri için gerekli olan ön şarttır) bozulmasına da sebep olabilmektedir. Diğer taraftan, yüksek hidrofilik yüzeyler her türlü protein molekülünü itmekte ve protein adsorpsiyonunu engellemektedir (Ma ve ark., 2007).

Moleküllerin kendiliğinden bağlaşma teorisi, yığın sulu faz ile biyomateryal arasındaki ara faz da farklı su yapıları öne sürmektedir. Yani nispeten daha az yoğun su bölgeleri hidrofobik yüzeylere karşı açık hidrojen bağlı bir ağ örgüsü ile karşı koymakta ve nispeten daha yoğun su bölgeleri hidrofilik yüzeylere çökmüş hidrojen bağlı ağ örgüsü ile karşı koymaktadır. Moleküllerin kendiliğinden bağlaşma teorisi aynı zamanda hidrofobik malzemelerin protein adsorpsiyonunu enerjik olarak uygun bir şekilde desteklediğini, hidrofilik yüzeylerin ise proteinleri ittiğini savunmaktadır (Lee ve ark., 1999).

2.2. Yüzey Modifikasyonu

Spesifik uygulamalarda kullanılmak üzere malzemeye istenilen yüzey özelliklerini kazandırmak için yüzeyin çeşitli metotlar kullanılarak kimyasal olarak değiştirilmesi yüzey modifikasyonu olarak adlandırılmaktadır (Zhao ve ark., 2007). Yüzey modifikasyonunun sağladığı temel avantajlar aşağıdaki gibi sıralanmaktadır.

- Malzemenin yüzey özelliklerinin yığın yapıyı etkilemeden geliştirilmesi,
- Hedef yüzey performansına sahip yeni bir yığın materyal geliştirme gereğinin ortadan kalkması,
- Sadece yüzeyde yapılan değişiklikten dolayı daha düşük maliyette gerçekleştirilmesi (Deng ve ark., 2009).

Yüzey modifikasyonu özellikle biyomedikal alanda kullanılan malzemelerde önemli rol oynamaktadır. Biyomateryal ile canlı sistem arasındaki etkileşim, biyomateryalin yüzeyindeki birkaç nanometrede gerçekleşmektedir ve malzemenin bu boyuttaki fiziksel ve kimyasal özellikleri çevreyle olan uyumluluğu belirlemektedir (Sidouni ve ark., 2001). Dolayısıyla bu boyutlarda yapılan modifikasyonlar ile biyomalzemeler biyolojik ortamlarla olan etkileşimi kontrol edilebilmekte ve çevreyle uyum sağlayabilmektedir (Roach ve ark., 2007; Wang ve ark., 2004).

Kateterler ve kan damarlarında kullanılan tıbbi malzemelerde yüksek hidrofilitiklik ve kayganlık önemli özelliklerdir. Genel olarak hidrofilitik özelliği iyileştirmek ve geliştirmek biyoyumluluğu ve antibakteriyel özelliği arttırmak için etkili bir yöntemdir. Ayrıca biyomateryalin kayganlık özelliğinin iyi olması sürtünmeyi azaltmaktadır ve materyali vücuda yerleştirirken ya da çıkartırken damarları veya dokuyu tahriş etme oranını azaltmaktadır (Sharma, 1994; Vadgama, 2005; Williams, 2008). Dolayısıyla yüzey özelliklerini geliştirmek biyomateryal tasarlamada en önemli gerekliliktir.

Hidrofobik, apolar yüzeyleri hidrofilitik ve ıslanabilir yüzeylere dönüştürmek yüzey modifikasyonunun en yaygın ve etkili olarak kullanıldığı alanlardan biridir. Hidrofilitik ve kayganlık özelliğini geliştirmek için kullanılan birçok yüzey modifikasyon

yöntemi bulunmaktadır. Bunlar arasında kimyasal modifikasyon, korona boşalması, ozon, plazma ve UV ışınları ile başlatılan aşı polimerizasyonları önde gelmektedir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Hidrofobik polimerleri hidrofilik olarak modifiye etmek için kullanılan yöntemler

Yöntemler	Açıklama
Aktif gaz muamelesi	
• Korona boşalması	(havada)
• Gaz plazma boşalması	(oksitleme)
• Plazma ile kaplama	(hidrofilik gazlar ya da buharlar)
Kimyasal reaksiyon	
• Gaz fazı oksidasyonu	(Ozon)
• Sıvı fazı oksidasyonu	(H ₂ SO ₄ , KMNO ₄)
Surfaktant veya polimer immobilizasyonu	
• Fiziksel kaplama	(PEO surfaktant, polimer)
• Kimyasal bağlanma	(polimer zincirlerinin kovalent bağlanması)
Aşı polimerizasyonu	
• Kimyasal başlatılan	(Ozon + hidrofilik monomer)
• Plazmayla başlatılan	(aktif gaz+ hidrofilik monomer)
• Radyasyonla başlatılan	(UV ışınları, gama ışınları, elektron demeti, + hidrofilik monomer)

Fiziksel yöntemlerle yapılan modifikasyonlarda, kovalent olmayan bir etkileşim olduğu için yüzeye eklenen yeni bileşikler kararsızdır ve kolayca yüzeyden ayrılabilir. Yüzeye aşılama yöntemlerinden polimer zincirlerinin yüzeye immobilizasyonunda ise bazı kısıtlamalar bulunmaktadır. Polimer zincirlerinin difüzyonunu uniform olarak sağlamak zordur ve genellikle zincirler yüzeyin tamamını kaplayamamaktadır. Polimer zincirlerinin sterik itme etkisi de hedef reaktif grupların düzensiz dağılımına sebep olmaktadır (Zhao ve Brittain, 2000). Plazma yöntemi ise çember içinde yüksek vakum gerektirmektedir ve bu durum

geniş alanda yapılacak proseslerde kısıtlamalara sebep olmaktadır. Ayrıca optimize edilmesi gereken bir çok parametre (zaman, sıcaklık, güç, gaz bileşimi/ akışı/ basıncı) olduğu için sonuçların farklı laboratuvarlarda tekrarlanabilirliği zordur (Chan ve ark., 1996). Ozon muamelesiyle de bazı durumlarda aşı polimerizasyonunu başlatacak yeteri kadar fonksiyonel grup oluşturulamamaktadır ya da oluşturulan fonksiyonel grupların etkisi kısa sürelidir. Ayrıca ozonla başlatılan aşı polimerizasyonu kısıtlı sayıda polimerler için uygulanabilmektedir.

Aşı polimerizasyon yöntemi oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi, çok sayıda monomere ve yüzeye uygulanabilirliği ve denetim kolaylığı nedeniyle tercih edilen yüzey modifikasyon yöntemlerindedir. Diğer aşı polimerizasyonlarıyla kıyaslandığında UV ile başlatılan aşı polimerizasyonunun reaksiyon hızının kontrolü, düşük proses maliyeti, basit düzenek, kolay sanayileşme ve aşılana zincirlerin dağılımının yüzeye yakın sığ bölgede sınırlanmış olması gibi avantajları bulunmaktadır. Bu sayede yüzey modifikasyonu maddenin yığın özelliklerine zarar vermeden kolayca gerçekleştirilebilmektedir (Deng ve ark., 2009).

2.3. Fotopolimerizasyon

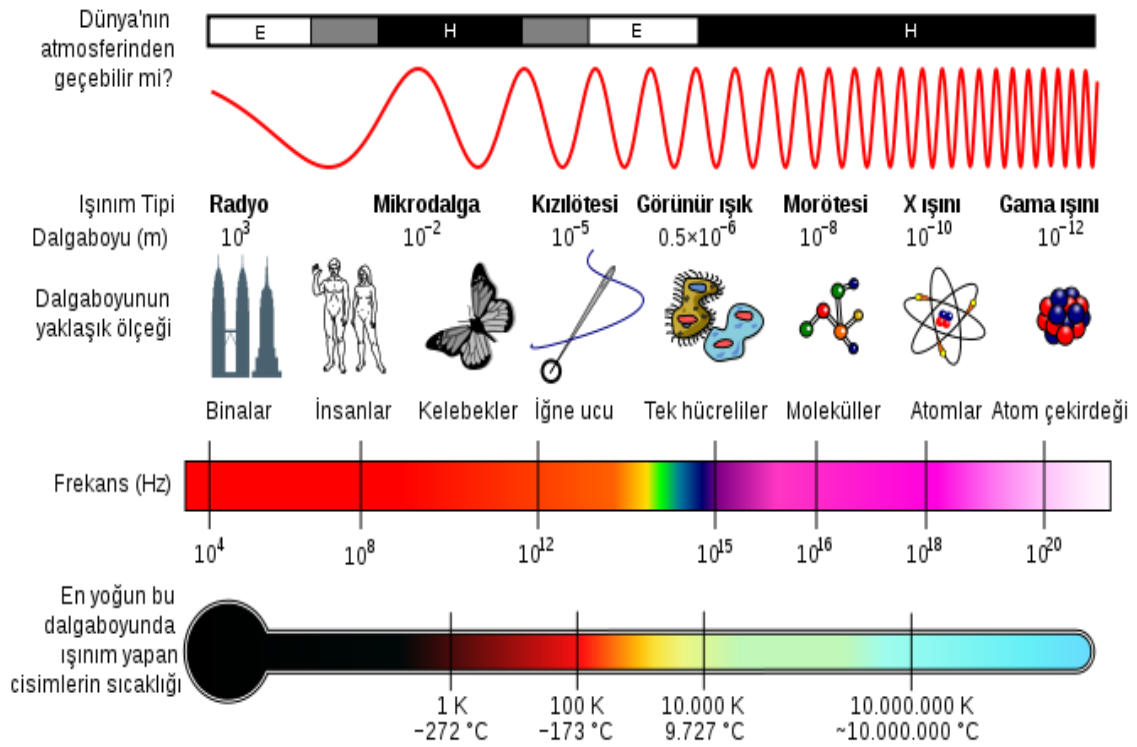
Fotopolimerizasyon tipik olarak ultraviyole ya da görünür bölge spektrumundaki ışıkla başlatılan polimerizasyon reaksiyonlarıdır ve belirli dalga boyundaki ışığı absorplayabilen belirli bileşiklerle başlatılmaktadır. Başlatma kaynağının dalga boyu ya da dalga boyu aralığı monomer, başlatıcı, foto uyarıcı, pigment ya da boya içeren reaktif sistemler tarafından belirlenmektedir. Başlatıcı ışığı absorplayıp parçalanma, hidrojen yakalama ya da elektron transfer etme gibi bazı reaksiyonlara uğradığında aktif merkez üretilmektedir. Foto başlatıcı içeren sistemlerde başlatıcıların etkinliklerini arttırmak için uyarıcı (sensitizer) denilen bileşikler de kullanılabilir. Bu sistemlerde serbest radikaller sadece foto başlatıcının direkt olarak uyarılması ile değil de, uyarıcıdan foto başlatıcıya enerji transferi ile oluşabilmektedir (Liska, 2004; Keskin, 2008).

Fotopolimerizasyon, başlıca foto aşılama, foto homopolimerizasyon ve foto sertleştirme reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

2.3.1. UV Işınları

Elektromanyetik spektrumda dalgalar radyo, mikrodalga, kızılötesi, görünür ışık, morötesi, X ışını ve gama ışını olarak sıralanmaktadır. Şekil 2.3 deki elektromanyetik spektrumda bu dalgalara ait dalga boyları, dalga boyunun yaklaşık ölçeği, frekansları ve en yoğun o dalga boyunda ışınlam yapan cisimlerin yaklaşık sıcaklıkları verilmiştir. Radyo dalgalarından gama ışınlarına doğru gidildikçe dalga boyu küçülmekte, enerji miktarı ve frekans ise artmaktadır. Elektromanyetik spektrumdaki ışınların dalga boyu aralıkları Çizelge 2.4'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

UV ışınları elektromanyetik spektrumda X ışınları ile görünür ışınlar arasında (200-400 nm) yer almaktadır. Bu ışınlar iyonize olmayan ışınlardır. İyonize olmayan bir ışın molekül tarafından absorblandığı zaman molekülleri pozitif veya negatif yüklü iyonlara ayırtıramamaktadır.

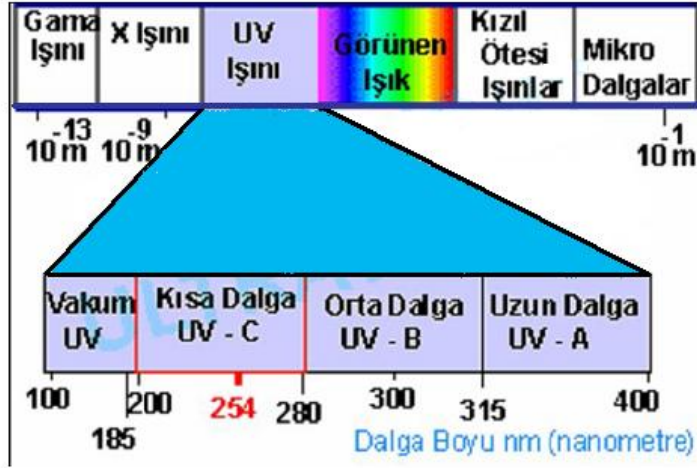


Şekil 2.3. Elektromanyetik spektrumdaki ışınlar, dalga boyları, frekansları ve en yoğun dalga boyunda ışınlam yapan cisimlerin sıcaklığı

Çizelge 2.4. Elektromanyetik spektrumdaki ışınlar ve dalga boyları (Perinçek, 2006)

İŞINLAR	DALGA BOYLARI
Kozmik Işınlar	
Gama Işınları	< 0.1 Angstrom (Å°)
X Işınları	0.1-100 Angstrom (Å°)
Vakum UV	10-200 nanometre (nm)
UV-C (far-UV)	200-280 nanometre (nm)
UV-B (mid-UV)	280-320 nanometre (nm)
UV-A(near-UV)	320-400 nanometre (nm)
Görünür Işınlar	400-700 nanometre (nm)
IR Civarı	0.74-1.5 mikrometre (µm)
IR	1.5-5.6 mikrometre (µm)
IR Ötesi	5.6-1000 mikrometre (µm)
Mikrodalgalar	1-5 milimetre (mm)
Radyo Dalgaları	> 5 milimetre (mm)

UVR olarak adlandırılan ve 200-400 nm arasında yer alan ultraviyole (mor ötesi) radyasyonu dalga boylarına ve enerjilerine göre UV-A, UV-B ve UV-C olmak üzere temelde üçe ayrılmaktadır (Şekil 2.4). UV-A, dalga boyu 320-400 nm arasında değişen ışıklardan oluşmaktadır. UV ışınları içinde dalga boyu en fazla ve enerjisi en az olan ışıklardır. Endüstride genellikle ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır. UV-B, dalga boyu 280-320 nm arasında olan ve hem enerji hem de dalga boyu açısından UV bandının ortasında yer alan ışıklardır. Güneş kaynaklı UV-B ışınlarının % 70'e yakın bir kısmı atmosfer tarafından tutulmaktadır. Endüstride ışıklandırma sistemlerinde kullanılmaktadır. UV-C, dalga boyu 100-280 nm arasında, dalga boyu en kısa, enerjisi en yüksek olan ışıklardır. Koruyucu önlemler alınmadan hiçbir şekilde UV-C radyasyonuna maruz kalınmamalıdır. Güneş kaynaklı UV-C ışınları ozon tabakası tarafından süzülme veya atmosferdeki gazlar tarafından tutulmaktadır. Bu yüzden ancak elektronik-endüstriyel işlemler sonucunda elektrik enerjisi kullanılarak üretilmektedir.

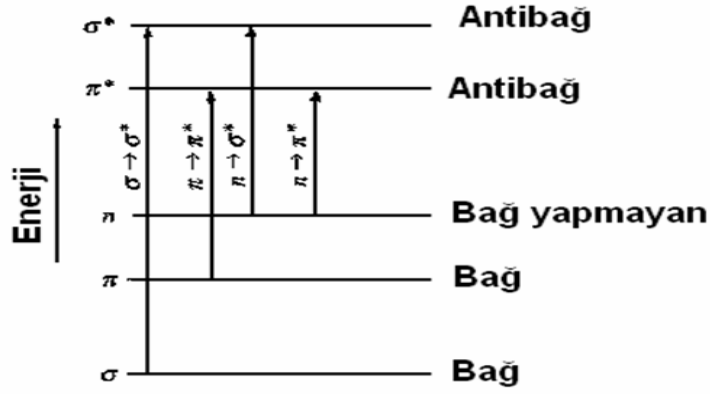


Şekil 2.4. UV ışınlarının dalga boyu aralıkları

2.3.2. UV Işınlarının Absorpsiyonu

Radyasyon enerjisinin kimyasal bileşikler tarafından ultraviyole ve görünür bölgede absorplanması, bileşiklerin yapısıyla ilgilidir. Organik bileşiklerin seçici absorpsiyonu elektronik yapılarına ve aslında moleküldeki elektron boşluklarına bağlıdır. Tamamen doymuş yapılar ultraviyole ve görünür ışınlar hiçbir seçici absorpsiyon göstermezler. Bu tip absorpsiyon uygulanan kısa dalga boylarına (200 nm, Vakum UV) kadar görülmez. Çift bağa sahip bileşikler radyasyonu kısa dalga UV (200-280 nm) bölgesinde kuvvetli bir şekilde absorplarlar. Absorpsiyon spektrumunun görünür bölgeye doğru kaydırın çift bağ sistemleri (C=C, C=O, C=C-C=C, benzen, naftalin, difenil) kromofor olarak adlandırılmaktadır.

Organik moleküllerde ışık kuantumlarının absorpsiyonunu, bir elektronun temel seviyedeki π , σ ya da n orbitallerinden, temel seviyede boş olan antibağ π^* ya da σ^* orbitallerine geçişi içermektedir (Şekil 2.5). Aldehit ve ketonların orta dalga boyu absorpsiyonu (280-320 nm) $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır ki bu da genel olarak karbonil gruplarıyla sınırlıdır. Kısa dalga boyu absorpsiyonu ise $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve uyarılan elektronun bütün molekül boyunca delokalize olmasını sağlar (Ranby ve Rabek, 1975).



Şekil 2.5. Elektronik geçiş çeşitleri

UV ışınları herhangi bir yüzeye değer değmez enerjisini aktardığı için özellikle son zamanlarda yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadır. UV yüzey işlemlerinde genellikle, UV ışığına duyarlı foto başlatıcılar kullanılmakta ve böylece elde edilen verim artmaktadır. Çarptığı yüzeylerde, zayıf bağların kopup yeni fonksiyonel grupların oluşmasını sağlamaktadır. Bu sayede malzemelerin, ıslanabilirlik, yapışkanlık gibi özelliklerinin gelişmesini sağlarken; foto-oksidasyon etkisi ile yüzeyin antistatik özelliklerini de değiştirmektedir.

2.4. UV ışınlarıyla Başlatılan Aşı Polimerizasyonu

UV ışınlarıyla başlatılan aşı polimerizasyonunun öncü çalışması Oster ve Shibata (1957) tarafından yayınlanmıştır. O zamanlarda sadece az sayıda bilim adamı bunun önemini fark etmiştir. 1980'li yıllara kadar, yüzey aşı polimerizasyonu ile ilgili olan çalışmalar yüksek enerjili radyasyonla başlatılan aşı polimerizasyonuna odaklanmıştı (Shkolnik ve Behar, 1982; Haruvy ve Rajbenbach, 1982; Ishigaki ve ark., 1982; Kaji, 1983; Okamoto ve ark., 1985). Son 20-30 yıldır ise UV ışınlarıyla başlatılan yüzey aşı polimerizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar hızla artmıştır ve bu konuyla ilgili birçok makale yayınlanmıştır. Çalışmaların ilk aşamalarında sıvı faz sistemleri (Edge ve ark., 1993) ve gaz faz sistemleri (Allmer ve ark., 1988, Sarkan, N., ve ark., 1997) ile yoğun olarak çalışılırken, o yıllarda ilk çalışmaların yapıldığı yüzeye aşılama teknolojileri son yıllarda geliştirilmiştir (Yang, W.T. ve Rånby, B., 1996; 1997).

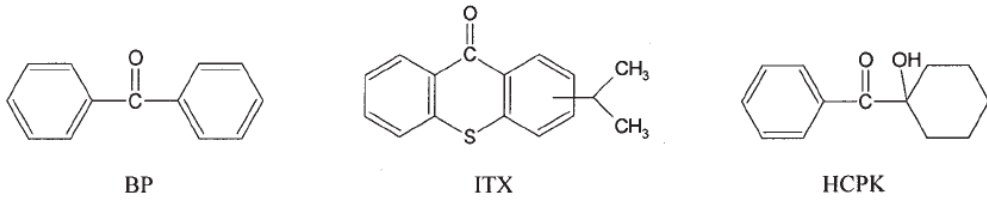
UV ışınlarıyla gerçekleştirilen aşı polimerizasyonunda substratın ve aşılana monomerin yapısına göre farklı teknikler kullanılarak aşılama başlatılmaktadır. Monomer çözeltisinin içerisine foto başlatıcılar ya da farklı bileşikler (CdS gibi), eklenerek başlatılan aşı polimerizasyonları olduğu gibi kendiliğinden başlayan, farklı monomer çiftleri kullanılarak yük transfer kompleksler oluşturularak foto başlatıcıya gerek kalmadan gerçekleştirilen UV aşı polimerizasyon yöntemleri de bulunmaktadır. Ayrıca ilk basamakta UV, ozon ve plazma ile ön muamele yapılarak, substrat yüzeyinde peroksit grupları oluşturulup, ikinci basamakta monomer varlığında UV ışınları ya da ısı ile aşı polimerizasyonun gerçekleştirildiği iki yöntemin birleştirilmesiyle oluşan foto aşılama teknikleri de yüzey modifikasyonlarında sıklıkla kullanılmaktadır.

2.4.1. Foto Başlatıcı ile Aşılama

UV ışınları kullanılarak ve foto başlatıcı varlığında gerçekleştirilen aşı polimerizasyonu yaygın olarak kullanılan bir methodur. Yüzey modifikasyonunda kullanılan bu metod son zamanlarda polimerik reaktifler, polimerik katalizler, polimer film jelleri ve sıcaklık duyarlı polimer filmler gibi farklı endüstriyel alanlarda uygulanmaktadır (Yang ve ark., 1999).

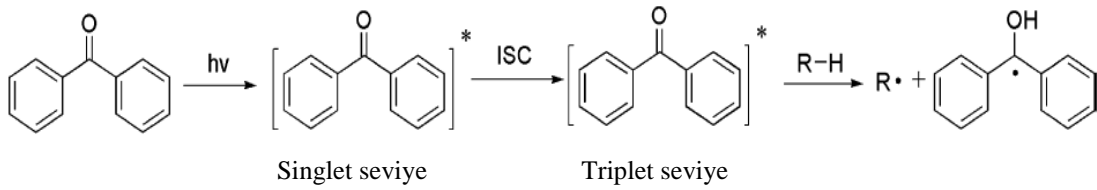
Aşı polimerizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla kullanılan farklı türde foto başlatıcılar bulunmaktadır. Reaksiyon mekanizmasına göre Norrish 1 tipi (α -bölünmesi) ve Norrish 2 tipi (hidrojen koparan) olarak sınıflandırılmaktadır. Norrish 1 tipi foto başlatıcıları ile kıyaslandığında Norrish 2 tipi foto başlatıcıları daha sık kullanılmaktadır. Çünkü ikinci türde daha yüksek aşılama verimi gözlemlenirken , birincisinde daha hızlı polimerleşme ve daha fazla homopolimer oluşumu diğer taraftan daha düşük aşılama verimi gözlenmektedir (Deng ve ark., 2000).

Foto başlatıcıları arasında benzofenon (BP) ve türevleri, izopropil tiyokzanton (ITX) ve 1-hidroksi-sikloheksil-fenil keton (HCPK) serbest radikal foto başlatıcıları olarak kullanılmaktadır (Jung-Dae ve ark., 2005) (Şekil 2.8). Bunların içinde en yaygın olarak kullanılanlar ise benzofenon ve türevleridir (Decker ve Zahouli, 1998; Pan ve ark., 2004).



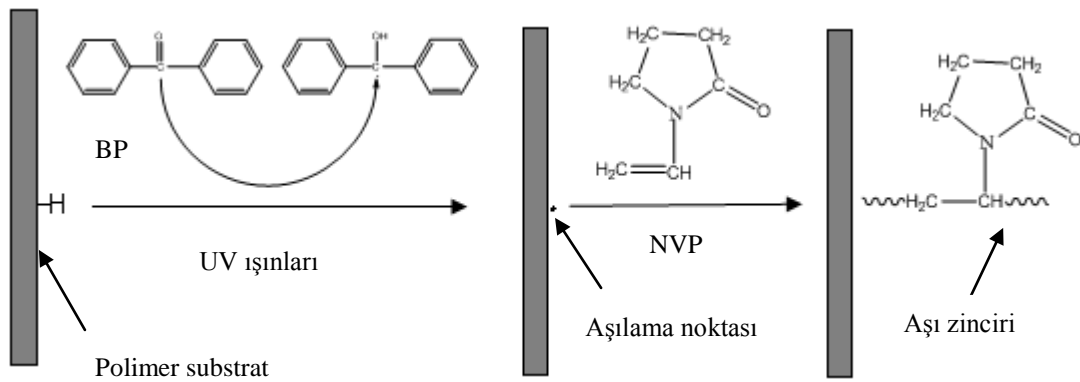
Şekil 2.6. BP, ITX ve HCPK molekül yapısı

Aşı polimerizasyonunda, prensip olarak benzofenon molekülleri UV ışınlarına maruz kaldığında singlet seviyeye uyarılmakta ve sistem içi geçişle (Intersystem Crossing, ISC) triplet seviyeye atlamaktadırlar (Şekil 2.7). Triplet seviyedeki benzofenon molekülleri ise substrat yüzeyinden kolaylıkla hidrojen koparmakta ve yüzeyde aşı polimerizasyonunu başlatan radikallerin oluşmasını sağlamaktadır. Oluşan radikalik bölgelere monomerler bağlanarak aşı polimerizasyonu gerçekleşmektedir.



Şekil 2.7. Benzofenon molekülünün uyarılma mekanizması (Pan ve ark., 2004)

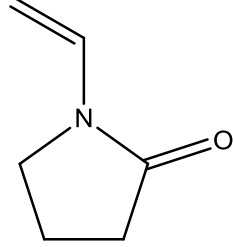
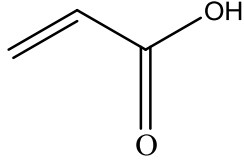
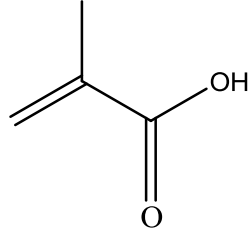
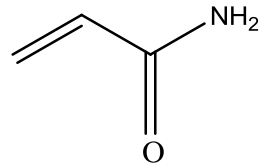
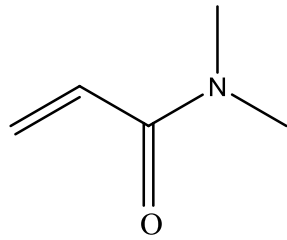
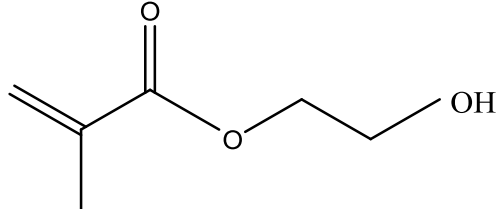
Yukarıda özetlenen aşı polimerizasyon mekanizmasına göre, N-vinilpirolidon monomerinin, hidrofilik modifiye etmek üzere polimer substrat yüzeyine aşılama mekanizması Şekil 2.8'de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. UV ışınlarıyla ile başlatılan benzofenon varlığındaki aşı polimerizasyon mekanizması

Foto başlatıcı varlığında UV ışınlarıyla gerçekleştirilen yüzey aşu polimerizasyonunun en yaygın olarak kullanıldığı alanlardan birisi hidrofobik polimerleri hidrofilik olarak modifiye etmektir. NVP, hidrofilik ve kaygan yüzeyler elde etmek için sıklıkla kullanılan bir monomerdur (Kim ve ark., 2002; Kang ve ark., 2003; Xing ve ark., 2005; Gutierrez-Villareal ve ark., 2008). Ancak akrilik asit (Janorkar ve ark., 2006; Riquet ve ark., 2009; Zhou ve ark., 2010; Asadinezhad ve ark., 2010; Rahimpour, 2011), metakrilik asit (Ma ve ark., 2002), hidroksi etilmetakrilat (Alves ve ark., 2009; Rahimpour, 2011) ve N,N-dimetilakril amit (Riquet ve ark., 2009) gibi monomerler de UV ışınlarıyla başlatılan aşu polimerizasyonu yöntemiyle yüzeylerin hidrofilik modifiye edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür monomerlerin kimyasal yapıları (Çizelge 2.5) incelendiğinde, C=O, NH₂, OH gibi hidrojen bağı yapma eğiliminde olan polar gruplar içermeleri ve aşılama ile bu grupları substrata taşımaları sebebiyle bu monomerler tercih edilmektedir. Böylece substratın hidrofilik özellik kazanmasını ve yüzey enerjisinin artmasını sağlamaktadırlar.

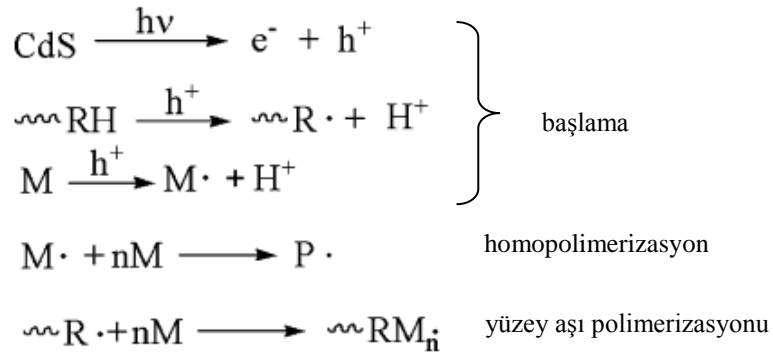
Çizelge 2.5. Aşı polimerizasyonunda hidrofilik modifiye etmek için kullanılan monomerler ve kimyasal yapıları

Monomerin Adı	Monomerin Kimyasal Yapısı
N-vinilpirolidon (NVP)	
Akrilik Asit (AAc)	
Metakrilik Asit (MAA)	
Akrilamid (AAm)	
N,N-dimetilakrilamid	
Hidroksietil metakrilat (HEMA)	

Aşılama işleminde tek çeşit foto başlatıcı kullanılabilirdiği gibi aşılama verimini arttırmak amacıyla birden fazla foto başlatıcı kullanılarak da çalışmalar yapılmıştır. Cho ve arkadaşları BP ve ITX foto başlatıcı karışımını kullanarak, farklı bir foto başlatıcı eklemenin etkisini incelemiştir. Sonuç olarak az miktarda eklenen ITX'in, foto hassas hale getirme etkisiyle aşılama verimini ve yüzey polaritesini önemli ölçüde arttırdığını bulmuşlardır (Cho ve ark., 2006). Burada UV ışığını yeterli miktarda absorplayamayan BP molekülü, ITX molekülünün ışığı absorplayıp açığa çıkan enerjiyi BP'a taşımasıyla aktif hale gelmektedir.

2.4.2. Farklı Bileşikler ile Aşılama

Yaygın olarak kullanılan foto başlatıcıların yanı sıra aşılama polimerizasyonu başlatmak amacıyla yeni bileşiklerden de faydalanılmaktadır. Ojah ve Dolui, CdS yarı iletken fotokatalistini kullanarak vinil monomerlerini, substrat yüzeyine aşılama yapmışlardır (Ojah ve Dolui, 2007). Bu sisteme ait başlama mekanizması Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. CdS ile başlatılan foto aşılama mekanizması

UV ışınlarıyla birlikte, CdS iletkenlik bandında elektron (e^-) ve valans bandında pozitif delik (h^+) oluşturmaktadır. Pozitif delikler yükü, substrat molekülüne (R-H) taşıyarak serbest radikaller ($\sim\text{R}\cdot$) ve proton (H^+) üretmektedir. Oluşan serbest radikaller ise monomerlerin homopolimere ve aşılama polimerlere dönüşmesini sağlayabilmektedir. Kenetlenme (coupling) reaksiyonlarında hem aşılama polimerler hem de yüzeyden bağımsız homopolimerler oluşmaktadır.

Bazı keton ve aldehitler de UV ışığıyla substrat yüzeyinden hidrojen kopararak aşı polimerizasyonunun başlamasını sağlamaktadırlar. Yang ve Ranby farklı keton ve aldehitleri kullanarak, aşı polimerizasyonunu başlatma verimlerini deneysel olarak incelemişlerdir (Yang ve Ranby, 1999). Ketonlardan üretilen serbest ketil radikallerinin yüksek triplet seviye enerjileri, kuvvetli UV absorpsiyonları ve düşük başlama reaktifliği gibi karakteristik özellikleri aşı polimerizasyonunda kullanılabilmelerini sağlamaktadır.

Su ve etanol karışımı çözücü olarak kullanılıp, UV ile ışınlandığında, bütanon, pentan-3-on, pentan-2-on, heptan-3-on gibi alifatik ketonlar metakrilik asitin yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) üzerine kolaylıkla aşılmasını sağlamaktadır (Wang ve ark., 2004; 2007). Aseton aşı polimerizasyonunu başlatan bir başka ketondur (Zhao ve ark., 2000). Yaygın olarak kullanılan N,N-dimetilformamit (DMF) çözücüsü ise alçak yoğunluklu polietilen (LDPE) üzerine metil metakrilatın aşılmasını başlatabilmektedir (Yang ve ark., 2004). Bu sistem için öne sürülen mekanizma Şekil 2.10'da verilmiştir.

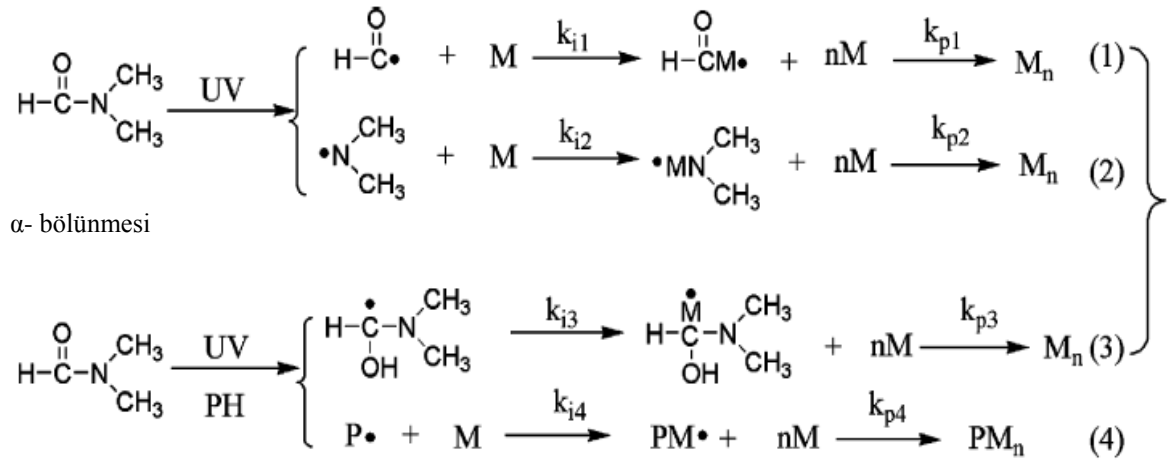


Foto indirgeme

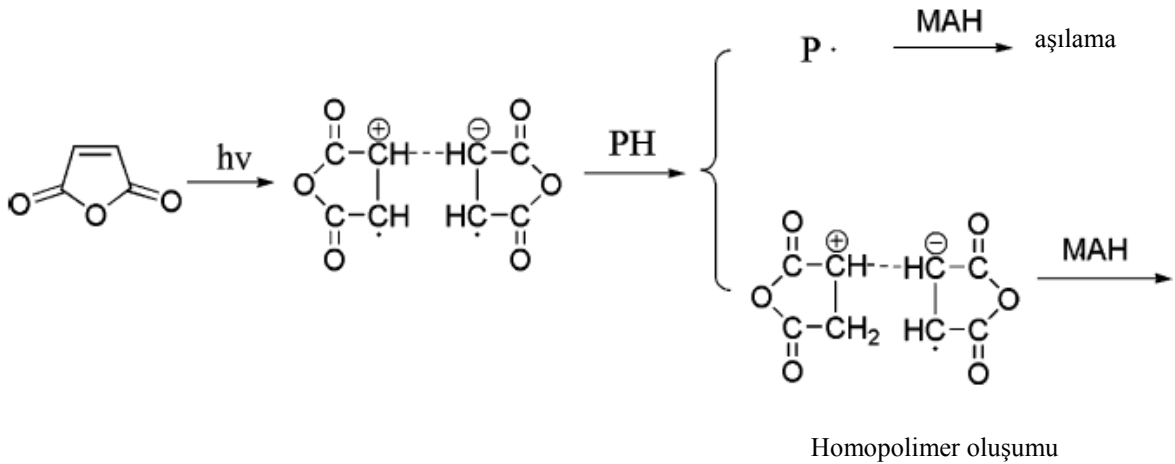
Temel aşı polimerizasyonu

Şekil 2.10. DMF ile başlatılan aşı polimerizasyon mekanizması (Yang ve ark., 2004)

(1), (2) ve (3) numaralı reaksiyonlarda homopolimer oluşurken, (4) numaralı reaksiyonda yüzey aşı polimerizasyonu gerçekleşmiştir.

2.4.3. Kendiliğinden Başlayan Aşı Polimerizasyonu

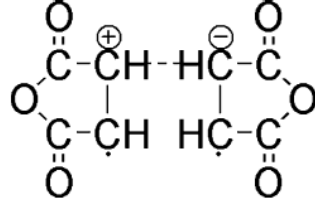
UV ile başlatılan aşı polimerizasyonlarının çoğu foto başlatıcı gerektirmektedir. Ancak bazı özel monomerler, aşı polimerizasyonunu ortamda foto başlatıcı bulunmadan kendiliğinden başlatma yeteneğine sahiptirler. Maleik Anhidrit (MAH) bu monomerlerden bir tanesidir. Deng ve Yang, LDPE yüzeyine UV ışınlarıyla başlatılan aşı polimerizasyonu ile foto başlatıcı kullanmadan MAH monomerini aşılamışlardır. Dönüşüm yüzdesini % 80 ve aşılama verimini (aşılanan polimerin toplam dönüşen polimere ağırlıkça oranı) % 70 olarak hesaplamışlardır (Deng ve Yang, 2001a). Ayrıca uzak UV ışınlarının (200-300 nm) MAH'in foto aşılmasında belirleyici bir role sahip olduğunu tespit etmişlerdir. LDPE yüzeyinin çapraz bağlanma reaksiyonunun aşı polimerizasyonu ile aynı anda gerçekleştiğini ve jel miktarının % 45 olduğunu bulmuşlardır. Bu sistem için öne sürülen mekanizma aşağıdaki şekilde verilmiştir.



Şekil 2.11. MAH'in kendiliğinden başlayan aşı polimerizasyonu ve homopolimer oluşum reaksiyonlarının şematik gösterimi

MAH molekülleri, UV ışığına maruz kaldığında ilk olarak ekzimerler üretmektedirler (MAH-MAH ; Şekil 2.12). Oluşan ekzimerler substrat yüzeyinden hidrojen kopararak aşı polimerizasyonunu, homopolimer oluşumunu ve substratın çapraz bağlanma reaksiyonlarını başlatabilmektedir. Bu eşsiz özelliğinden dolayı MAH diğer monomerler için foto başlatıcı olarak kullanılabilir. Deng ve Yang çalışmalarında akrilik asit monomerini aşılama için MAH'i foto başlatıcı olarak kullanmışlar ve aşılama verimini % 55 gibi yüksek bir değerde olduğunu

bulmuşlardır. Ancak benzofenonla karşılaştırıldığında verimin daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir (Deng ve Yang, 2001a).



Şekil 2.12. MAH'in UV ışığıyla oluşturduğu ekzimer yapısı

MAH'in yanı sıra stiren (Deng ve ark., 2002), akrilik asit, metakrilik asit, glisidil akrilat, 2-hidroksietil akrilat ve 2-hidroksietil metakrilat (Wang ve Brown, 2004) da bu özelliği az da olsa göstermektedirler.

2.4.4. Elektron Veren- Alan Monomer Çiftleri ile Aşılama

Monomer çiftleri, yük ileten (Charge Transfer, CT) kompleksler olarak kullanıldıklarında aşı polimerizasyonunu gerçekleştirebilmektedirler (Jonsson ve ark., 1995, Decker ve ark., 1997, Garnett ve ark., 1998). Çeşitli monomerler için kullanılabilmesi ve foto başlatıcı gerektirmemesi gibi temel avantajları bulunmaktadır.

Ng ve arkadaşları stireni elektron veren, vinil monomerlerini (akrilik asit, metil metakrilat, akrilonitril) de elektron alan yapı olarak kullanıp foto aşı polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Ng ve ark., 2005). Foto başlatıcı kullanmadan aşılamanın kolayca gerçekleştiğini ve farklı vinil monomerlerinde farklı sonuçlar elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Burada çıkarılan önemli sonuç ise stirenin vinil monomerleriyle CT kompleksleri oluşturup foto başlatıcıya gerek kalmadan foto aşı polimerizasyonunu gerçekleştirebilmesidir. Şüphesiz ki foto başlatıcıya gerek olmayan yeni foto aşılama ve foto sertleştirme sistemleri geliştirmek, polimerizasyon sonrası foto başlatıcıdan kaynaklanan kalıntılar gibi problemleri aşmak için büyük potansiyele sahiptir. Ayrıca farklı özelliklere sahip monomer çiftleri seçilebildiği için polimerlerin yüzeyini modifiye etmek için gelişen bir alan olarak görülmektedir (Deng ve ark., 2009).

Deng ve Yang, MAH için vinil asetat monomerini ko-monomer olarak kullandığında, monomerlerin ayrı ayrı UV ışığına maruz kaldıklarında oluşturduğu homopolimer oranının düştüğünü ve aşılamanın daha verimli ve kolay gerçekleştiğini tespit etmişlerdir (Deng ve Yang, 2005a).

MAH/N-vinilpirolidon (Xing ve ark., 2006), MAH/ n-butyl vinyl eter (Xing ve ark., 2005) ve MAH/stiren (Deng ve Yang, 2005b, Zhou ve ark., 2006) UV ile başlatılan foto aşısı polimerizasyonlarında kullanılan diğer CT kompleksleridir.

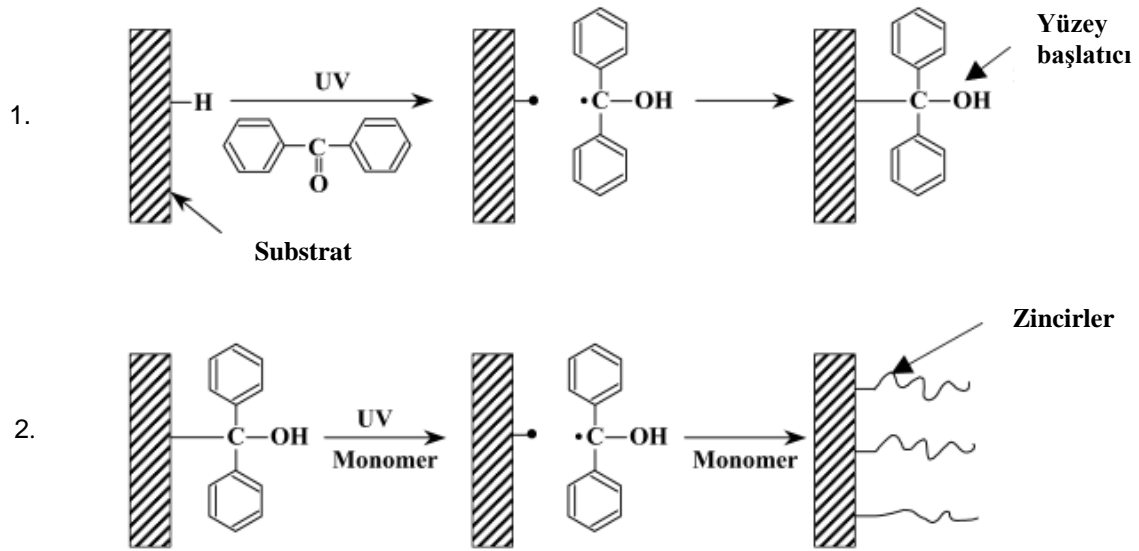
2.4.5. Aşılama Birleşik Teknikler

Çoğu foto aşılama yöntemleri, monomer ve foto başlatıcının bulunduğu ortamda UV ışınlarıyla, tek basamakta yada aynı anda gerçekleşen polimerizasyonlardır. Bunun yanında geliştirilen iki basamaklı birleşik tekniklerle de aşılama işlemini gerçekleştirmek mümkündür. UV ışınları, ozon ve plazma ile ön muamele yapılarak substrat yüzeyinde aşılama başlatacak peroksit grupları ya da fonksiyonel gruplar oluşturulup daha sonraki basamakta aşısı polimerizasyonu gerçekleştirilmektedir.

2.4.5.1. UV ile Ön Muamele

Birleşik tekniklerde öncelikle UV ışığıyla yüzeyde uyuyan (dormant) fonksiyonel gruplar oluşturup, daha sonra aşılama ışınlama ya da ısıtma işlemleriyle gerçekleştirilebilmektedir (Deng ve Yang, 2001b; Ma ve ark., 2000; 2001).

Bowman ve arkadaşları gözenekli polipropilen membranlarını iki basamaklı yaşayan foto aşısı polimerizasyon yöntemiyle modifiye etmişlerdir (Bowman ve ark., 2000). Şekilde görüldüğü gibi UV ışınlarıyla benzofenon uyarılmakta ve substrat yüzeyinden hidrojen kopararak yüzeyde serbest radikaller ve yarı pinacol radikaller oluşturmaktadır. Oluşan bu radikaller birleşerek yüzey başlatıcılarını meydana getirmektedir ve monomer varlığında aşısı polimerizasyonu gerçekleşmektedir (Şekil 2.13).

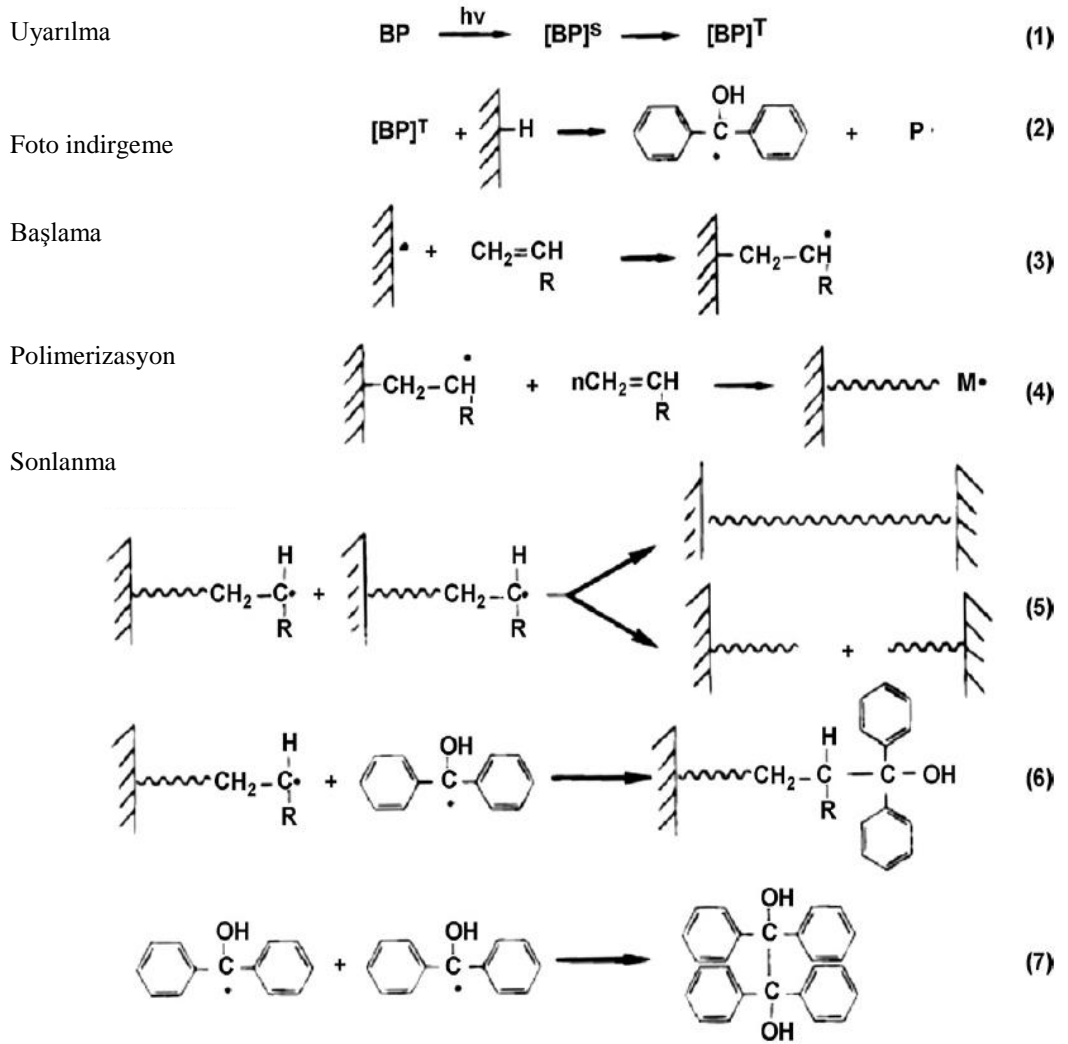


Şekil 2.13. UV ışınlarıyla başlatılan iki basamaklı aşı polimerizasyonun mekanizması

2.4.5.1.1 Kontrollü/yaşayan Aşı Polimerizasyonu

UV ile başlatılan geleneksel aşı polimerizasyon yöntemleri özel önlemler alınmadığında monomerlerin homopolimerleşmesine, aşı zincirlerinin dallanmasına yada çapraz bağlanmasına sebep olarak iyi kontrol edilemeyen düşük verimli aşı polimerizasyonuna sebep olabilirler (Deng ve ark., 2000). Yüksek oranda homopolimer oluşması ve substratın çapraz bağlanması yüzey modifikasyon amacına uygun olmayan bir durumdur. Geleneksel aşı polimerizasyonunun bu eksikliklerini gidermek için Yang ve Ranby yaşayan (kontrollü) aşı polimerizasyonunu fikrini geliştirmişlerdir (Yang ve Ranby, 1996). Yaşayan aşı polimerizasyonu zincir transfer ve zincir sonlanması içermeyen bir polimerizasyon çeşitidir. Hemen hemen bütün yaşayan/kontrollü aşı polimerizasyon sistemlerinde aktif olan ve olmayan türler dinamik bir denge içerisinde. Bu sayede aşı polimerizasyonunun kontrol edilmesi mümkün olmaktadır (Lawson ve Bowman, 2007). Aynı zamanda yaşayan aşı polimerizasyonunda aşılardan zincirlerin uzunluğunu, bileşimini ve dağılımını etkili bir şekilde kontrol edilerek yüzeyin kusursuz bir şekilde fonksiyonelleştirilmesi sağlanmaktadır.

Yang ve Ranby, çalışmalarında yaşayan aşı polimerizasyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirmek için iki basamaklı bir strateji geliştirmişlerdir (Yang ve Ranby, 1996). Öncelikle benzofenon içeren monomer çözeltisini foto aşılama yöntemi ile yüzeye kovalent olarak bağlanmasını sağlayarak, LDPE yüzeyinde yarı benzopinacol grupları ile ucu sonlanmış aşı zincirleri oluşturmuşlardır (Şekil 2.14, 6. basamak). Daha sonra ısı yada UV ile uyuyan uç grupları uyararak aktif hale getirip, monomerlerin yaşayan radikal aşı polimerizasyonunu başlatmışlardır. Bu iki basamaktan, ikinci basamaktaki aşı polimerizasyonunun yapısını ve verimini kontrol etmek için birinci basamak önemlidir.



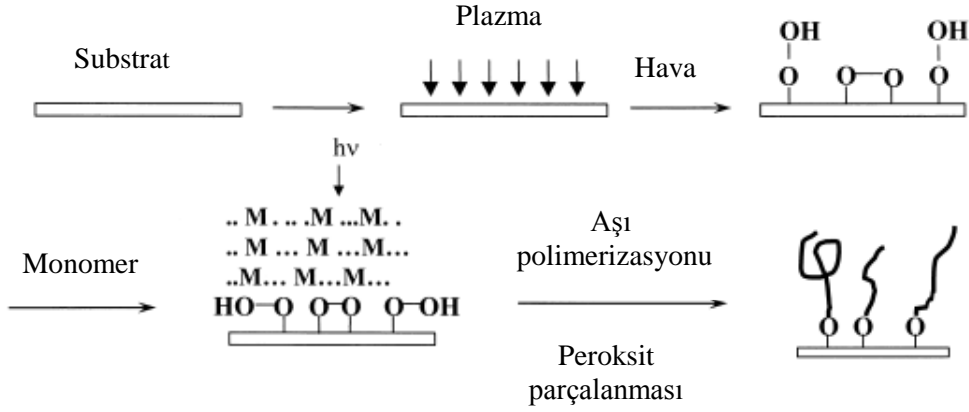
Şekil 2.14. Yang ve Ranby tarafından geliştirilen yaşayan aşı polimerizasyonunun mekanizması

Bu uygulama birçok çözelti ve yığın aşu polimerizasyonu yöntemi arasında eşsiz avantajlara sahiptir. Zincirlerin bağlandığı yaşayan zincirlerin düşük konsantrasyonda ve aktif grupların az hareketli olduğu yüzeyde, kovalent bağlı büyüyen radikaller bimoleküler kenetlenme ile kolayca sonlandırılmamaktadır. Bu sayede bu polimerizasyon çeşiti yaşayan ve kontrol edilebilen özelliğe sahiptir (Ma ve ark., 2000). Aşıl原因an polimer zincirinin yoğunluğu ve uzunluğu, birinci ve ikinci basamakta reaksiyon şartlarını bağımsız bir şekilde belirleyerek kontrol edilebileceği deneysel olarak gösterilmiştir. İkinci basamakta polimerizasyon oranı ile monomer konsantrasyonu arasında paralel bir ilişki gözlemlenmiştir. Ma ve arkadaşları ayrıca monomer ve çözücü çeşiti gibi diğer önemli parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Akrilik asit derişiminin artması ile birlikte yüzey başlatıcılarının oranının da arttığını ve çözücü çeşitine göre, benzen> kloroform> hekzan> metanol> siklohexan> dimetil sülfoksit şeklinde bir azalma olduğunu gözlemlenmişlerdir. Bunun temel sebebinin ise çözücüden hidrojen koparabilme ve çözücünün substratı ıslatabilme yeteneğine bağlı olduğunu söylemişlerdir (Ma ve ark., 2001).

2.4.5.2. Plazma ile Ön Muamele

Plazma, maddenin yüksek enerjili hali olup, temel veya uyarılmış halde bulunan elektronlardan, iyonlardan, gaz atomlarından ve moleküllerinden oluşan ve toplam yükü nötr olan iyonize gaz olarak tanımlanmaktadır (Drinklage ve ark., 2005). Plazma herhangi bir çözücü kullanmadan yada kimyasal atık oluşturmadan, malzemeyi bir çok ıslak kimyasal yöntemle göre daha az zarar vererek polimer yüzeyinin üst tabakasında, nanometre boyutunda modifikasyon yapmayı sağlayabilmektedir (Chan ve ark., 1996; Özdemir ve ark., 1999; Desai ve Singh, 2004). Kazandırdığı fonksiyonelliğin türü kullanılan plazma gazı (Ar, N₂, O₂, H₂O, CO₂,NH₃) ve çalıştırılan parametrelere (basınç, güç, zaman, gaz akış hızı) göre değişmektedir (Lane ve Hourston, 1993).

Plazma ile ön muamele yaparak yüzeyde peroksit grupları oluşturmak mümkündür. Daha sonraki basamakta UV ışınlarıyla oluşan peroksitleri parçalayıp radikaller oluşturarak, aşu polimerizasyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 2.15).

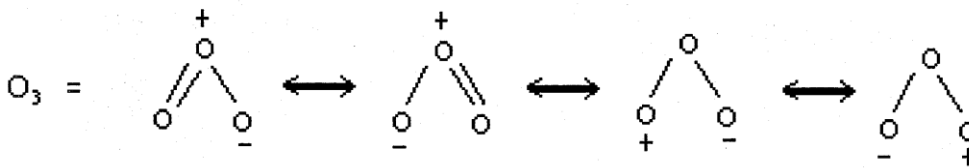


Şekil 2.15. Plazma ile başlatılan aşı polimerizasyonunun basamakları

Asanizhad ve arkadaşları, tıbbi saflıktaki PVC filmi yukarıda bahsedilen yöntemle antibakteriyel olarak modifiye etmişlerdir (Asanizhad ve ark., 2010). Öncelikle hava ortamında plazma ile muamele ederek yüzeyde peroksit grupları oluşturmuşlardır ve sonraki aşamada akrilik asit monomerini yüzeye aşılamışlardır. Fonksiyonelleştirilen yüzeye klorhekzidin, benzalkonyum klorür ve bronopol antibakteriyel ajanlarını bağlayarak, yüzeyin antibakteriyel özelliğini incelemişlerdir.

2.4.5.3. Ozon ile Ön Muamele

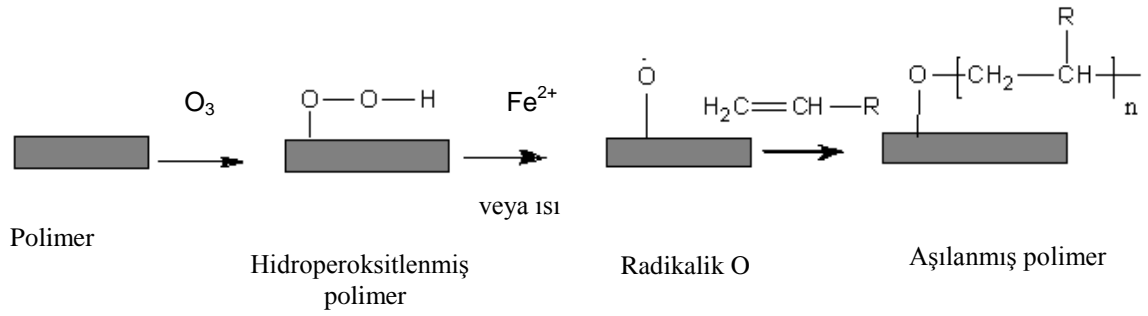
Ozon genellikle havanın ya da oksijen gazının elektrotlardan akımını sağlayarak elektronik deşarj ile üretilmektedir. Ozon jeneratörü kullanılarak bu işlem kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir ve işlem sonucunda oksijen farklı türlere ayrışmaktadır; negatif iyonlar: O^- , O_2^- , O_3^- ve O_4^- ; pozitif iyonlar: O^+ , O_2^+ , O_3^+ ve O_4^+ ; ve nötr moleküller: O , O_2 ve O_3 . Aktif oksijenlerin karışımı ozon (O_3) olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.16 ozonun konjugasyonunu göstermektedir (Robin, 2004).



Şekil 2.16. Ozonun konjugasyonunun şematik gösterimi

Polimerler ozon gazına maruz kaldığında, yüzeyde karbonil (C=O) ve karboksil (COH) gruplarına ek olarak, başlıca hidroperoksitler (COOH) oluşmaktadır. Oluşan peroksitler, vinil monomerlerinin ozonlanan yüzeye aşılmasını başlatabilecek ve aşı polimerizasyonunu gerçekleştirebilecek kapasiteye sahiptir.

Ozonla başlatılan aşı polimerizasyonunu farklı ortam koşullarında gerçekleştirmek mümkündür. Monomer sıvı, gaz, saf yada çözelti halinde, kuru bir substrat ile organik, sulu ve ikisinin karışımı bir ortamda kullanılabilir (Dasgupta, 1990). Aşı polimerizasyonu ısı yada katalist ($FeCl_2 \cdot 2H_2O$) kullanılarak, peroksitlerin radikalik gruplara parçalanmasıyla başlatılmaktadır (Şekil 2.17). Hidroperoksitlenmiş malzemenin monomerle reaksiyonu, peroksitlerin termal parçalanma kinetiğine, oluşturulan radikallerin doğası ve monomerin difüzyonuna bağlıdır (Gatenholm, 1997).



Şekil 2.17. Ozonla başlatılan aşı polimerizasyonunun şematik gösterimi

Zhou ve arkadaşları medikal saflıktaki poliüretan (PU) filmlerinin hidrofilik ve kaygan özelliğini geliştirmek ve ön muamelenin aşılama verimine etkisini incelemek amacıyla ozon ve potasyum peroksidisulfat ile aktifleştirilen PU filmlerine akrilik asit (AAc) aşılamışlardır (Zhou ve ark., 2009). Her iki aşı polimerizasyonunun da gerçekleştiğini ancak ozonla ön muamele yapılan filmin yüzeyinin daha hidrofilik, kaygan ve pürüzsüz olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca ozon muamelesiyle gerçekleştirilen aşı polimerizasyonunda hidroperoksit gruplarının yüzeyde homojen dağılmasından dolayı daha uygun aşı zincirlerinin oluştuğunu tespit etmişlerdir.

2.4.6. Foto Aşı Polimerizasyonun Diğer Uygulama Alanları

Anti bakteriyel özelliğın geliştirilmesinde yüzey aşı polimerizasyonu en etkili yöntemlerden biridir. Çünkü şimdiye kadar kullanılan antibakteriyel özellik kazandırma yöntemleri arasında baskın olan yaklaşım, anti-bakteriyel maddelerin matrislere eklenmesi yada yüzeyde adsoplanması şeklindedir (Hipler ve ark., 2006). Ancak bu yöntem çok miktarda bakterisit kullanmayı gerektirmektedir. Dolayısıyla hem maliyetin artmasına sebep olmaktadır hem de matrisin yığın özelliklerine zarar verebilmektedir. Ayrıca eklenen antibakteriyel maddelerin yavaş yavaş sızması söz konusudur ve bu da çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu yüzden antibakteriyel bileşiklerin yüzeylere kimyasal olarak bağlanması daha çok tercih edilen ve istenen bir yöntem olmaktadır. Polimer tabanlı bakterisitler geliştirmek için, ağır metal esaslı gruplar (Shanmugasundaram ve ark., 2006), kuaterner amonyum tuzları (Hazziza-Laskar ve ark., 1995; Qin ve ark., 2004), pridinyum tuzları (Tiller ve ark., 2002), kuaterner fosfonyum tuzlarının (Nonaka ve ark., 2000) film ve diğer yüzeylere aşılması yada kaplamasıyla antibakteriyel özellik daha etkili bir şekilde gerçekleştirilmektedir.

Poli(vinilpirolidon)-iyot komplekslerinin aşılmasıyla oluşturulan PP antibakteriyel filmleri, geniş alanda ve yüksek verimde antibakteriyel özellik gösterdiği gözlemlenmiştir (Xing ve ark., 2005). Ayrıca PET filmi yüzeyine asimetric viyolojen, N-hekzil-N'-(4-vinilbenzil)-4,4'-bipridinyum brom klorür foto aşı polimerizasyonu ile aşılması ve yüzeye bağlanan pridinyum konsantrasyonuna bağlı olarak filmin antibakteriyel özelliğinin geliştirildiği gözlemlenmiştir (Shi ve ark., 2005). Başka bir çalışmada dokumasız PET yüzeyine öncelikle suda çözünebilen monomerler foto aşılması ve daha sonra üç farklı biyosit, AgNO₃ çözelti kompleksi, vinil kuaterner amonyum tuzu (VQAS) ve kitosan, aşılana PET yüzeyine bağlanmıştır. En iyi etki Ag⁺ iyonunda gözlemlenmiştir (Yang ve ark., 2002).

Yapışkanlık özelliğini geliştirmek için özellikle poliolefin türü polimerlerin yüzeyine peroksit fonksiyonelliğine sahip polar grupların eklenmesi ve bir parçası poliolefin bir parçası polar olan blok kopolimerlerin sentezlenmesi etkin bir yöntem olarak görülmektedir. Yüzey aşı polimerizasyonu ile istenilen polaritedeki aşı zincirlerini

oluşturarak yüzey yapışkanlığını geliştirmek mümkün olmaktadır (Wang, 2006). Akrilik asit ve akrilatlar, substrat yüzeyine bu yöntem kullanılarak aşılmiştir ve yüzey yapışkanlığının ve enerjisinin önemli ölçüde geliştirildiği gözlemlenmiştir (Zhang ve ark.,1995; Kang ve ark., 1998; Ei Kholdi ve ark., 2004; Lei ve ark., 2006).

Çevreye duyarlı yüzeyler oluşturmak, foto aşı polimerizasyon yönteminin uygulandığı alanlardan bir diğeridir. Sıcaklığa duyarlı yüzeyler oluşturmak için N-isopropilakrilamid (NIPAAm) monomeri polipropilen yüzeyine (Li ve ark., 2002) ve silikon wafer yüzeyine (Liang ve ark., 2000) ve selüloz yüzeyine aşılmıştır (Kubota ve Shiobara, 1998) . Aşılana yüzeyler de dikkate değer ölçüde sıcaklığa duyarlılık gözlemlenmiştir. Ayrıca poli(etilen glikol)akrilat succinyl fluorescein makromonomer olarak kullanılarak, canlı aşı polimerizasyonu yöntemiyle pH-duyarlı yüzeyler de oluşturulmuştur (Sebra ve ark., 2006).

Polimer filmlerinin yapraklanmasını sağlamak amacıyla da foto aşı polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. İki film yüzeyi arasına genellikle benzofenon içeren akrilik monomer çözeltisi yerleştirilerek filmler ışınlanmaktadır ve foto aşılamayla birlikte yapraklanmanın aynı anda meydana geldiği gözlemlenmiştir. Böylece iki film arasındaki yapışkanlık yüksek oranda artmaktadır (Yang ve Ranby, 1996a; 1996b; 1997; 2001; Ranby, 1998; 1999).

Membranlar polimer elektrolit yakıt hücrelerinin, afinite kromatografisine dayanan ayırma cihazlarının, çeşitli kimsayal- ve biyo- sensörlerin ve kontrollü ilaç salım sistemlerinin önemli bir parçasıdır. Ancak kullanılan membranların büyük bir çoğunluğu hidrofobik polimerlerden üretilmektedir ve bu özellikleri membranlardan akışta azalmaya ve biyokirlenmeye sebep olmaktadır. Yüzey foto aşı polimerizasyonu bu olumsuzlukları önlemek için uygun bir yöntem olarak kullanılmaktadır.

Farklı alanlarda kullanılan membranların, tanıma ve seçici geçirgenlik özelliğini geliştirmek için foto aşı polimerizasyon yöntemi kullanılmaktadır. 2-aminoetil metakrilathidroklörür (AEMA), 2-hidroksietil metakrilat (HEMA), ya da alil glikozid ilk önce foto aşı polimerizasyon yöntemiyle aşılmıştır ve daha sonra

membranlar glikopolimerlerle fonksiyonelleştirilerek lectine olan seçiciliği geliştirilmiştir (Yang ve ark. 2005; 2006; 2007). Poli(akrilonitril) (PAN) membranı metoksi poli(etilen glikol) akrilat ile aşılandığında CO₂ ye karşı yüksek oranda kalıcı seçicilik göstermiştir (Kim ve ark., 2001). Ayrıca foto aşılı polimerizasyon yöntemiyle O₂ geçirgenliğine sahip stiren-butadien-stiren üçlü blok kopolimer membranı da hazırlanmıştır (Yang ve ark., 1999). Tekstil endüstrisinde ise polisülfon ultrafiltrasyon membranları p-stiren sülfonat ile foto aşılandığında altı farklı boya çeşitinin uzaklaştırılmasında akış ve boya tutumu olarak yeterli performansa sahip olduğu gözlemlenmiştir (Akbari ve ark., 2006).

Filtrasyon sırasındaki tıkanma membranlar için ciddi bir problemdir ve membranın seçici ve tutucu akış performansının düşmesine sebep olmaktadır. Foto aşılama polimerizasyonu bu sorunu çözmek için uygun bir yöntemdir. Kim ve arkadaşları polivinilklorür membranına, N-vinilpirolidon aşılayarak, çamur adsorpsiyonunda düşüş sağlamışlardır. Ayrıca klorlanmış poli(vinilklorür) membranı N-vinilpirolidon ile hidrofilik olarak foto aşılı polimerizasyonu ile modifiye edildiğinde su seçiciliği geliştirilmiştir ve yüksek su akış özelliğine sahip membran elde edilmiştir (Kang ve ark., 2003). Susanto ve arkadaşları ise polietersülfon membranını, poly(etilen glikol) metakrilat ile aşılayarak membranın ilk haline göre tıkanmaya karşı direnç kazandığını gözlemlenmişlerdir (Susanto ve ark., 2007).

Foto aşılama, moleküler baskılanmış membranlarda da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Moleküler kalıplanmış polimerler çapraz bağlayıcı ajan ve kalıp molekül varlığında hazırlanmaktadır. Akrilik asit (AAc) monomeri ve N,N'-metilenbisakrilamid (MBAA) çapraz bağlayıcısı kullanılarak, teofilin (THO) ile moleküler baskılanmış yöre içeren yüzey tabakası, PAN membranı üzerinde oluşturulmuştur. Kalıp molekülün uzaklaştırılmasıyla membranın THO yüksek seçicilik gösterdiği gözlemlenmiştir (Wang ve ark., 1997).

Biyosensör hazırlamak için genellikle hidrojel gibi yüzeyi genişletilmiş matrisler kullanılmaktadır. Biyomedikal uygulamalarda proteinlere dirençli matrislerin yapımına en uygun olan ve yaygın olarak kullanılan polimerlerden biri poli(etilen glikol) (PEG) dur. PEG ve komonomeri olan HEMA sikloolefin ile kaplanmış substrat yüzeyine foto aşılama yöntemi ile aşılanıp, daha sonra karboksilleme,

aktivasyon/immobilizasyon/tekrar aktivasyon muameleri yapılarak protein-yüzey etkileşimi incelenmiştir. Sonuçlar doğrultusunda muamele edilen PEG matrisinin biyoçip ve biyosensör geliştirmek için uygun bir yapıya sahip olduğu öne sürülmüştür.

Enzimler biyoteknolojide önemli bir yere sahiptir ancak tutuklanmamış enzimler kararsız olmalarından ve ayırma zorluklarından dolayı uygulamaları sınırlanmaktadır. Fiziksel immobilizasyon yöntemlerine göre kimyasal immobilizasyon daha avantajlıdır ve UV ile başlatılan aşı polimerizasyonu enzim immobilizasyonu için gerekli olan fonksiyonellikleri yüzeye kazandırmada etkili bir yöntem olarak görülmektedir (Chen ve Chiu, 2000; Ayhan ve ark., 2002). Glikoz oksidaz enzimi, fonksiyonelleştirilen PP film yüzeyine fiziksel ve kimyasal yöntemle immobilize edilmiştir ve kovalent immobilizasyonun daha etkili ve avantajlı olduğu gözlemlenmiştir (Cen ve ark., 2003). Tripsin enzimi ise yüzeyi foto aşılama yöntemiyle polimer zincirleriyle fonksiyonelleştirilmiş polianilin (PAN) ve polipirol film yüzeylerine immobilize edilmiştir.

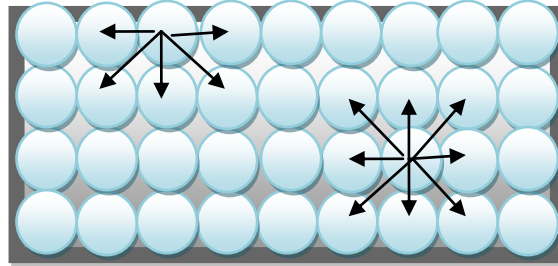
Doku mühendisliğinde kullanılan yapı iskeleleri genellikle inert polimerlerden yapılmaktadır. Bu yüzeylerin kanla uyumlulukları çok iyi değildir ve hücre yapışması ve büyümesi için uygun değildir. Bu problemlerin üstesinden gelmek için yüzey modifikasyonu gerekmektedir. Yüzey modifikasyon yöntemleri arasında da UV ışınlarıyla başlatılan aşı polimerizasyonu daha kabul edilebilir görülmektedir. Gözenekli poliüretan yapı iskelesinin endotel hücre uyumluluğunu geliştirmek için bu yöntem kullanılmıştır (Zhu ve ark., 2003). Ayrıca hepatosit kültürü için substrat olarak kullanılan PET filmlerine galaktoz enzimi immobilize edilerek bu yöntem ile modifiye edilmiştir (Ying ve ark., 2003).

2.5. Yüzey

Materyallerin yüzeyi, malzemenin performansı açısından önemlidir. Çünkü çevreyle etkileşime geçen ve uyumu sağlayan ilk kısım yüzeydir. Genel olarak polimerik malzemelerin yüzey kimyasal bileşimi ve özellikleri yığın halinden farklıdır. Bu durum ise yüzeydeki moleküllerin komşu moleküllerle ve çevreyle etkileşimi sonucu farklı kuvvetlerin etkisinde kalmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca çevredeki kirliliklerin yüzeyde adsorplanması, malzemenin içindeki katkı maddelerinin sızması ya da yüzey gruplarının oksidasyonu veya hidrolizi gibi olaylarda yüzey özelliklerinde farklılığa yol açmaktadır (Allan S, 1995).

2.5.1. Yüzey Serbest Enerjisi

Yığın halde moleküllere etkileyen net kuvvet yoktur ancak yüzeydeki moleküllerde komşu moleküllerden ve çevreden kaynaklanan net bir kuvvet vardır (Şekil 2.18). Bu kuvvet yüzey gerilimi ya da yüzey serbest enerjisi olarak adlandırılmaktadır (Özcan, 2006).



Şekil 2.18. Sıvı molekülleri ve aralarındaki etkileşim kuvvetleri

Yüzey serbest enerjisi yüzey alanını bir birim artırmak için yapılan iş olarak tanımlanmaktadır ve birimi mN/m, mJ/m² or dynes/cm dir (Edward ve ark., 2004).

Yüzey serbest enerjisinin polar (γ^P_s) ve apolar (γ^D_s) olmak üzere iki temel bileşeni bulunmaktadır ve bu bileşenler yüzeyin polar ve apolar özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Bu bileşenlerin toplamı da toplam yüzey enerjisini (γ^T_s) vermektedir (Eşitlik 2.1).

$$\gamma_s^T = \gamma_s^D + \gamma_s^P \quad (2.1)$$

Polar ve apolar etkileşimleri ilk kez Owens-Wendt-Rabel ve Kaelbe farketmiştir. Polar etkileşimler kalıcı (permanent) dipol ve kalıcı dipol ile uyarılmış dipol arasındaki Coulomb etkileşimlerini içermektedir. Apolar etkileşimler ise molekül içerisindeki yük dağılımındaki dalgalanmalardan kaynaklanmaktadır (Interfacial chemistry, 2002).

Van Oss, Good and Chaudhury tarafından öne sürülen Asit-Baz yaklaşımında ise yüzey serbest enerjisinin polar ve apolar bileşenlerinin yanında yüzey hakkında daha detaylı bilgi veren asidik ve bazik bileşenleride bulunmaktadır. (Cantini ve ark., 2005). Asit baz yaklaşımına göre Lifshitz-van der Waals bileşenleri (γ_s^{LW}) apolar etkileşimlere ve asit-baz bileşenleri (γ_s^{AB}) de polar etkileşimlere karşılık gelmektedir. Asit-baz bileşenleri ise elektron alan asidik (γ_s^+) ve elektron veren bazik (γ_s^-) bileşenlerden oluşmaktadır (Eşitlik 2.2).

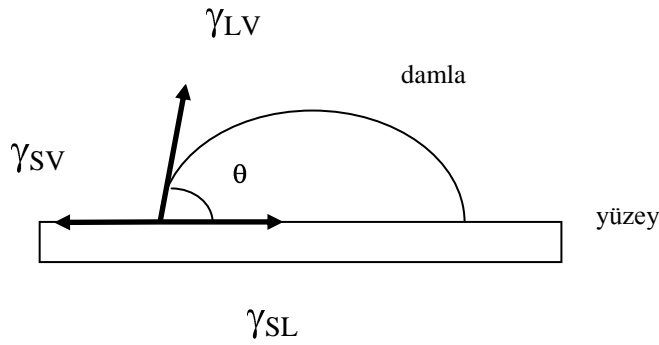
$$\gamma_{sl}^T (\pm \cos\theta) = 2 \left[\left(\gamma_s^{LW} \cdot \gamma_l^{LW} \right)^{1/2} + \left(\gamma_s^+ \cdot \gamma_l^- \right)^{1/2} + \left(\gamma_s^- \cdot \gamma_l^+ \right)^{1/2} \right] \quad (2.2)$$

Asit- baz yaklaşımına göre yüzey enerjisini hesaplayabilmek için biri apolar olmak üzere üç farklı sıvı kullanılması gerekmektedir. Literatürde verilen sıvılara ait enerji bileşen değerleri kullanılarak, yukarıdaki eşitliğe göre katı yüzeylerin yüzey serbest enerjilerini hesaplamak mümkündür.

Yüzey enerjisinin artması yüzeye eklenen polar fonksiyonel gruplarla açıklanmaktadır. Yüzeyde OH, NH₂ gibi polar grupların bulunması hidrojen bağ etkileşimi arttırmakta dolayısıyla temas açısı düşmektedir (Teasdale ve Wallace, 1995). Ancak yüzey enerjisindeki değişiklikler kimyasal bileşiminin yanında yüzey topografyasından da kaynaklanmaktadır (Chvedov ve Arnold, 2004). Yüzeydeki pürüzlülüğün değişmesi temas açısının da değişmesine sebep olmaktadır.

2.5.2. Temas Açısı

Sıvı damlası düzgün, homojen, çözünmeyen ve katı (rigid) bir yüzeye temasa geçtiği zaman, denge temas açısı gösterir. Temas açısı, sıvı ile yüzey arasındaki taban çizgisi ile damlanın dış hattının üç faz noktasına teğeti arasındaki açıdır (Şekil 2.19). Bu değer her sistem için spesifik ve üç ara yüzeyin etkileşimi ile belirlenmektedir (Alves ve ark., 2009).



Şekil 2.19. Denge temas açısında yüzey enerjisi bileşenleri

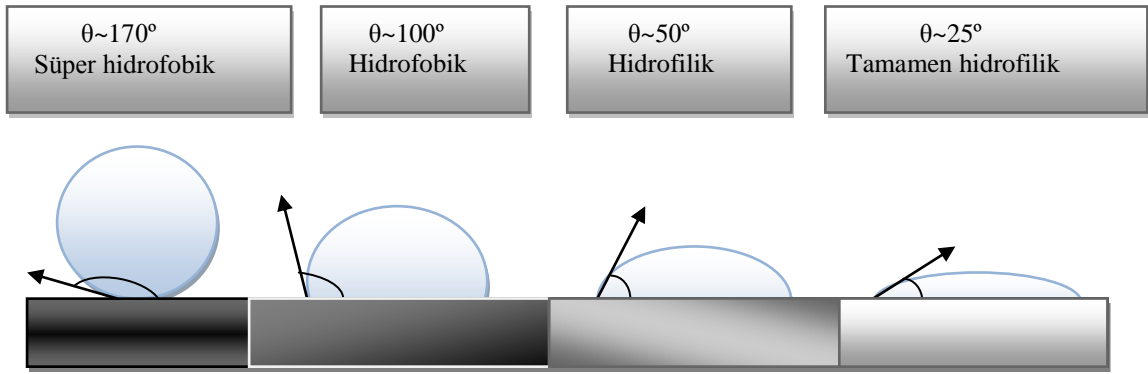
Eğer sıvı düz katı bir yüzeye temas ederse üç ara yüzey serbest enerjisi göz önüne alınmaktadır ve düşen damlanın kenarındaki denge kuvvetleri Young's eşitliği ile tanımlanmaktadır (Eşitlik 2.3):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.1 deki γ_{SL} , katı ile sıvı arasındaki yüzey gerilimini, γ_{LV} sıvı ile hava arasındaki yüzey gerilimini, γ_{SV} katı ile hava arasındaki yüzey gerilimini ve θ ise denge temas açısını göstermektedir (Correia ve ark., 1997; Chibowski E., 2003).

2.5.3. Hidrofilik-Hidrofobik Yüzeyler

Temas açısı ölçümlerinde sıvı olarak su kullanıldığında yüzeyin hidrofilik-hidrofobik özelliği hakkında bilgi vermektedir. Temas açısı değerleri 0° ile 180° arasında değişmektedir. Temas açısı $\theta < 90^\circ$ olan yüzeyler hidrofilik olarak değerlendirilmektedir ve sıvı damlası yüzeye temas ettiğinde yayılmaktadır. Bu açı sifıra yaklaştığında ise sıvı ile yüzey tamamen uyumlu demektir. Temas açısı $\theta > 90^\circ$ olan yüzeyler hidrofobik, $\theta > 150^\circ$ olan yüzeyler ise süper hidrofobiktir olarak adlandırılmaktadır. Hidrofobik yüzeylerde ise sıvı yüzey tarafından itilmektedir. Şekilde 2.20'de hidrofobik ve hidrofilik yüzeylerle ilgili temas açıları gösterilmiştir.



Şekil 2.20. Farklı temas açılarında damla görüntüleri

Polimerler genel olarak inert malzemelerdir, mekanik ve termal özellikleri de oldukça iyidir. Ancak, yüzey enerjileri düşüktür ve hidrofilik olmaktan daha çok hidrofobiktir. Bu durum polimerlerin kullanım alanlarını sınırlamakta ve bazı problemlere sebep olmaktadır. Genellikle yüksek yapışma özelliği gerektiren kaplama, yapıştırıcılar, boyalar, yazıcı mürekkepleri, vb. gibi alanlarda hidrofobik yüzeylerin polar yüzeylerle bağlanması zordur (Noeske ve ark., 2004). Diğer temel problem ise polimerlerin ayırma membranları, biyosensör ve mikroakışkan olarak özel kullanımlarını içermektedir. Biyomateryal olarak kullanıldıklarında hidrofobik yüzeyler genellikle proteinleri adsorplamakta ve 'bio-fouling' olarak adlandırılan yüzeyde tortu oluşumuna ve mikroorganizmaların büyümesine neden olmaktadır (Chambers ve ark., 2006). Bu yüzden polimer yüzey kimyasının kontrol edilmesi birçok temel uygulama için giderek daha önemli hale gelmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Maddeler

Tıbbi saflıkta ticari olarak üretilen ve plastikleştirici olarak di-oktil adipat (DOA) içeren poli(vinilklorür) (PVC) Ankara Granül Sanayi (İstanbul) firmasından temin edilmiştir. PVC içerisindeki plastikleştirici miktarını tayin etmek için çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) (Sigma–Aldrich, Almanya) ve polimeri çöktürmek için metanol (Sigma–Aldrich, Almanya) kullanılmıştır. PVC yüzeyini hidrofilik olarak modifiye etmek için N-vinilpirolidon (NVP) monomeri (Sigma-Aldrich, Almanya) aşılansmıştır. Monomer saf su içerisinde çözülmüştür ve UV ışınlarıyla gerçekleştirilen aşı polimerizasyonunu başlatmak amacıyla, foto başlatıcı olarak benzofenon (BDH Chemicals, İngiltere) kullanılmıştır. NVP'un aşılansmasıyla modifiye edilen yüzeyin temas açısını karşılaştırmak amacıyla ticari olarak üretilen polivinilpirolidon (PVP) (Sigma-Aldrich, Almanya) suda çözülüp, film haline getirilerek kullanılmıştır. Yüzey enerjisini hesaplamak üzere, aşılansan filmlerin temas açılarını ölçmek için etilen glikol (EG) ve parafin sıvıları kullanılmıştır.

3.2. Tıbbi saflıktaki PVC de Plastikleştirici Miktarının Tayini

PVC granüllerinin içerisindeki plastikleştirici (DOA) miktarını tespit etmek için örnekten 2.0 g tartıldı. Tartılan PVC 100 ml THF içerisine eklendi ve yaklaşık 2 saat, ara ara karıştırarak çözüldü. Bir gece bekletilen çözelti içerisine 200 ml methanol yavaş yavaş eklenerek saf PVC çöktürüldü. Süzölen PVC, süzgeç kağıdı ile iki gün oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı ve tamamen kuruduktan sonra tartım alındı. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Eşitlik 3.1 kullanılarak, PVC granülleri içerisinde bulunan DOA yüzdesi % 36 olarak hesaplandı.

$$\%DOA = \left(\frac{W_g - W_{PVC}}{W_g} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

W_g , granül PVC'nin ağırlığı

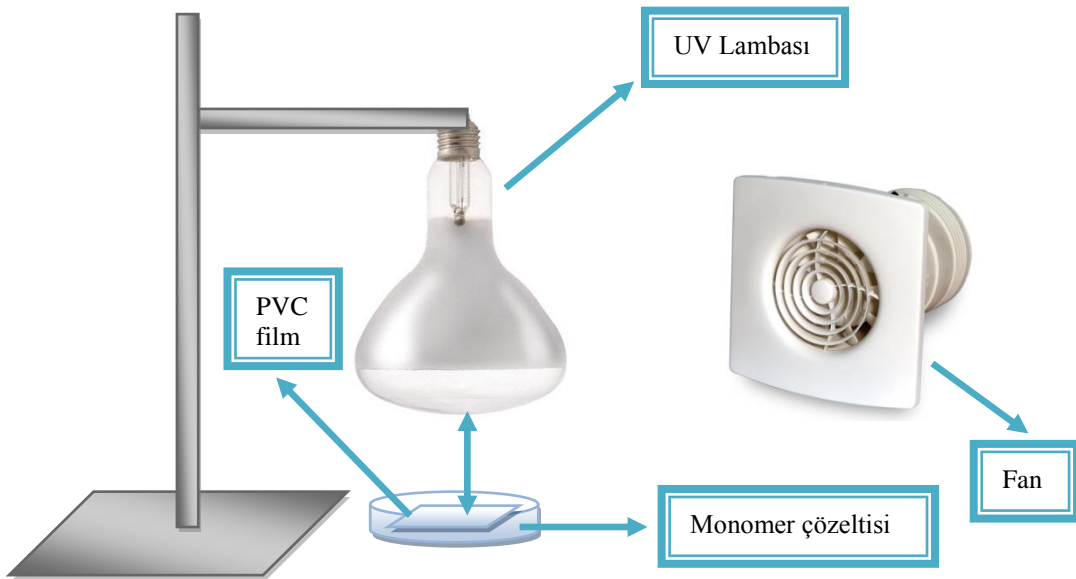
W_{PVC} , çöktürölen saf PVC'nin ağırlığı

3.3. PVC Filmlerinin Hazırlanması

Granül halinde temin edilen PVC, Polystat 200T hot press (Brabender) aleti kullanılarak film haline getirilmiştir. Düzgün ve homojen film elde edebilmek için hot press plakalarının arasına asetat filmleri yerleştirilmiştir ve PVC granülleri asetatların arasında preslenmiştir. Presleme işlemi 175°C ve 10 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Preslenen filmler temiz kalması için asetat arasında muhafaza edilmiştir. Hazırlanan filmler 3 x 3 cm boyutlarında kesilerek aşılama için hazır hale getirilmiştir.

3.4. Yüzey Modifikasyonu

Aşılama işlemini gerçekleştirmek amacıyla tungsten ve civa karışımı UV lambası (300W , Osram Ultra-vitalux E27, Hong Kong) kullanılmıştır. UV lambası 280 - 400 nm (UVA, UVB) arası dalga boyunda ışınım yapmaktadır ve şiddeti 10 cm uzaklıktan 2.15 mW/cm² dir. Aşılama düzeneğinde UV lambası belli bir yükseklikte monte edilmiştir ve cam petri kabı (60 x 15 mm) lambanın tam altına yerleştirilmiştir. Monomer çözeltisi petri kabına ilave edilmiştir ve filmler çözelti içerisine batırılmıştır. UV lambasının çalışmasıyla ortaya çıkan ısıyı daha düşük seviyelerde tutabilmek amacıyla, lambaya 15 cm uzaklıkta fan yerleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Aşılama düzeneği

Bu sayede aşılama süresince sıcaklık 30°C civarında tutulmuş ve lambanın ısınmasından kaynaklanabilecek çözelti buharlaşması ve PVC filminin bozunması engellenmiştir. En verimli aşılamaı gerçekleştirebilmek için monomer derişimi, benzofenon miktarı, UV lambasıyla örnek arasındaki uzaklık ve ışınlama süresi gibi farklı parametreler incelenmiştir.

3.4.1. Monomer Derişiminin Etkisinin İncelenmesi

Monomer derişiminin aşılama verimi üzerindeki etkisini anlayabilmek amacıyla yüksek ve düşük derişimlerde monomer çözeltileri hazırlanmıştır. 10 ml lik 4 balon jøjeye çözelti (su ve monomer) içerisindeki benzofenon miktarı 0.04 M olacak şekilde, ayrı ayrı 0.0728 g benzofenon konulmuştur. Daha sonra 2, 4, 6, ve 8 ml oda sıcaklığındaki NVP monomeri balon jöjelere sırayla eklenip, benzofenonun monomer içerisinde çözünmesi sağlandıktan sonra çözeltilerin monomer derişimi % 20, 40, 60 ve 80 değerlerinde olacak şekilde 10 ml ye kadar saf su ilave edilerek hazırlanmıştır. UV lambasının petri kabına olan uzaklığı 10 cm olarak ayarlanıp hazırlanan çözeltilerden 5 ml petri kabının içine konulmuştur. Önceden 3 x 3 cm boyutunda kesilen film, asetat arasından çıkartılıp, hassas terazide ağırlığı tartıldıktan sonra çözelti içerisine yerleştirmiştir. Filmin ışınlama süresince tamamen çözelti içerisinde kalabilmesi için yine 3 x 3 cm boyutunda alüminyum çerçeve filmin üzerine yerleştirilmiştir. Düzenek hazırlandıktan sonra aşılama işlemi başlatılmıştır. Işınlama tamamlandıktan sonra film çözeltilerden çıkartılıp, saf su ile iyice yıkanmıştır. Bu işlemler farklı monomer derişimleri için de tekrarlanmıştır. 4 farklı derişimde aşılama tamamlandıktan sonra, filmlerin yüzeyinde bulunabilecek monomer ve homopolimerleri tamamen uzaklaştırmak amacıyla filmler saf su bulunan beherlere yerleştirilip, manyetik karıştırıcı (300 rpm) üzerinde 24 saat yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Yıkama işleminden sonra 40°C etüvde 24 saat bekletilerek filmlerin tamamen kuruması sağlanmıştır.

Çizelge 3.1. Monomer derişiminin aşılama verimine etkisinin incelendiği parametreler

	Monomer derişimi(%)	Benzofenon miktarı (M)	UV lambasına uzaklık(cm)	Işınlama süresi(dk)
PVC1	20	0.04	10	10
PVC2	40	0.04	10	10
PVC3	60	0.04	10	10
PVC4	80	0.04	10	10

3.4.2. Benzofenon Miktarının Etkisinin İncelenmesi

Benzofenon miktarının aşılama üzerindeki etkisini tespit etmek için beş farklı çözelti hazırlanmıştır. 10 ml lik balon jöjelerde benzofenon miktarı 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 ve 0.05 M olacak şekilde, ara değer olan % 40 monomer derişiminde çözeltiler hazırlanmıştır. Işınlama süresi ve UV lambasına olan mesafe sabit tutulmuştur. Eklenen benzofenon miktarları ve düzeneğe ait diğer bilgiler Çizelge 3.2'de özetlenmiştir. Kurulan düzenekte, petri kabı içerisine farklı benzofenon derişimlerindeki çözeltilerinden 5 ml ilave edilip, daha önceden hazırlanan 3 x 3 cm filmler çözelti içerisine yerleştirilmiştir. Aşılama işlemleri tamamlandıktan sonra örnekler 24 saat saf su ile yıkanmış ve 24 saat 40°C etüvde bekletilerek kurutulmuştur.

Çizelge 3.2. Benzofenon miktarının aşılama verimine etkisinin incelendiği parametreler

	Benzofenon derişimi (M)	Monomer derişimi (%)	UV lambasına uzaklık (cm)	Işınlama süresi (dk)
PVC5	0.01	40	10	10
PVC6	0.02	40	10	10
PVC7	0.03	40	10	10
PVC8	0.04	40	10	10
PVC9	0.05	40	10	10

3.4.3. UV Lambasıyla Örnek Arasındaki Uzaklığın Etkisinin İncelenmesi

UV Lambasının örneğe olan uzaklığının aşılama verimi üzerine etkisini anlayabilmek amacıyla lamba reaksiyon kabına farklı mesafelerde monte edilmiştir. Diğer bütün parametreler sabit tutularak uzaklık 5, 10 ve 15 cm olarak ayarlanmıştır. Çizelge 3.3'de deney düzeneğine ait bilgiler özetlenmiştir. 3 farklı uzaklık kullanılarak en verimli, homojen ve filmin yapısını bozmadan gerçekleştirilecek aşılama için en uygun uzaklık belirlenmiştir.

Çizelge 3.3. UV Lambasının uzaklığının aşılama verimine etkisinin incelendiği parametreler

	UV lambasına uzaklık(cm)	Monomer derişimi(%)	Benzofenon miktarı (M)	Işınlama süresi(dk)
PVC10	5	30	0.04	10
PVC11	10	30	0.04	10
PVC12	15	30	0.04	10

3.4.4. Işınlama Süresinin Etkisinin İncelenmesi

Aşılama üzerinde etkisi olan parametrelerden sonuncusu da ışınlama süresidir. Etkiyi anlayabilmek amacıyla 1, 3, 5, 7, 10, 13 ve 15 dakika olmak üzere 7 farklı ışınlama süresinde aşı polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Burada da sadece süre arttırılmış ve diğer parametreler değiştirilmeyerek sürenin etkisi tespit edilmiştir. Çizelge 3.4'de bu düzeneğe ait değerler verilmiştir.

Çizelge 3.4. Işınlama süresinin aşılama verimine etkisinin incelendiği parametreler

	Işınlama süresi (dk)	Monomer derişimi (%)	Benzofenon miktarı (M)	UV lambasına uzaklık (cm)
PVC13	1	20	0.04	10
PVC14	3	20	0.04	10
PVC15	5	20	0.04	10
PVC16	7	20	0.04	10
PVC17	10	20	0.04	10
PVC18	13	20	0.04	10
PVC19	15	20	0.04	10

3.5. UV-Görünür Bölge Spektroskopisi Çalışmaları

Foto başlatıcı olarak kullanılan benzofenon molekülünün absorbanans spektrumu Cary 100 UV-Vis spektrofotometre ile alınmıştır. Benzofenon çözeltisi, NVP monomeri içerisinde seyreltilerek hazırlanmıştır ve 0.5 cm eninde kuartz küvet kullanılarak 200 ile 400 nm arasındaki absorbanansı ölçülmüştür.

Filmlerin UV ışığına karşı hassasiyetini anlayabilmek amacıyla filmler aşılama işleminin gerçekleştirildiği sürelerde, 10 cm uzaklıktan, 280-400 nm arasında ışımaya yapan Osram Ultra-Vitalux (300W) UV lambası ile UV ışığına maruz bırakılmıştır. Etkiyi gözlemleyebilmek için UV ile muamele edilmemiş ve edilmiş filmlerin UV-Görünür bölge spektrumları alınmıştır.

3.6. PVC Film Yüzeylerinin Karakterizasyonu

3.6.1. Gravimetrik Analizler

3.6.1.1. Aşılama Veriminin Hesaplanması

Yüzey modifikasyonun gerçekleştiğinin göstergelerinden ilki filmlerdeki ağırlık artışıdır. Aşılama ile birlikte yüzeye bağlanan yeni moleküllerden dolayı filmin ağırlığının başlangıçtakinden farklı olması beklenmektedir. Bu farkı gözlemleyebilmek için yukarıda bahsedilen bütün filmler aşılama öncesi ve aşılama sonrası tamamen temizlenip, kurutulup 0,0001g hassasiyetteki Precisa XB220A terazide tartılmıştır. Eşitlik 3.2 kullanılarak % aşılama verimi (% Y_g) gravimetrik olarak hesaplanmıştır. Parametrelerin değiştirilmesiyle aşılama veriminde ortaya çıkan ağırlık farkları takip edilmiştir.

$$\%Y_g = \left(\frac{W_g - W_p}{W_p} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

W_p ; PVC filmin ilk ağırlığı

W_g ; aşılama sonrası PVC filminin ağırlığı

Y_g ; aşılama verimi

3.6.1.2. Aşılana ve Homopolimer Olarak Dönüşen Polimer Oranlarının Hesaplanması

Aşı polimerizasyonu gerçekleşirken aynı zamanda monomer çözeltisi içerisinde film yüzeyinden bağımsız olarak homopolimer oluşmaktadır. % 20-80 monomer derişimlerdeki çözeltilerde oluşan homopolimer miktarını hesaplayabilmek için aşılama işlemi gerçekleştirilmeden önce cam petri kaplarının ağırlıkları tartıldı. Daha sonra içerisine monomer çözeltisi ve film yerleştirilerek aşılama gerçekleştirildi. Aşılama sonrası film petri kabından çıkarıldı ve petri kabı içerisindeki aşılama ve homopolimere dönüşmeyen monomer çözeltisi petri kabı oda sıcaklığında 2 hafta bekletilerek buharlaştırıldı. Tamamen buharlaşmayı sağlamak amacıyla homopolimer içeren petri kabı bir gün 40° vakum etüvünde bekletildi. Daha sonra homopolimer bulunan petri kabının ağırlığı tartıldı ve boş petri kabının ağırlığı çıkarılarak oluşan homopolimer miktarı hesaplandı. Bu işlem % 20-80 monomer derişimlerdeki çözeltilerde gerçekleştirildi ve oluşan homopolimer miktarları hesaplandı. Aşılama süresince oluşan toplam polimer içerisinde aşılama ve homopolimer olarak ortamda bulunan polimer oranını, farklı monomer derişimindeki çözeltiler için Eşitlik 3.3 ve 3.4 sırasıyla kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%C_g = \frac{W_g}{W_m} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\%C_h = \frac{W_h}{W_m} \times 100 \quad (3.4)$$

C_g ; aşılama polimerin monomere göre dönüşüm oranı

C_h ; oluşan homopolimerin monomere göre dönüşüm oranı

W_g ; aşılama polimer miktarı

W_h ; oluşan homopolimer miktarı

W_m ; eklenen monomer miktarı

3.6.2. Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi

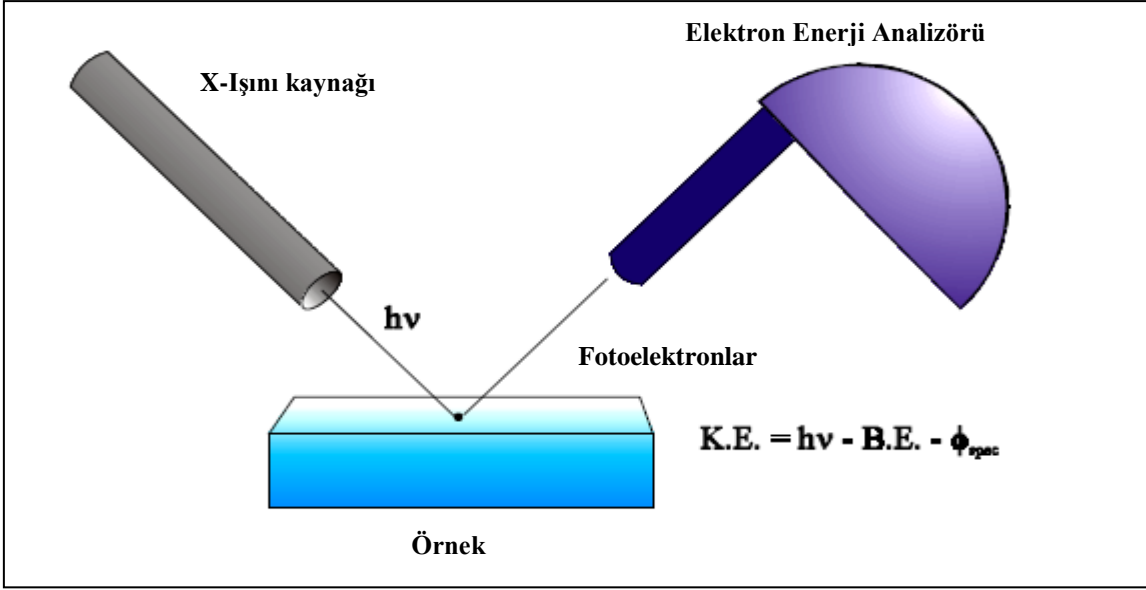
Aşılama ile birlikte yüzeye eklenen yeni gruplar yüzey kimyasını değiştirmektedir. Yüzeyde oluşan yeni bağların tespit edilmesi ve yüzeyin yeni elementel bileşiminin anlaşılması için Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR), X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Raman Spektroskopisi sistemleri kullanılmıştır.

3.6.2.1. ATR-FTIR Analizleri

Yüzeyi modifiye edilen PVC filmlerinin FTIR spektrumları spektral çözünürlüğü 4 cm^{-1} olan Nicolet IS10 FTIR spektrofotometre (Thermo Scientific) ile ATR modunda alınmıştır. Elmas kristalin internal yansıtıcı bileşen olarak kullanıldığı sistemde yansıma açısı 45° dir. Her bir spektrum $4000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında çekilmiştir. Ayrıca saf PVC, PVP, benzofenon ve NVP'un karakterizasyonlarında Nicolet 520 FTIR spektrometre kullanılmıştır. PVC, PVP ve benzofenon KBr ile karıştırılarak pellet haline getirilmiştir, NVP monomeri ise KBr pelleti üzerine damlatılarak spektrumları alınmıştır. Alınan spektrumların detaylı analizleri OMNIC Software programı kullanılarak yapılmıştır.

3.6.2.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri

XPS analizleri K-Alfa-Monokromatik Yüksek Performans X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (Thermo Scientific) ile UNAM-Ulusal Nanoteknoloji Araştırma Merkezinde yapılmıştır. X-Işınları Fotoelektron spektroskopisi nitel ve nicel analiz yapmak için kullanılabilen üstün bir yöntemdir. Bu yöntem ile yüzeyde 10 nm derinliğe kadar elementel bileşim hakkında bilgi edinilmektedir. Kullanılan cihazın çember içindeki ortalama basıncı $\sim 3 \times 10^{-7}$ mbar dır ve filmler yaklaşık $400 \mu\text{m}$ spot çapı alanında, 1436.6 eV daki monokromatik Al K-alfa ışınlarıyla uyarılmıştır. 45° çıkış açısıyla yansıyan fotoelektronların enerjisi yarımküresel analizör ile saptanmıştır. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisinin temel çalışma prensibi basitçe Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisinin temel çalışma prensibi

3.6.2.3. Raman Spektroskopisi Analizleri

Raman spektroskopisi analizleri WiTec Alpha 300S Scanning Near Field Optical Microscopy cihazı kullanılarak UNAM da yapılmıştır. Devamlı dalga (Continues wave, CW) modunda 532 nm de çalışan 100 mW gücünde lazer kaynağı kullanılmıştır. Nikon marka lens ile donatılmış cihazda 50x zoom ile analizler yapılmıştır.

3.6.3. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) Analizleri

PVC filmlerinin molekül ağırlığı dağılımı analizleri Waters ALC/GPC 200 model büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Boyutları 300 mm x 7.8 mm olan, 10^3 \AA ve 10^5 \AA gözenek büyüklüklerine sahip polistiren-divinilbenzen dolgu maddeli iki tane kolon sistemi ve refraktif indeks dedektörü kullanılmıştır. Çözücü olarak THF kullanılmış ve 1.0 ml/dk akış hızında ölçümler yapılmıştır.

3.6.4 Temas Açısı Ölçümleri ve Yüzey Enerjisinin Hesaplanması

Modifiye edilen PVC film yüzeylerinin temas açısını ölçmek için Drop Shape Analyzer (Krüss DSA 100) cihazı kullanılmıştır. Temas açıları yaklaşık 20°C oda sıcaklığında, hava ortamında ve kuru filmler üzerine 10 µl saf su damlatılarak ölçülmüştür. Her bir örnek için en az 5 damla ile analiz yapılmıştır ve mikrosüringe ile örnek arasındaki uzaklık her ölçüm için sabit ve 8 mm olarak ayarlanmıştır. Saf su ile temas açıları ölçülen örneklerden, yüzey enerjisini hesaplamak üzere temas açıları arasında fark fazla olan 3 örnek seçilip, etilen glikol (polar) ve parafin (apolar) sıvıları ile aynı ortam ve şartlarda temas açıları kaydedilmiştir. Parafinin yüzeyde çok çabuk yayılmasından dolayı, daha doğru sonuçlar elde edebilmek için, damlalar kamera ayarında kaydedilmiştir ve yüzeyle ilk temas ettiği görüntüler kullanılmıştır. 3 farklı sıvıdan elde edilen temas açıları kullanılarak, yüzey enerjisindeki değişiklikler, Lifshitz-van der Waals/Asit-Baz teorisi (Eşitlik 3.5, 3.6, 3.7) ve Çizelge 3.1 deki yüzey enerji bileşenleri değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\gamma_{l}^T (\pm \cos \theta) = 2 \left[\left(\gamma_{s}^{LW} \cdot \gamma_{l}^{LW} \right)^{1/2} + \left(\gamma_{s}^{+} \cdot \gamma_{l}^{-} \right)^{1/2} + \left(\gamma_{s}^{-} \cdot \gamma_{l}^{+} \right)^{1/2} \right] \quad (3.5)$$

$$\gamma_{s}^{AB} = 2(\gamma_{s}^{+} \cdot \gamma_{s}^{-})^{1/2} \quad (3.6)$$

$$\gamma_{s}^T = \gamma_{s}^{LW} + \gamma_{s}^{AB} \quad (3.7)$$

Çizelge 3.1. Temas açısı hesaplamalarında sıvıların 20°C de yüzey enerji bileşenleri (mJ/m²) (Asadinezhad, 2010)

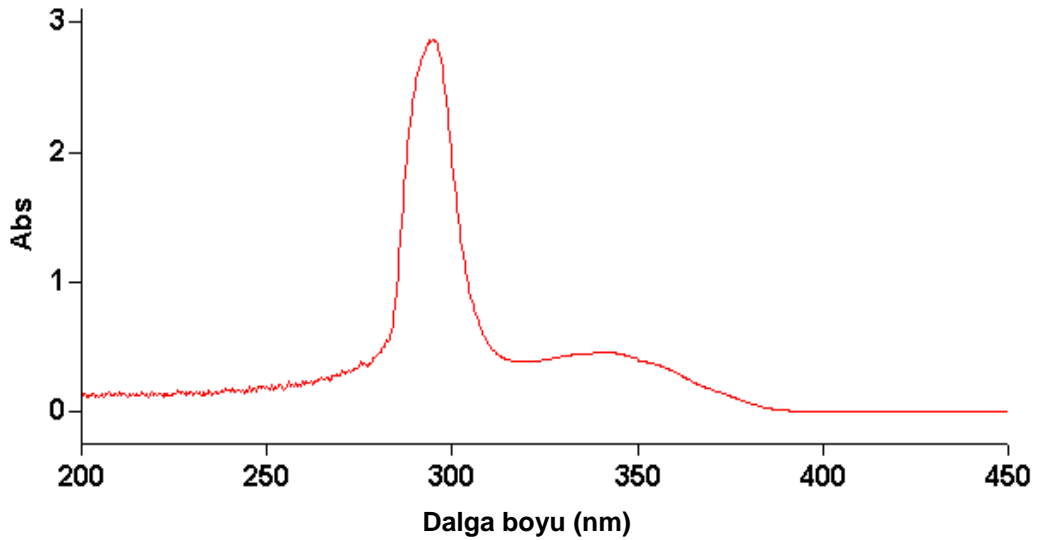
Sıvı	γ_{l}^T	γ_{l}^{LW}	γ_{l}^{AB}	γ_{l}^{+}	γ_{l}^{-}
Apolar					
Parafin	28.9	28.9	0	0	0
Polar					
Su	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Etilen Glikol	48.0	29.0	19.0	1.92	47.0

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. UV-Görünür Bölge Çalışmaları

4.1.1. UV Lambası Seçimi

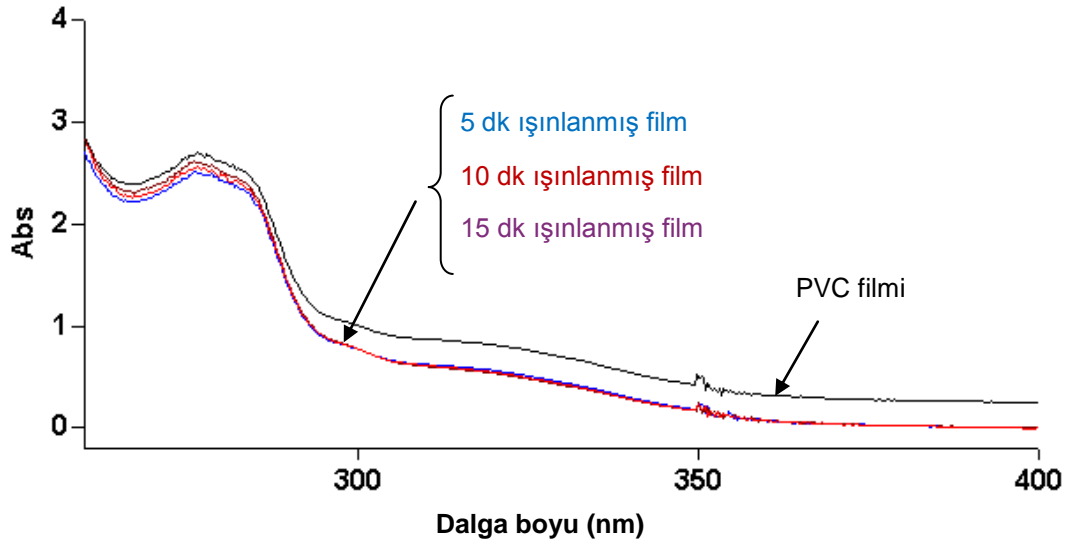
Aşılama işlemini gerçekleştirmek üzere kullanılan UV lambasının dalga boyu, aşılama başlatacak olan foto başlatıcının en iyi absorpladığı dalga boyunu kapsamaması gerekmektedir. Foto başlatıcı olarak kullanılan benzofenon molekülünün N-vinilpirolidon monomeri içerisinde seyreltilerek hazırlanan çözeltisinin 200-450 nm arasındaki UV-Görünür bölge spektrumunda, 297 nm de kuvvetli ve 344 nm de daha zayıf olmak üzere iki tane pik gözlemlenmiştir (Şekil 4.1). Benzofenon molekülünün UV ışığını absorplayabilmesi ve uyarılması için kullanılacak UV lambasının da bu dalga boylarını kapsayan bölgede ışımaya başlaması gerekmektedir. Bu yüzden aşılama için 280-400 nm arasında ışımaya başlayan Osram Vitalux E-27 (300W) UV lambası tercih edilmiştir.



Şekil 4.1. Benzofenon molekülünün N-vinilpirolidon monomeri içerisinde UV-Görünür bölge spektrumu

4.1.2. PVC Filmlerinin UV Işığıyla Muamele Edilmesi

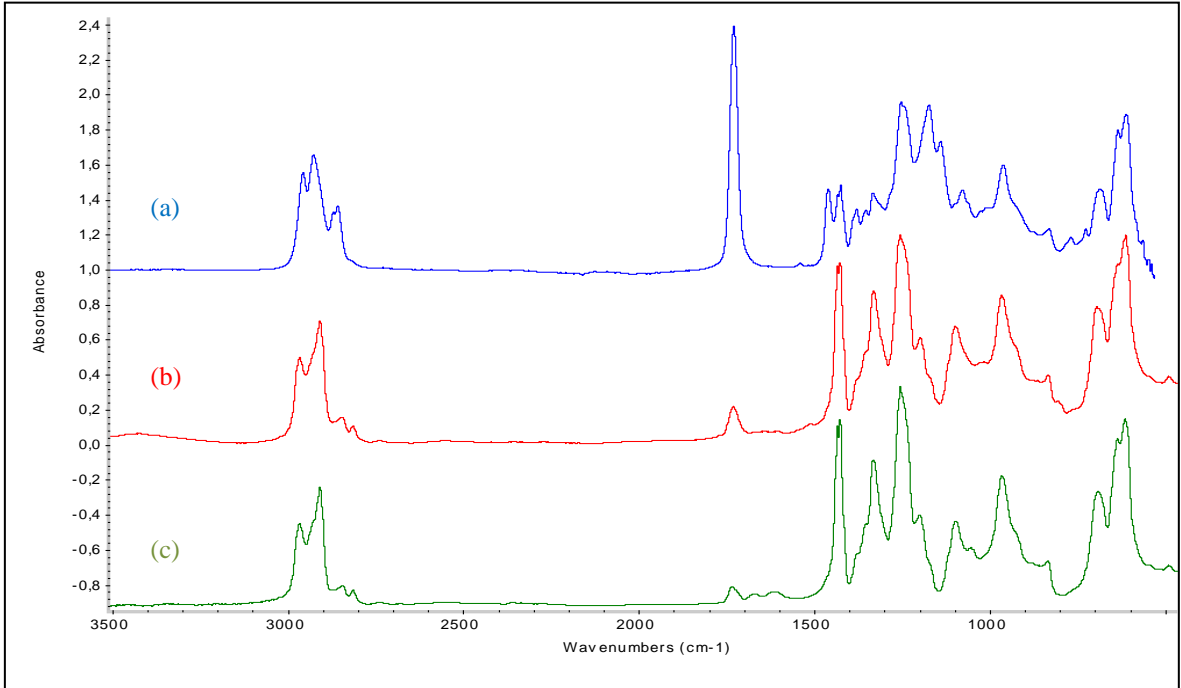
Aşılama işleme tabi tutulacak tıbbi saflıktaki PVC filminin (DOA içeren) UV ışığına olan hassasiyetini anlayabilmek amacıyla, 5, 10 ve 15 dakikalık farklı zaman dilimlerinde UV ışığına maruz bırakılmıştır. Daha sonra bu filmler ile hiç ışınlanmamış filmin 200-400 nm arasındaki UV-Görünür bölge spektrumları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.2) ve spektral fark gözlenmemiştir. Dolayısıyla filmlerin yapısında herhangi bir bozunma olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca gravimetrik olarak da ışınlamadan önce ve sonraki ağırlıkların aynı olması, yapıda herhangi bir değişiklik olmadığını kanıtlamaktadır. Bu gözlemler doğrultusunda aşılama işlemini 15 dakikaya kadar gerçekleştirmenin alınacak sonuçlar açısından güvenli bir zaman dilimi olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.2. Işınlanmamış (-), 5 dakika (-), 10 dakika (-) ve 15 dakika (-) UV ışığına maruz bırakılmış PVC filmlerinin UV-Görünür bölge spektrumları

4.2. Tıbbi saflıktaki PVC, Çökeltilen PVC ve Saf PVC'nin Karakterizasyonu

Aşılama işleminde kullanılacak tıbbi saflıktaki PVC granüllerinin karakterizasyonunda FTIR analizleri kullanılmıştır. Şekil 4.2'de tıbbi saflıktaki PVC granüllerinin, içerisindeki DOA'nın uzaklaştırılmasıyla çökeltilen tıbbi saflıktaki PVC'nin ve ticari olarak üretilen saf PVC'nin FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.3. Tıbbi saflıktaki PVC (a), çökeltilen PVC (b) ve ticari olarak üretilen saf PVC (c)'nin FTIR spektrumları

Spektrumlarında $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında PVC ye ait $-\text{CH}_2$ asimetrik ve simetrik gerilme pikleri ile C-H gerilme piki gözlemlenmektedir. Tıbbi saflıktaki PVC filminin FTIR spektrumunda (Şekil 4.2.a.) DOA'dan kaynaklanan 1730 cm^{-1} karbonil gruplarına ait kuvvetli bir gerilme piki gözlemlenmektedir. DOA'nın uzaklaştırılmasıyla bu pik küçülmüş hatta saf PVC ile hemen hemen aynı büyüklüğe ulaşmıştır. Bu pik her iki spektrumda da bulunduğu için üretim sırasında eklenen farklı katkı maddelerinde kaynaklandığı düşünülmektedir (Kurose ve ark., 2008). Yine DOA'dan kaynaklanan 1458 cm^{-1} de CH_3 asimetrik titreşim piki veya CH_2 açısız deformasyon piki ve 1170 cm^{-1} de C-O gerilme pikinin, çökeltilen PVC'de tamamen kaybolduğu gözlenmektedir (Şekil 4.2.b). Çökeltilen PVC ile saf

PVC'nin spektrumlarının benzer olması DOA'nın uzaklaştırıldığını ve tıbbi saflıktaki PVC de plastikleştirici miktarının doğru olarak hesaplandığını göstermektedir. Üç spektrumda da PVC ye ait $1426-1436\text{ cm}^{-1}$ de C-H eğilme pikleri, 1329 cm^{-1} de CH_2 gruplarının deformasyonuna ait piki, 1250 cm^{-1} C-H düzlem dışı açılma deformasyon piki, 967 cm^{-1} de C-H düzlem dışı trans deformasyon piki ve $600-700\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında C-Cl gerilme pikleri gözlenmektedir (Asadinezhad ve ark., 2010).

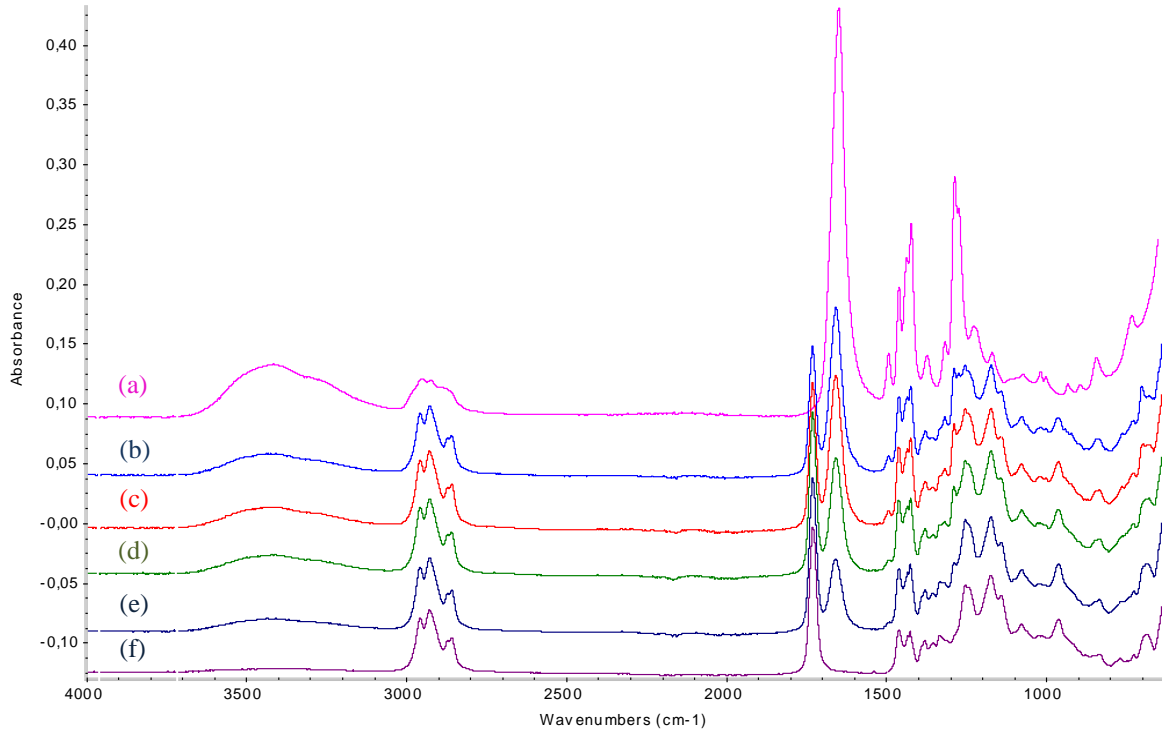
4.3. Aşılama Verimini Etkileyen Parametreler

4.3.1. Monomer Derişimi

Aşılama için en uygun monomer derişimine karar vermek amacıyla hacimce % 20, % 40, % 60 ve % 80 monomer içeren düşük ve yüksek derişimdeki çözeltiler kullanılarak aşılama işlemi gerçekleştirilmiştir. Gravimetrik olarak yapılan analizler ve FTIR spektrumlarında oluşan yeni piklerin şiddetleri ile monomer derişiminin aşılama verimi üzerinde etkisi incelenmiştir.

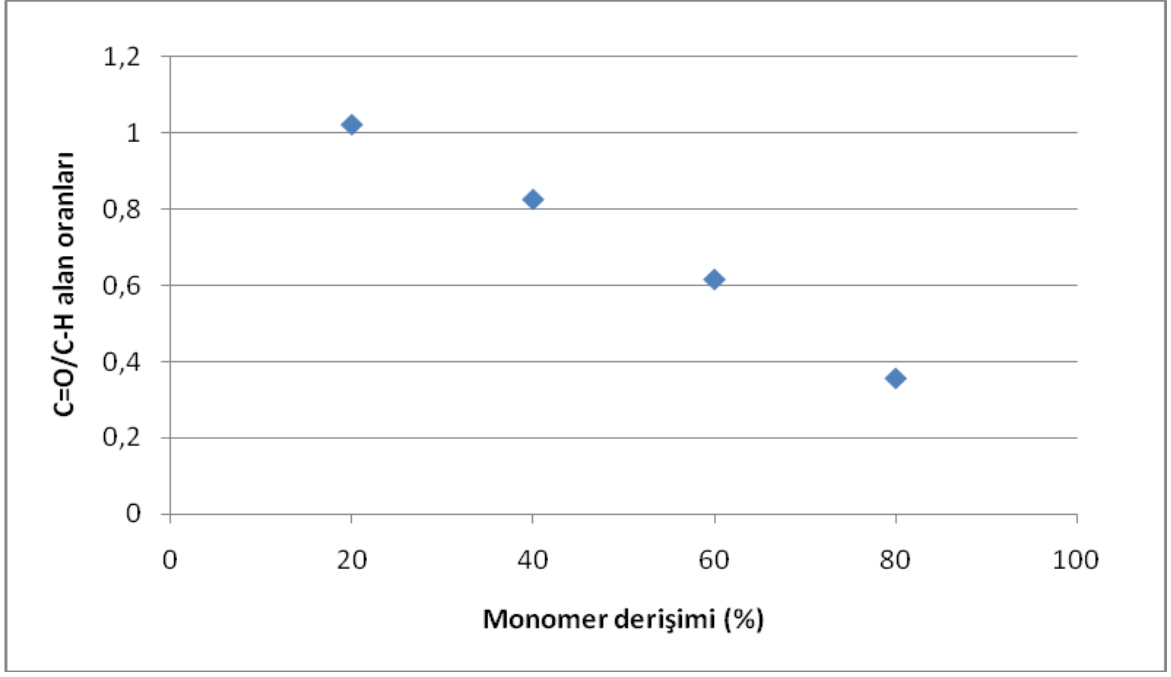
Gravimetrik olarak yapılan hesaplamalarda aşılama verimi, % 20 monomer derişimi için % 4.0, % 40 monomer derişimi için % 3.1, % 60 monomer derişimi için % 0.9 olarak hesaplanmıştır. % 80 monomer derişimde ise filmin ağırlığının % 2.2 oranında azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç tıbbi saflıktaki PVC filmlerinin içerisindeki DOA'nın yüksek monomer derişimlerinde ekstrakte olabildiğini göstermektedir. Düşük monomer derişimlerinde de herhangi bir azalma olup olmadığından emin olabilmek için, filmler monomer çözeltilerinde (benzofenon ekmeden) aşılama yapılan süre kadar bekletilerek ağırlıklarındaki değişiklik takip edilmiştir. % 20 ve % 40 lık monomer derişimlerinde azalma yaklaşık % 0.1 gibi göz ardı edilebilecek bir oranken, % 60 monomer derişiminde % 0.9 ve % 80 monomer derişiminde % 2.6 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca % 80 monomer derişiminde gerçekleştirilen aşılalarda filmlerin kıvrıldığı ve sertleştiği gözlemlenmiştir. Bu durum aşılama için düşük monomer derişiminde çalışmanın daha uygun olduğunu göstermektedir. Monomer derişiminin aşılama verimiyle ilişkisini daha iyi gözlemleyebilmek için FTIR sonuçları incelenmiştir.

FTIR spektrumlarında aşıl原因an poli(vinilpirolidon) (PVP)'a ait karakteristik piklerin oluştuğu görülmüştür. Daha net sonuçlar elde edebilmek için spektrumlar önce normalize edilmiştir ve pirolidon halkasındaki amit karbonilinin 1660 cm^{-1} deki gerilme pikinin alanının, $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ arasında C-H gerilme piklerinin alanına oranları kullanılarak karşılaştırmalar yapılmıştır (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. PVP filminin (a), %20 (b), % 40 (c), % 60 (d), % 80 (e) monomer derişimlerinde aşıl原因an PVC filmlerinin ve aşıl原因mamış PVC filminin (f), 4000 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumları (0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık)

Normalize edilen FTIR spektrumlarından hesaplanan alan oranları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Monomer derişiminin artması ile birlikte, alan oranlarında doğru orantılı bir azalma gözlenmektedir (Şekil 4.5). Gravimetrik hesaplamalarda DOA'nın ekstrakte olmasından dolayı yüksek monomer derişimlerinde doğru sonuç elde edilememiştir. Ancak % 20 ve % 40 monomer derişimlerinin gravimetrik aşıl原因ama verimleri, FTIR analizlerinden hesaplanan alan oranları ile bire bir örtüşmektedir. Bu sonuç doğrultusunda % 60 ve % 80 monomer derişimlerinde gerçekleştirilen aşıl原因amalar için beklenen gravimetrik aşıl原因ama verimleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.1).

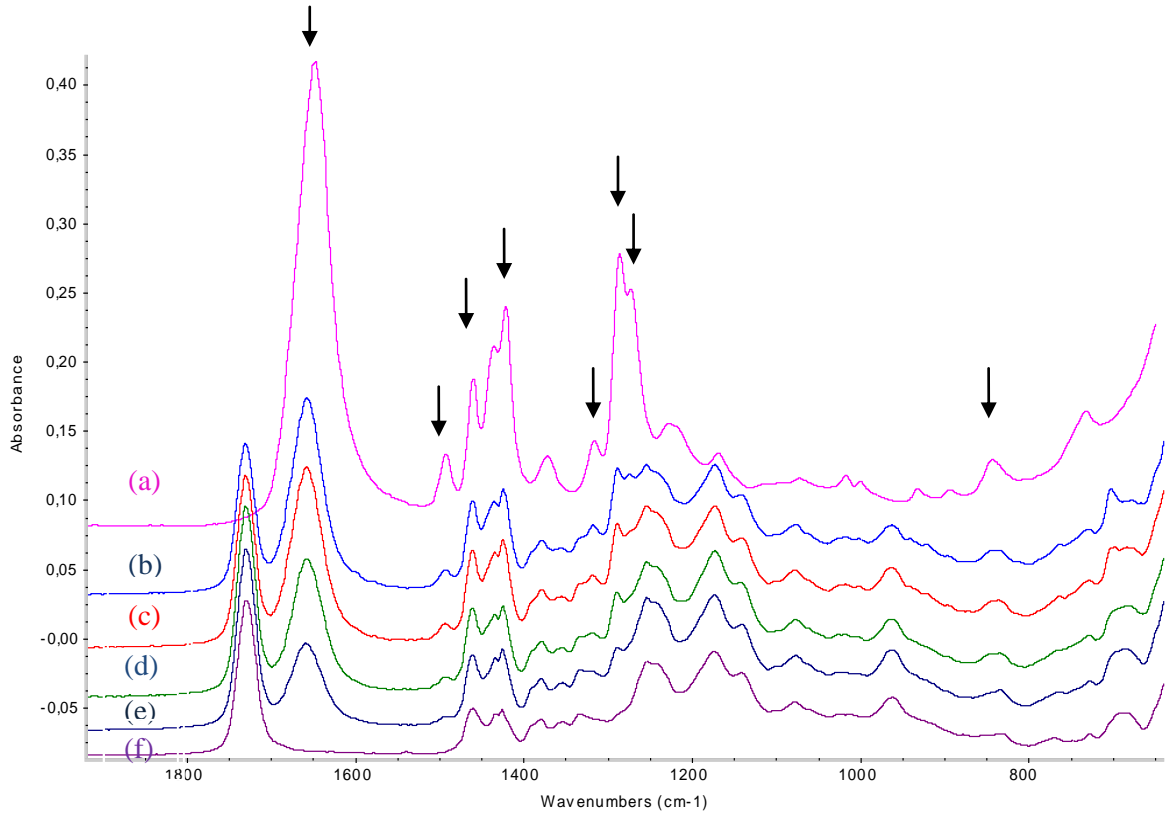


Şekil 4.5. % 20, % 40, % 60 ve % 80 monomer derişimlerine karşı C=O/ C-H alan oranı grafiği (0.04 M benzofenon; 10 dk işinlama; 10 cm uzaklık)

Çizelge 4.1. Monomer derişimine göre gravimetrik olarak hesaplanan aşılama verimi ve FTIR spektrumlarından hesaplanan C=O/C-H alan oranları

	Monomer derişimi (%)	% Aşılama verimi	C=O/C-H alan oranları
PVC1	20	4.0	1.02
PVC2	40	3.1	0.83
PVC3	60	2.3	0.62
PVC4	80	1.3	0.36

Farklı monomer derişimlerinde aşıl原因an filmlerin 1800-600 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumları daha ayrıntılı incelendiğinde, pik şiddetlerindeki değışiklikleri gözlemlmek mümkün olmaktadır. % 20 den % 80 monomer derişimine doğru, 1660 cm^{-1} deki aşıl原因an PVP den kaynaklanan amit karbonil pikinin şiddetinin azalmasının yanında, 1492, 1463 ve 1426 cm^{-1} deki C-N, CH_2 makaslama azalma ve 1315, 1288 ve 1273 cm^{-1} deki CH_2 sallama ve C-N gerilmelerinde de azalma gözlenmektedir (Şekil 4.6). Ayrıca 845 cm^{-1} de pirolidon halkasındaki C-C gerilme pikinin şiddetindeki azalmalar da, monomer derişimi arttıkça aşıl原因ama verimin azaldığını göstermektedir (Borodko ve ark., 2006; Zhu ve ark., 2010). Bu durum ise monomer derişiminin artması ile film yüzeyinden bağımsız olarak ortamda homopolimer olarak dönüşen polimer oranının artmasından kaynaklanmaktadır (Kang ve ark., 2002).



Şekil 4.6. PVP filminin (a), %20 (b), % 40 (c), % 60 (d), % 80 (e) monomer derişimlerinde aşıl原因an PVC filmlerinin ve aşıl原因anmamış PVC filminin (f), 1800 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumları (0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık)

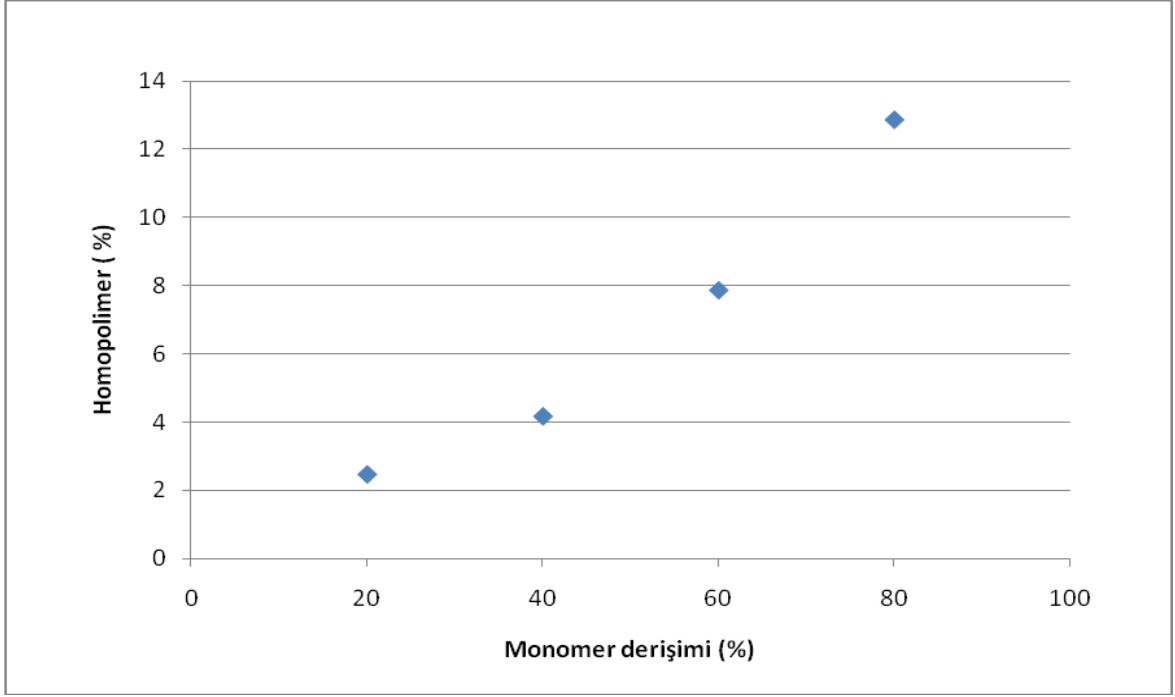
4.3.1.1. Homopolimer Oluşumunun İncelenmesi

Aşılama için petri kabına konulan monomerin bir kısmı aşılansmış, bir kısmı homopolimer olarak dönüşmüş bir kısmı da monomer olarak kalmıştır. Farklı derişimlerde monomere göre aşılansan ve homopolimer olarak dönüşen polimer yüzdelerini hesaplamak için aşılansan polimer miktarı yukarıda hesaplanmıştır. Aşı polimerizasyonu sırasında oluşun homopolimer miktarlarını hesaplamak için aşılama işleminin gerçekleştirildiğı petri kabının ağırlığı aşılamaadan önce ve aşılamaadan sonra film petri kabından çıkartılıp, monomer çözeltisi buharlaştırıldıktan sonra (2 hafta oda sıcaklığında, 1 gün 40°C vakum etüvünde bekletilerek) tartılmıştır. Monomer çözeltisinin buharlaştırılmasıyla petri kabında sadece homopolimer kalmıştır ve petri kabındaki ağırlık artışı oluşun homopolimer miktarını göstermektedir. Çizelge 4.2'de görüldüğü üzere % 20 monomer derişiminde aşılansan polimer oranı en fazla, oluşun homopolimer oranı en azdır. % 80 monomer derişiminde ise homopolimer oranı en fazla ancak aşılansan monomer oranı en düşüktür.

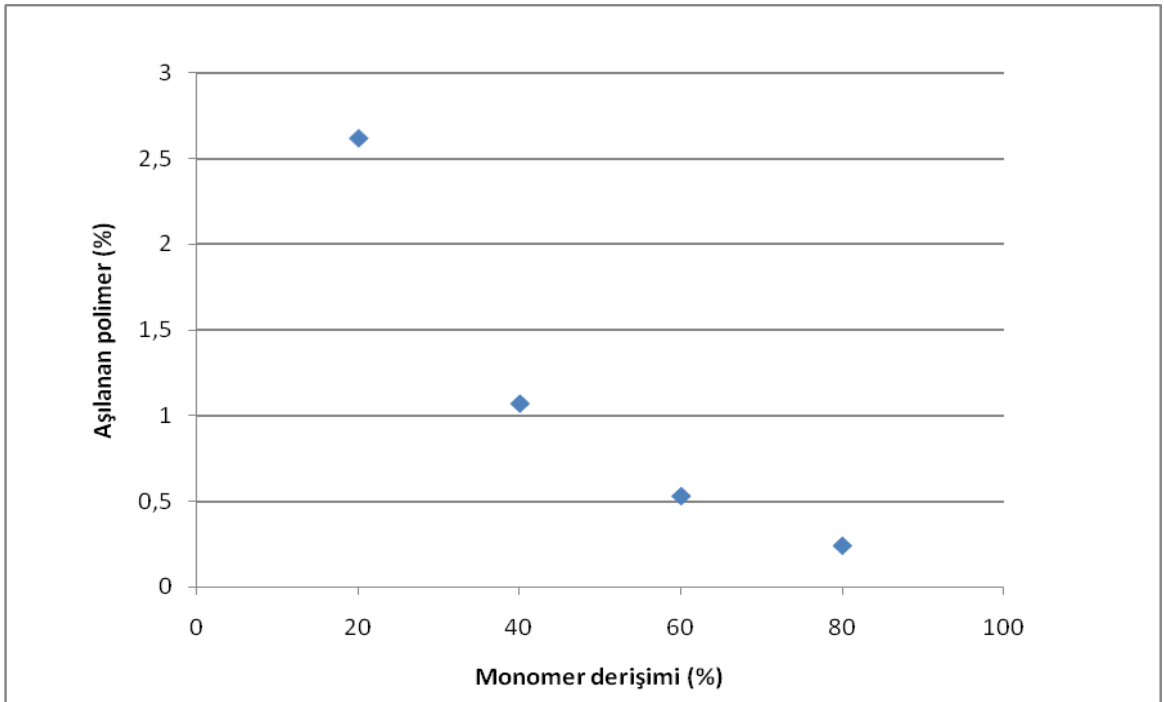
Çizelge 4.2. Eklenen monomere göre aşılansan ve homopolimere dönüşen polimer yüzdeleri ve toplam dönüşüm oranı

Monomer derişimi (%)	% aşılansan	% homopolimer	% toplam dönüşüm
20	2.6	2.5	5.1
40	1.1	4.2	5.3
60	0.5	7.9	8.4
80	0.3	12.9	13.2

Şekil 4.7 deki grafikte monomer derişiminin artmasıyla birlikte homopolimer oluşun oranında da artış gözlemlenmektedir ve Şekil 4.8 deki grafikte ise aşılansan polimer oranı monomer derişiminin artmasıyla birlikte azalmaktadır.



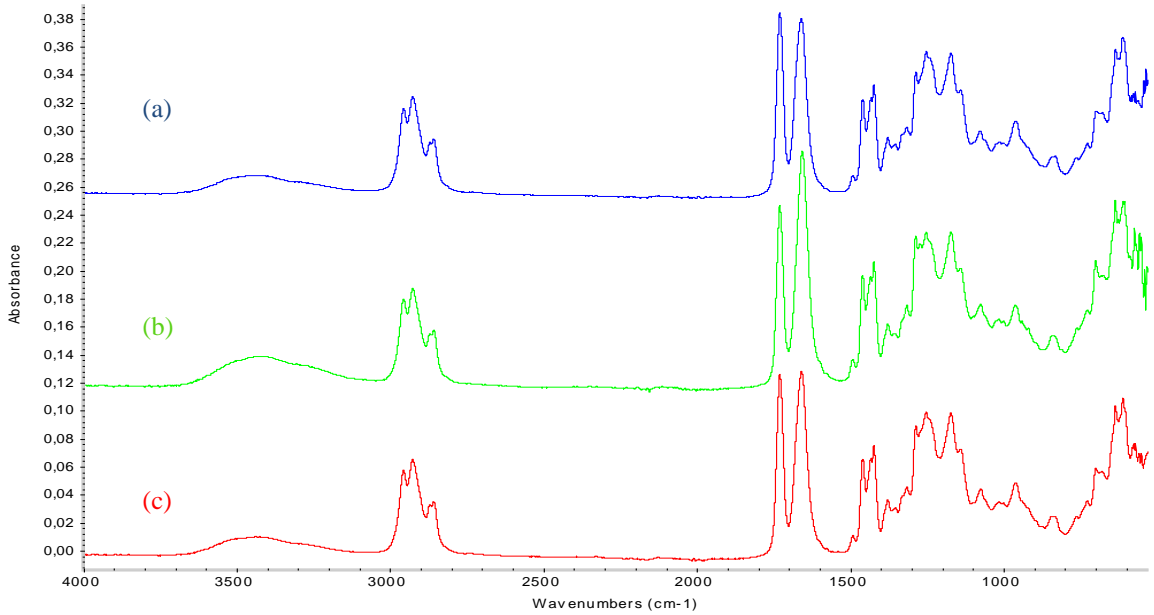
Őekil 4.7. Monomer derişimine karŐı homopolimer olarak dđnűŐen polimer oranının grafiği (0.04 M benzofenon; 10 dk iŐınlama; 10 cm uzaklık)



Şekil 4.8. Monomer derişimine karşı aşılanan polimer oranının grafiği (0.04 M benzofenon; 10 dk iŐınlama; 10 cm uzaklık)

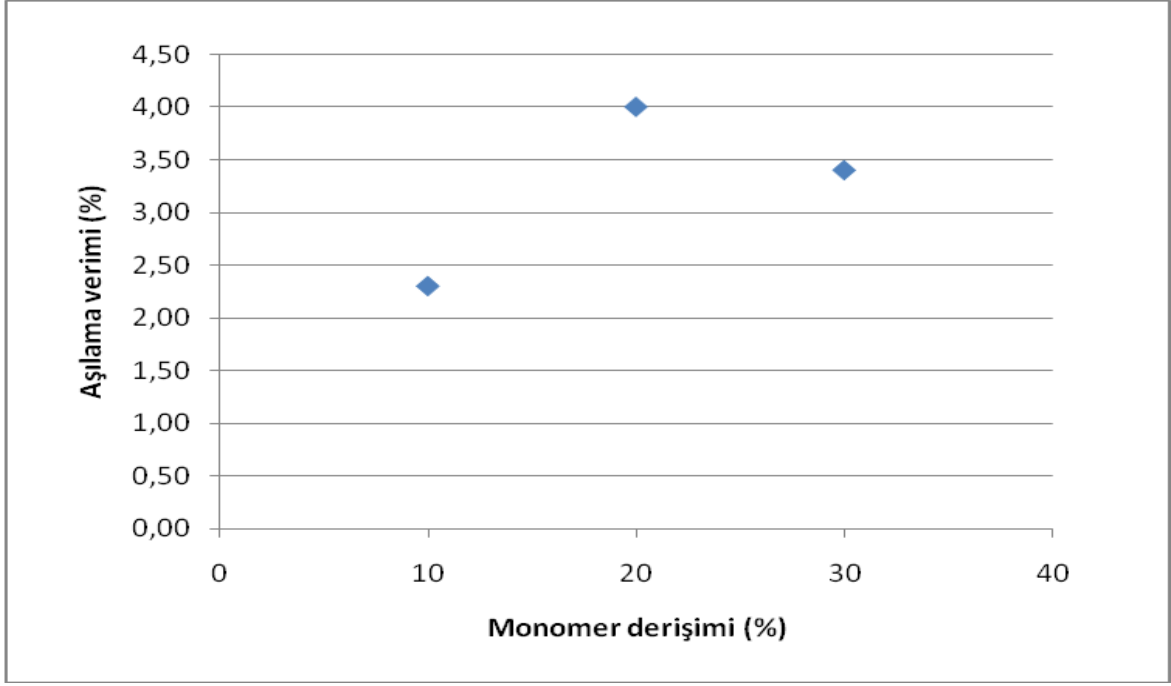
4.3.1.2. % 20 Monomer Derişiminin İncelenmesi

% 20 monomer derişiminde en fazla aşılama verimi gözlenmiştir. Ancak tam anlamıyla bu derişimin en iyi aşılama verimine sahip olduğundan emin olabilmek için % 10 ve % 30 monomer derişimlerinde de aşılama gerçekleştirilmiştir. Bu derişimlere ait aşılama için, FTIR spektrumlarında özellikle 1630 cm^{-1} de amite ait karbonil pikinin şiddetinde, % 10 monomer derişiminden % 20 ye doğru artış gözlemlenirken, % 30 da azalma gözlemlenmiştir (Şekil 4.9). Ayrıca gravimetrik aşılama verimleri incelendiğinde FTIR analizlerine paralel sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4.10). % 10 monomer derişiminde aşılama verimi % 2.3, % 20 monomer derişiminde % 4.0 ve % 30 monomer derişiminde ise % 3.4 olarak hesaplanmıştır. Bu durum % 20 monomer derişiminin aşılama için en uygun derişim olduğunu ispatlamıştır.



Şekil 4.9. % 10 (a), % 20 (b) ve % 30 (c) monomer derişimlerinde aşılama verimlerinin 4000 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumları (0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlatma; 10 cm uzaklık)

Kang ve arkadaşları klorlanmış PVC membranlarına, UV ışınlarıyla başlatılan aşılama polimerizasyonu ile NVP monomerini aşılama verimlerini % 10, % 20, % 30 ve % 40 monomer derişimlerinde (NVP/Metanol) gerçekleştirdikleri aşılama verimlerinde % 20 monomer derişimini en verimli derişim olarak bulmuşlardır (Kang ve ark., 2003).



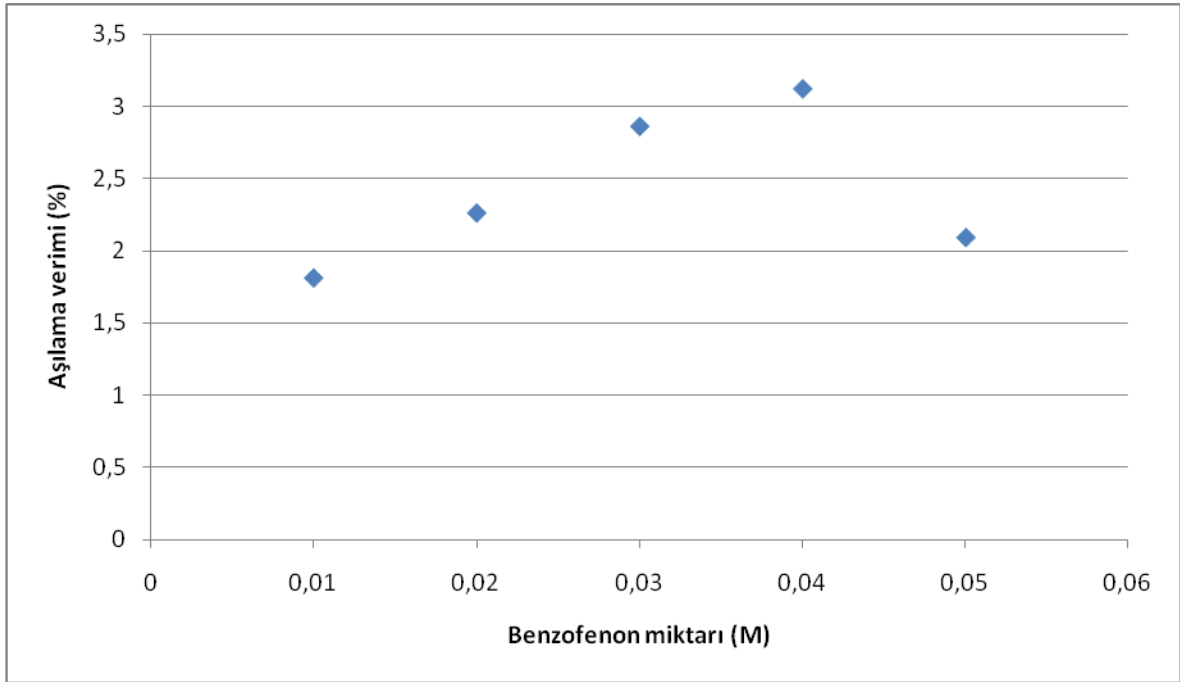
Şekil 4.10. %10, %20 ve % 30 monomer derişimlerine karşı gravimetrik aşılama verimi grafiği (0.04 M benzofenon; 10 dk işınlama; 10 cm uzaklık)

4.3.2. Benzofenon Miktarı

Benzofenon aşılamayı başlatan foto başlatıcıdır ve benzofenon eklenmeden yapılan denemelerde aşılama işlemi gerçekleşmemiştir. Normal koşullarda suda çözünmeyen benzofenon aseton, metanol gibi organik çözücülerde kolaylıkla çözünmektedir. Ancak organik çözücüler tıbbi saflıktaki PVC filmlerinin içerisindeki DOA'nın ekstrakte olmasına sebep olmaktadır. Benzofenon öncelikle NVP monomeri içerisinde özölüp daha sonra saf su ile seyreltildiğinde monomer derişimine göre belli bir miktara kadar homojen çözelti elde etmek mümkün olmuştur.

Monomer çözeltisindeki benzofenon miktarı belirlenirken, Xing ve arkadaşlarının polipropilen filmlerine NVP aşılamak için 0.05 M benzofenon (2005) ve Gutierrez-Villarred ve arkadaşlarının poli(laktik asit) filmlerine NVP aşılamak için 0.03 M benzofenon (2008) kullanması doğrultusunda, benzofenon miktarı 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 ve 0.05 M değerleri arasında değerştirilerek, ara değer olan % 40 monomer derişimindeki çözeltelerde aşılama gerçekleştirilmiştir. Yapılan gravimetrik

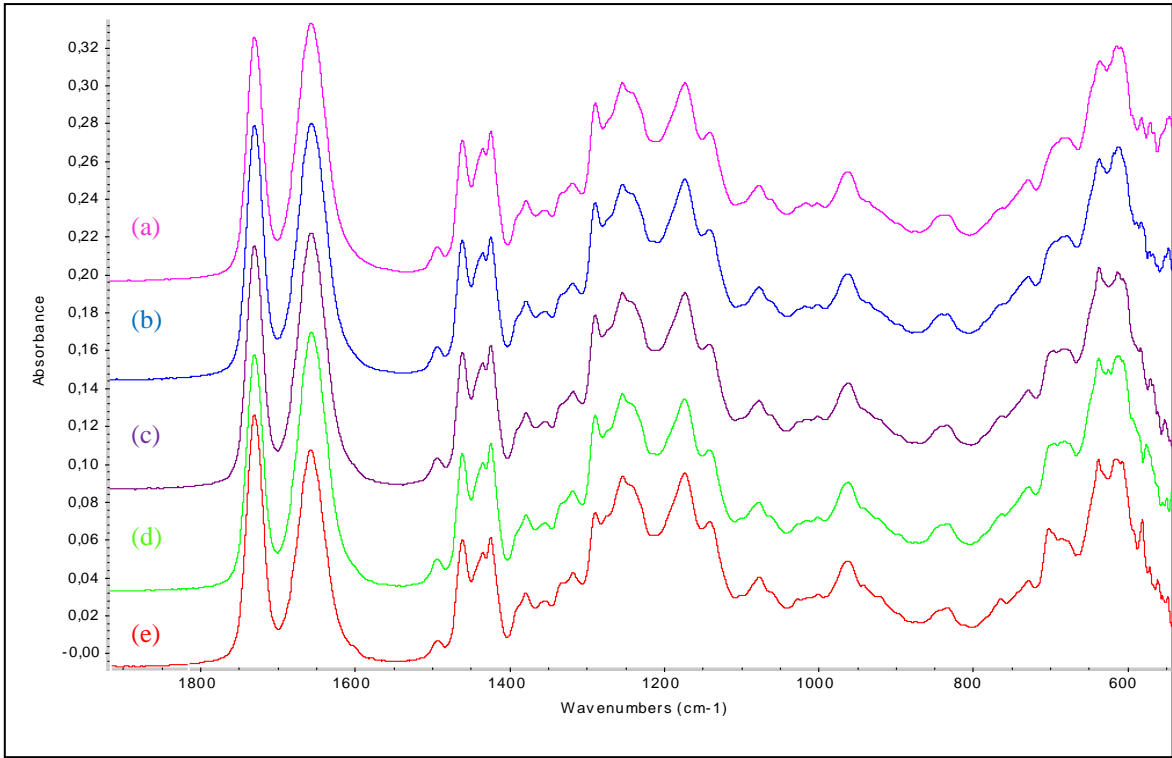
analizlerde benzofenon miktarının artmasıyla birlikte 0.04 M benzofenon miktarına kadar aşılama veriminde artış, 0.05 M da azalma gözlemlenmiştir (Şekil 4.11).



Şekil 4. 11. Benzofenon miktarına karşı gravimetrik aşılama verimi grafiği (% 40 NVP; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık)

FTIR spektrumlarında da gravimetrik hesaplamalarla paralel sonuçlar elde edilmiştir. 1800 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki spektrumlar incelendiğinde, 0.04 M benzofenon miktarına kadar 1660 cm^{-1} deki pik şiddetinde çok az bir artış gözlemlenirken 0.05 M de bir miktar azalma gözlemlenmiştir ve en fazla aşılama 0.04 M benzofenon varlığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12).

Aşılama için en uygun olan % 20 monomer derişiminde ise, 0.04 M benzofenon miktarına kadar homojen çözelti elde edilirken, 0.05 M benzofenonda çözeltide çökeltme gözlemlenmiştir. Dolasıyla, % 20 monomer derişimi için de 0.04 M benzofenon aşılama için uygun görülmüştür.



Şekil 4.12. 0.01 M (a), 0.02 M (b), 0.03 M (c), 0.04 M (d) ve 0.05 M (e) benzofenon varlığında aşılama filmlerin 1800 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumları (% 40 NVP; 10 dk ışınlama; 10 cm uzaklık)

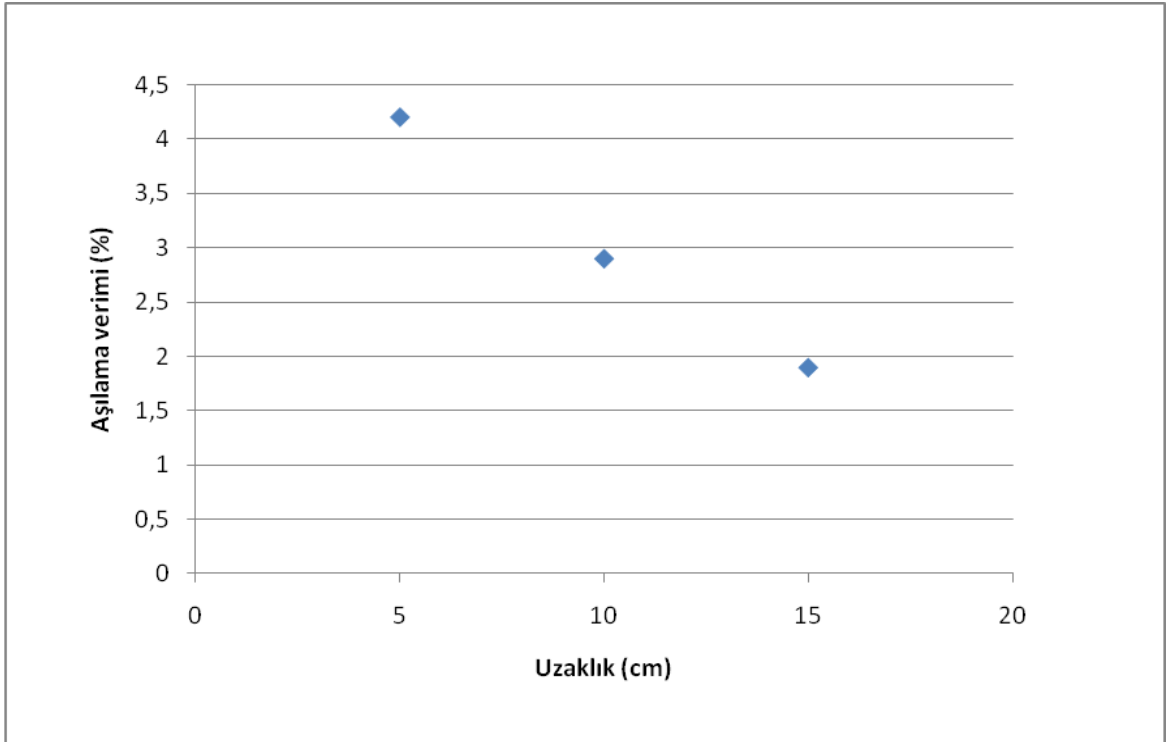
Aşılama filmlerin temas açıları incelendiğinde, temas açıları birbirine yakın olmakla beraber 0.04 M benzofenon varlığında gerçekleştirilen aşılama en düşük açı ölçülmüştür. Bu durum aşılama veriminin artmasıyla birlikte yüzeyin daha hidrofilik hale geldiğini kanıtlamaktadır. 0.05 M benzofenon varlığında gerçekleştirilen aşılama ise verimin düşmesiyle birlikte yüzey temas açısı artmıştır (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Benzofenon miktarlarına göre gravimetrik aşılama verimi, FTIR spektrumlarından hesaplanan C=O/ C-H alan oranları ve temas açıları

	Benzofenon miktarı (M)	% Aşılama verimi	C=O/C-H oranları	Temas Açısı (θ)
PVC5	0.01	1.8	0.89	68.5 \pm 1.0
PVC6	0.02	2.3	0.90	67.8 \pm 1.0
PVC7	0.03	2.9	0.91	67.1 \pm 1.0
PVC8	0.04	3.1	0.93	66.6 \pm 1.0
PVC9	0.05	2.1	0.72	69.3 \pm 1.0

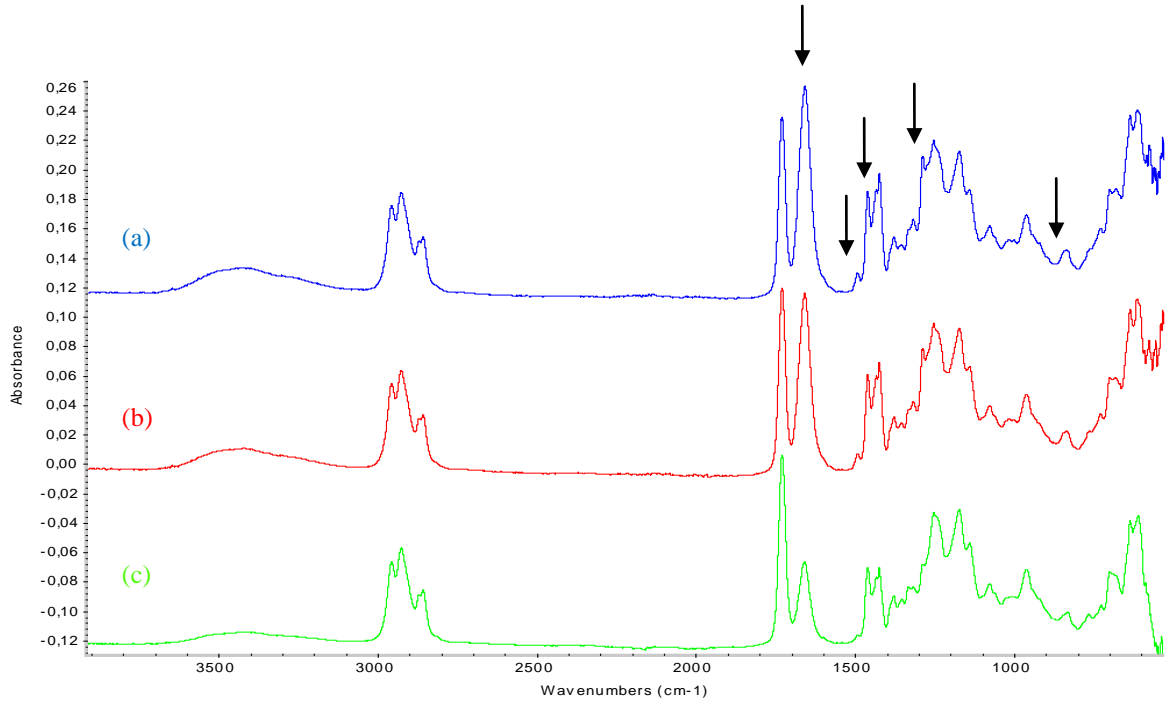
4.3.3. UV Lambası ile Örnek Arasındaki Uzaklık

UV lambasının etkisi, örnek ile lamba arasındaki uzaklığın karesi ile ters orantılıdır. Yani lambayla örnek arasındaki mesafe arttıkça, lambanın etkisinin azalması dolayısıyla aşılama veriminin de düşmesi beklenmektedir. 5, 10 ve 15 cm uzaklıkta yerleştirilen lamba ile % 30 monomer derişiminde gerçekleştirilen aşılamalarda, gravimetrik aşılama verimlerinde 5 cm uzaklıktan 15 cm uzaklığa doğru beklendiği gibi azalma gözlemlenmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. UV lambasıyla örnek arasındaki uzaklığa karşı gravimetrik aşılama verimi grafiği (% 30 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama)

FTIR analiz sonuçlarında ise hem spektrumlardan net bir şekilde gözlemlenmek, hem de 1660 cm^{-1} deki amit karbonil pikinin alanının $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ deki C-H gerime pikinin alanına oranlarına bakarak kesin bir şekilde uzaklığın artmasıyla aşılama veriminin düştüğünü söylemek mümkündür (Şekil 4.14) .



Şekil 4.14. 5 cm (a), 10 cm (b), 15 cm (c) uzaklıktan aşıl原因an filmlerin 4000 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumları (% 30 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama)

En fazla aşıl原因ma 5 cm uzaklıkta gözlemlenmiştir. Ancak lambanın örneğe çok yakın olmasından dolayı film yüzeyindeki sıcaklık etkisi daha fazla olmuştur ve aşıl原因madan sonra örneğin sertleştiği ve kıvrıldığı gözlemlenmiştir. Monomer çözeltisi içerisinde ısıya maruz kalması film içerisindeki DOA'nın ekstrakte olmasına sebep olmaktadır. Aşıl原因ma verimi yüksek olmasına rağmen filmin orjinal yapısının bozunmasından dolayı, 5 cm uzaklığın aşıl原因ma için uygun bir mesafe olmadığı sonucuna varılmıştır.

Ayrıca Çizelge 4.4'de aşıl原因lanan filmlerin temas açıları incelendiğinde 5 cm uzaktan aşıl原因lanan filmde yüzeyde aşıl原因lanan PVP daha fazla olmasına rağmen temas açısının daha yüksek (daha az hidrofilik) olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum ise PVC filmlerinin içerisindeki DOA'nın uzaklaşmasıyla filmlerin serleşip, kıvrılması ve hidrofobik özelliğinin artmasından kaynaklanmaktadır. Plastikleştirici olarak eklenen DOA kimyasal yapısından dolayı, PVC filmlerine hidrofilik özellik kazandırmaktadır. En düşük Temas açısı ise 10 cm uzaklıktan gerçekleştirilen aşıl原因mada gözlemlenmiştir.

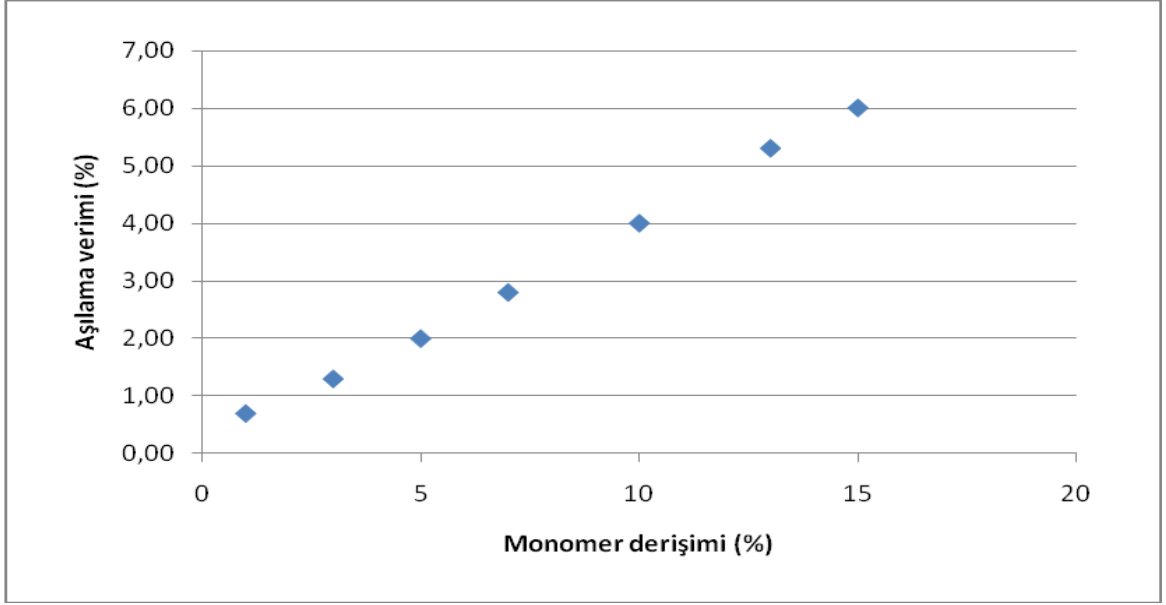
Çizelge 4.4. UV lambası ile örnek arasındaki uzaklığa göre gravimetrik aşılama verimi ve temas açıları (% 30 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama)

	Uzaklık (cm)	% Aşılama verimi	Temas Açısı (θ)
PVC10	5	4.2	71.1 \pm 1.0
PVC11	10	2.9	67.5 \pm 1.0
PVC12	15	1.9	68.1 \pm 1.0

% 20 monomer derişiminde de uzaklığın etkisi incelenmiştir ve paralel sonuçlar elde edilmiştir. 10 cm uzaklık homojen ve etkili aşılama için uygun görülmüştür.

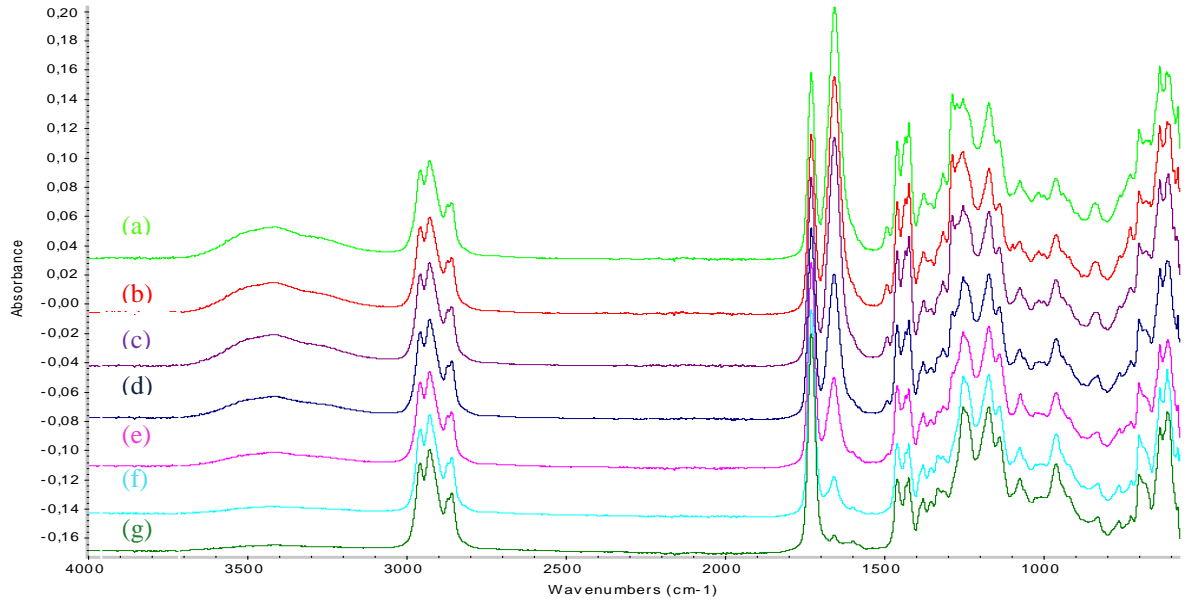
4.3.4. Işınlama Süresi

UV-görünür bölge çalışmalarında filmler 5, 10 ve 15 dakika sürelerde, 10 cm uzaklıktan UV ışığıyla muamele edilmiş ve UV ışığının, filmlerde bu süre aralıklarında herhangi bir bozunmaya sebep olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.2). Işınlama süresiyle aşılama verimi arasındaki ilişkiyi daha net gözlemleyebilmek amacıyla, filmler 1, 3, 5, 7, 10, 13 ve 15 dakika gibi daha kısa aralıklarla ışınlanarak aşılanmıştır. Filmlerde, ışınlama süresinin artmasıyla birlikte gravimetrik aşılama verimlerinde artış gözlemlenmiştir (Şekil 4.15). Bu beklenen bir sonuçtur çünkü monomer çözeltisi içerisindeki filmler UV ışığına maruz kaldığı sürece, çözelti içerisindeki benzofenonun uyarılması devam etmektedir ve uyarılan benzofenon, film yüzeyinden hidrojen kopararak aşılamanın gerçekleşmesini sağlayan radikalik bölgelerin oluşmasını sağlamaktadır. Bu bölgelere de monomerler aşılanarak gravimetrik artış gerçekleşmektedir. Ortamda benzofenon molekülü bulunduğu sürece, ışınlama süresiyle birlikte aşılama veriminin de artması beklenmektedir.



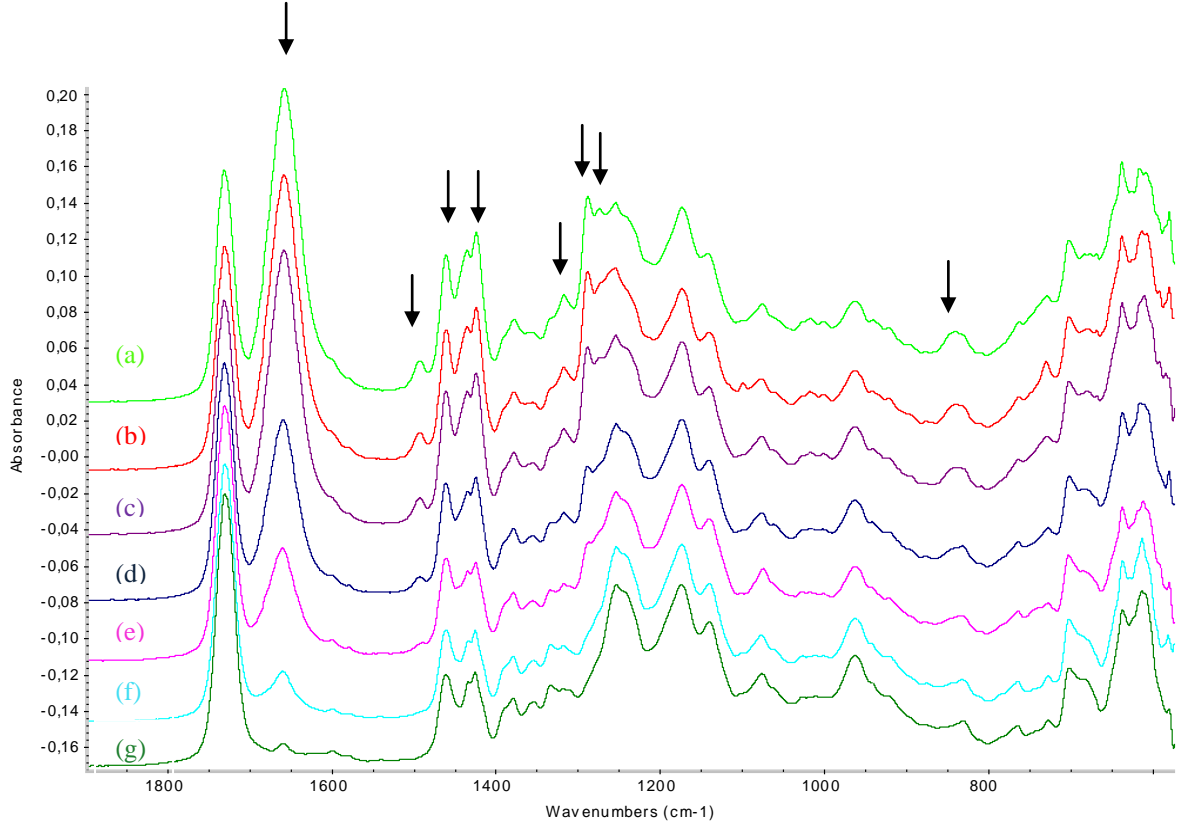
Şekil 4.15. Işınlama süresine karşı gravimetrik aşılama verimi grafiğı (%20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 cm uzaklık)

4000 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumlarında ışınlama süresinin artmasıyla birlikte PVP'ye ait karakteristik piklerin şiddetinde artış gözlenmektedir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. 15 dk (a), 13dk (b), 10 dk (c), 7 dk (d), 5 dk (e), 3dk (f) ve 1 dk (g) ışınlama sürelerinde aşılama filmlerin 4000 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumları (% 20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 cm uzaklık)

1800 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumlarını daha ayrıntılı incelediğimizde, özellikle 1660 cm^{-1} deki amit karboniline ait gerilme pikinin şiddetinde ışınlama süresi ile doğru orantılı olarak artış gözlenmektedir. Ayrıca 1492, 1463 ve 1426 cm^{-1} deki C-N, CH_2 makası, 1315, 1288 ve 1273 cm^{-1} deki CH_2 sallama ve C-N gerilme ve 845 cm^{-1} de pirolidon halkasındaki C-C gerilme piklerinin şiddetinde de ışınlama süresiyle birlikte artış gözlenmektedir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17. 15 dk (a), 13dk (b), 10 dk (c), 7 dk (d), 5 dk (e), 3dk (f) ve 1 dk (g) ışınlama sürelerinde aşılana filmlerin 1800 cm^{-1} ile 600 cm^{-1} arasındaki FTIR spektrumları (% 20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 cm uzaklık)

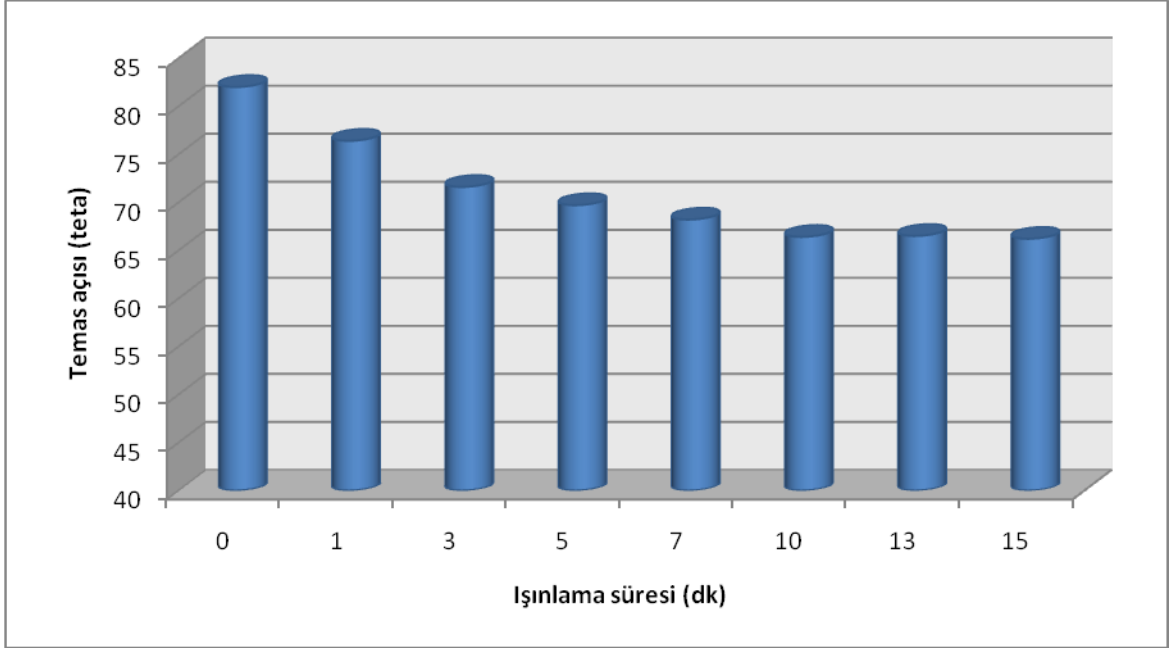
Farklı ışınlama sürelerinde aşılana filmlerin gravimetrik aşılama verimleri, FTIR spektrumlarından hesaplanan C=O/C-H alan oranları ve temas açıları Çizelge 4.5'de verilmiştir. Aşılama verimlerine göre temas açısındaki değişiklikleri incelediğimizde, aşılama öncesi temas açısı 81.8° olan PVC filminin, aşılama ile birlikte temas açısının 66.2° ye kadar düştüğü gözlenmektedir. Aşılamanın gerçekleşmesiyle temas açısında önce hızlı (1. ve 3. dakikada) daha

sonra yavaşlayan bir düşüş gözlemlenmiştir. Aşılama veriminin % 4.0'e ulaştığı 10 dakika ışınlama süresinden sonra ise temas açısının sabit kaldığını söylemek mümkündür (Şekil 4.18). Bu durum ise yüzeyin zamanla NVP ile aşılması, aşılama veriminin % 4.0 e ulaştığı 10. dakikada ise yüzeyin tamamen PVP zincirleri ile kaplanmasından kaynaklanmaktadır. Aşılama veriminin % 5.3 ve 6.0 olduğu 13. ve 15. dakikalarda ise yüzeyde PVP zincir tabakaları oluşmaktadır. Xing ve arkadaşları da polipropilen filmlerine UV ile başlatılan aşı polimerizasyonu ile NVP aşılama veriminin üzerinde yüzeyin tamamen aşı zincirleriyle kaplandığını tespit etmişlerdir (Xing ve ark., 2002).

Çizelge 4.5. Işınlama süresine göre gravimetrik aşılama verimi, FTIR spektrumlarından hesaplanan C=O/C-H alan oranları ve temas açıları

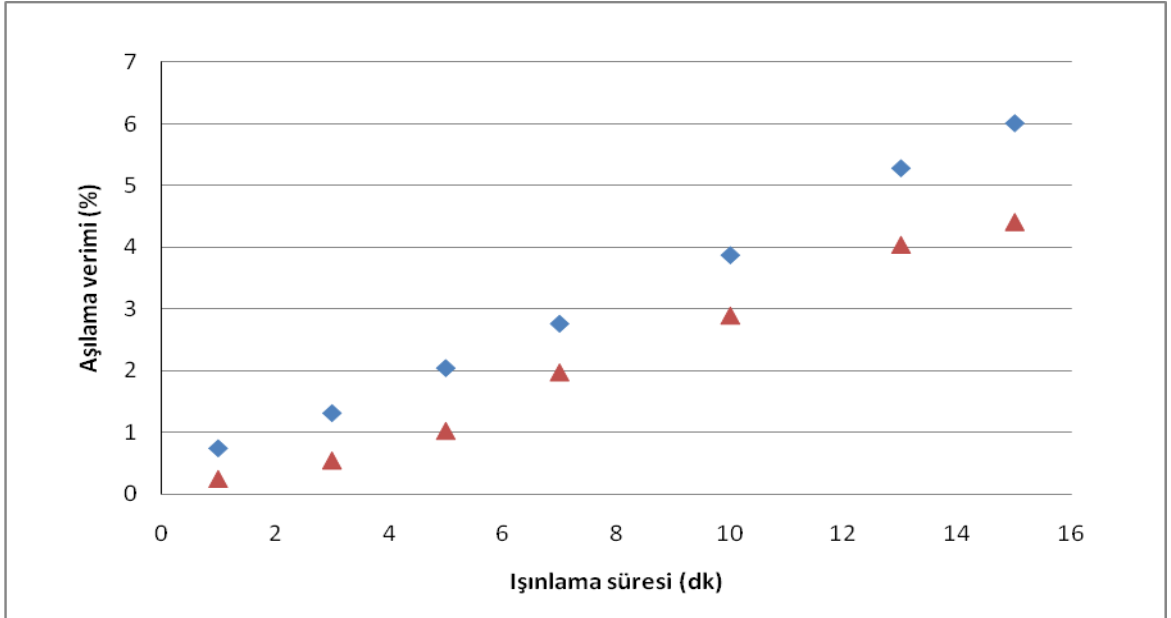
	Işınlama süresi (dk)	Aşılama verimi (%)	C=O/C-H oranları	Temas açısı (θ)
PVC20	-	-	-	81.8 \pm 1.0
PVC13	1	0.7	0.03	76.4 \pm 1.0
PVC14	3	1.3	0.07	71.6 \pm 1.0
PVC15	5	2.0	0.33	69.7 \pm 1.0
PVC16	7	2.8	0.60	68.2 \pm 1.0
PVC17	10	4.0	0.98	66.4 \pm 1.0
PVC18	13	5.3	1.10	66.5 \pm 1.0
PVC19	15	6.0	1.16	66.2 \pm 1.0

Aşılama yüzeyde temas açısının ne kadar düşmesi gerektiğini anlayabilmek amacıyla, PVP film haline getirilerek temas açısı 66.4° olarak ölçülmüştür. % 4.0 aşılama verimi olan 10 dakika ışınlamadan sonra filmin ortalama temas açısı da bu değere çok yakındır. Bu durumda yüzeyin tamamen PVP ile kaplandığını ıspatlamaktadır. 10 dakika ışınlamadan sonra aşılama veriminin artmasıyla yüzeyde aşılama zincir tabakası artacaktır ancak yüzey PVP ile kaplandığı için temas açısında herhangi bir değişikliğe sebep olmayacaktır.



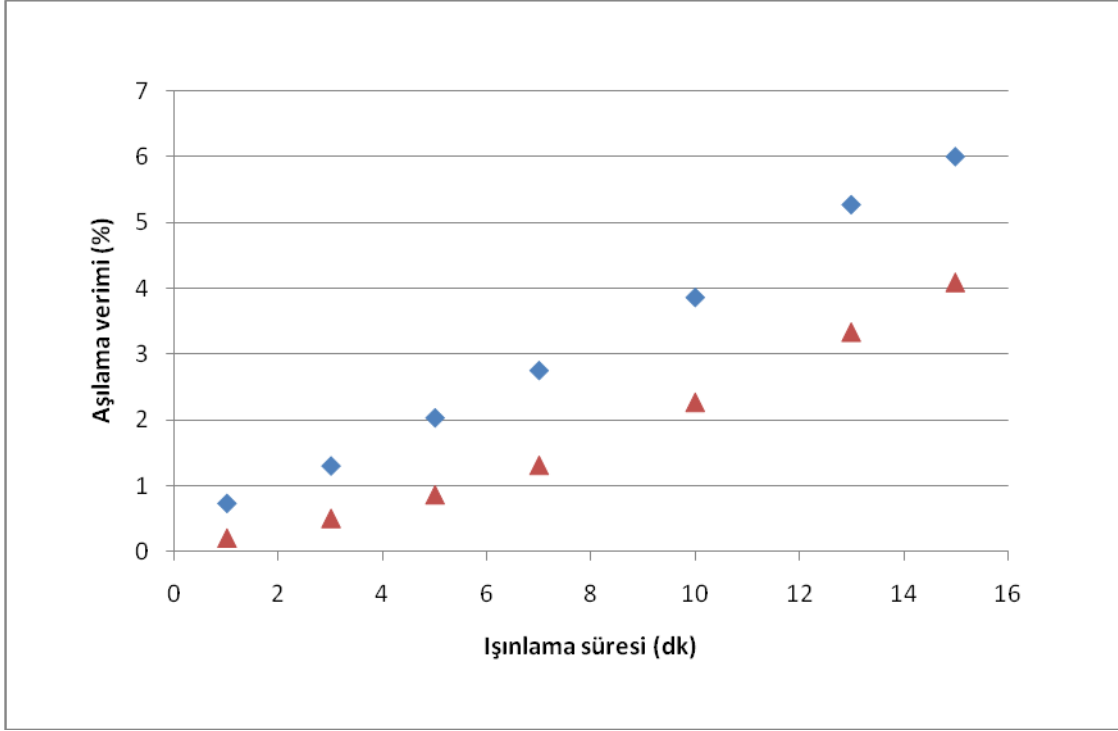
Şekil 4.18. PVC filmi ile 1, 3, 5, 7, 10, 13 ve 15 dakika ışınlanarak aşılama çalışmalarının temas açısı grafiği (% 20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 cm uzaklık)

% 30 monomer derişiminde farklı ışınlama sürelerinde aşılama çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.19'da görüldüğü üzere % 30 monomer derişiminde, % 20 ye paralel ancak daha az aşılama verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.19. % 20 (◆) ve % 30 (▲) Monomer derişimlerinde ışınlama süresine karşı gravimetrik aşılama verimi grafiği (0.04 M benzofenon; 10cm uzaklık)

% 20 monomer derişimi için 0.04 M benzofenon miktarının yanında, 0.02 M benzofenon varlığında çalışmalar da yapılmıştır. 0.02 M benzofenon derişiminde farklı sürelerde gerçekleştirilen aşılalarda, 0.04 M ile benzer ancak daha az aşılama verimi elde edilmiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. 0.04 M (◆) ve 0.02 (▲) M benzofenon miktarlarında ışınlama süresine karşı gravimetrik aşılama verimi grafiği (%20 NVP; 10 cm uzaklık)

4.4. Yüzey Enerjisi Hesaplamaları

Saf su, etilen glikol ve parafin sıvıları kullanılarak temas açıları ölçülen PVC filmi ile % 1.3 verimle (3 dk ışınlama) ve % 4.0 verimle (10 dk ışınlama) aşıl原因mış filmlerin, Lifshitz-vander Waals/Asit-Baz (LW/AB) teorisi kullanılarak yüzey serbest enerjileri hesaplanmıştır (Çizelge 4.6). Aşıl原因mayla birlikte yüzey enerjisinde artış gözlemlenmektedir ve bu artışta polar ve apolar bileşenlerin katkısı bulunmaktadır. Yüzeyi modifiye etmek için kullanılan NVP monomeri polar grup içermektedir ve yüzey enerjisindeki artışta, LW/AB teorisine göre polar bileşenlerin katkısının daha fazla olması beklenmektedir. Ancak genel olarak yüzey enerjisinde bir artış gözlemlenmiştir.

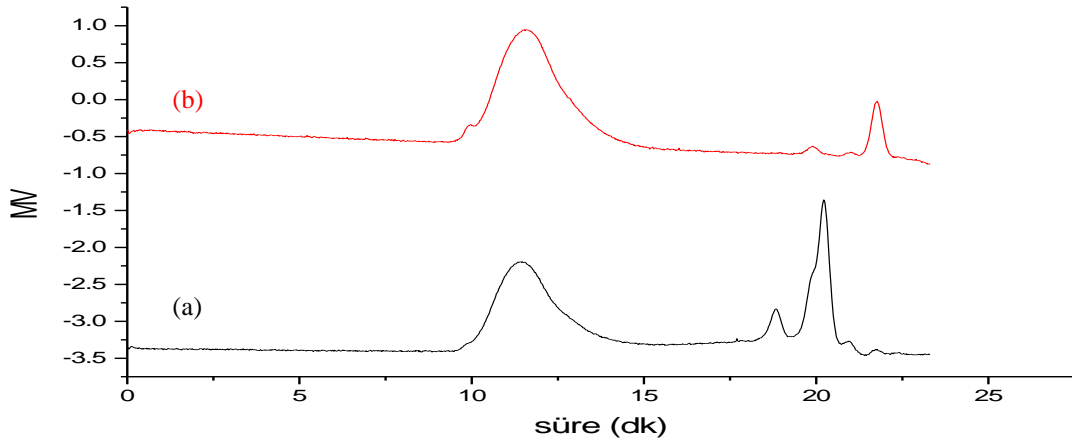
Çizelge 4.6. PVC filmlerinin aşıl原因ma verimlerine göre saf su(θ_W), etilen glikol (θ_{EG}), parafin (θ_P) sıvılarıyla ölçülen temas açıları ve bu açılara bağlı yüzey enerjileri (%20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 cm uzaklık)

Işınlama süresi (dk)	Aşıl原因ma verimi(%)	θ_W	θ_{EG}	θ_P	γ_s^{LW} (mj/m ²)	γ_s^{AB} (mj/m ²)	γ_s^T (mj/m ²)
0		81.8 ± 1.0	70.4 ± 1.0	68.0 ± 1.0	13.7 ± 1.0	7.5 ± 1.0	21.2 ± 1.0
3	1.3	71.6 ± 1.0	67.1 ± 1.0	64.7 ± 1.0	14.7 ± 1.0	7.8 ± 1.0	22.5 ± 1.0
10	4.0	66.4 ± 1.0	65.6 ± 1.0	62.0 ± 1.0	15.6 ± 1.0	8.3 ± 1.0	23.9 ± 1.0

4.5. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) Analizleri

Büyüklükçe ayırma kromatografisi molekül ağırlığı dağılımı hakkında bilgi vermektedir. Tıbbi saflıktaki PVC'den DOA'nın uzaklaştırılması, ışınlama ve aşılama ile birlikte molekül ağırlığı dağılımındaki değişiklikleri gözlemlemek için bu çalışma yapılmıştır. Büyüklükçe ayırma kromatografisi ile tıbbi saflıktaki PVC'nin, tıbbi saflıktaki PVC'den DOA'nın uzaklaştırılmasıyla çöktürülen PVC'nin, 15 dakika UV ışığına maruz bırakılan PVC filminin ve 15 dakika ışınlanarak % 6.0 oranında aşılama PVC filminin analizleri yapılmıştır.

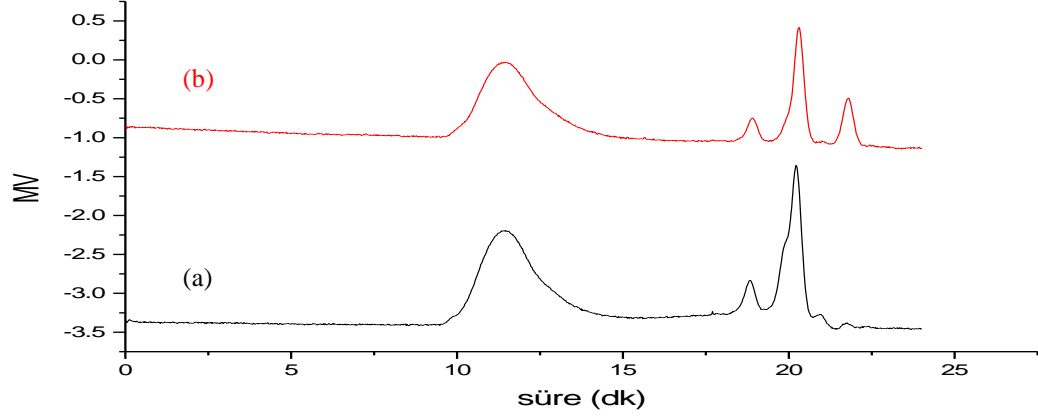
Tıbbi saflıktaki PVC filminin kromatogramında (Şekil 4.21.a), 10-15 dakika alıkonma sürelerinde gözlemlenen geniş pik, PVC'ye ait molekül ağırlığı dağılımını vermektedir. Daha sonra gözlemlenen piklerin ise DOA'dan kaynaklandığı, tıbbi saflıktaki PVC'nin çöktürülmesiyle elde edilen toz PVC ye ait molekül ağırlığı dağılımı kromatogramından anlaşılmaktadır. Çünkü çöktürülen PVC de, DOA'ya ait piklerin hemen hemen kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.21.b).



Şekil 4.21. Tıbbi saflıktaki PVC'nin (a) ve çöktürülerek elde edilen PVC'nin (b) büyüklükçe ayırma kromatogramları

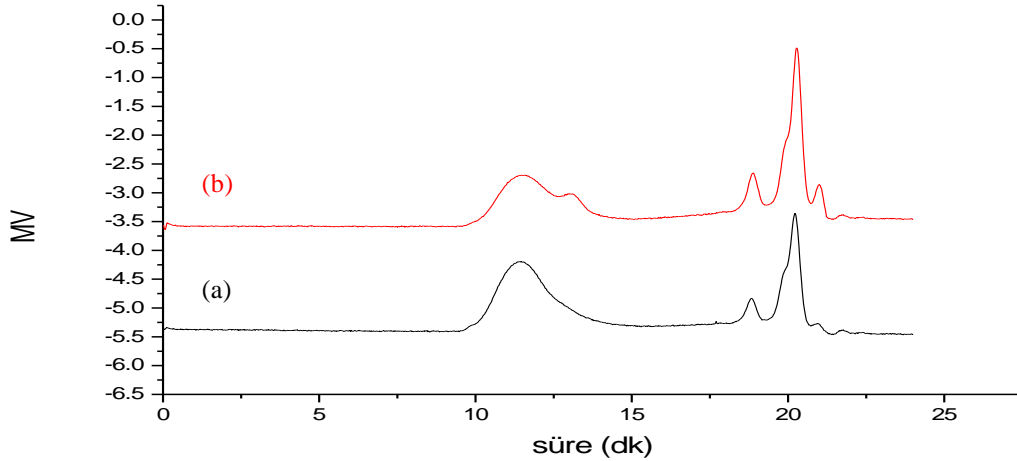
Şekil 4.2 deki UV-Görünür bölge spektrumlarında 5, 10 ve 15 dakika ışınlamanın PVC filminde herhangi bir bozunmaya sebep olmadığını gözlemlemiştik. UV-görünür bölge spektrumu sonuçlarını desteklemek amacıyla sadece 15 dakika ışınlanmış PVC filminin büyüklükçe ayırma kromatografisini (Şekil 4.22.a), hiç

ışınlanmamış PVC filminin kromatografisi (Şekil 4.22.b) ile karşılaştırdığımızda alıkonma sürelerinde fark gözlemlenmemiştir, pikler aynı yerlerde çıkmıştır. Bu sonuç 15 dakika ışınlamanın PVC filminin yapısını bozmadığını ve molekül ağırlığında herhangi bir değişikliğe sebep olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.22. Tıbbi saflıktaki PVC filminin (a) ve 15 dakika ışınlanmış PVC filminin (b) büyüklükçe ayırma kromatogramları

Maksimum ışınlama süresi olan 15 dakikada aşılana ve aşılama verimi % 6.0 olan PVC filminin büyüklükçe ayırma kromatogramında ise PVC'nin alıkonma süresi aralığındaki pikte bir omuz oluştuğu gözlemlenmektedir (Şekil 4.23.b). Oluşan omuz aşılama PVP'nin molekül ağırlığı dağılımına karşılık gelmektedir.



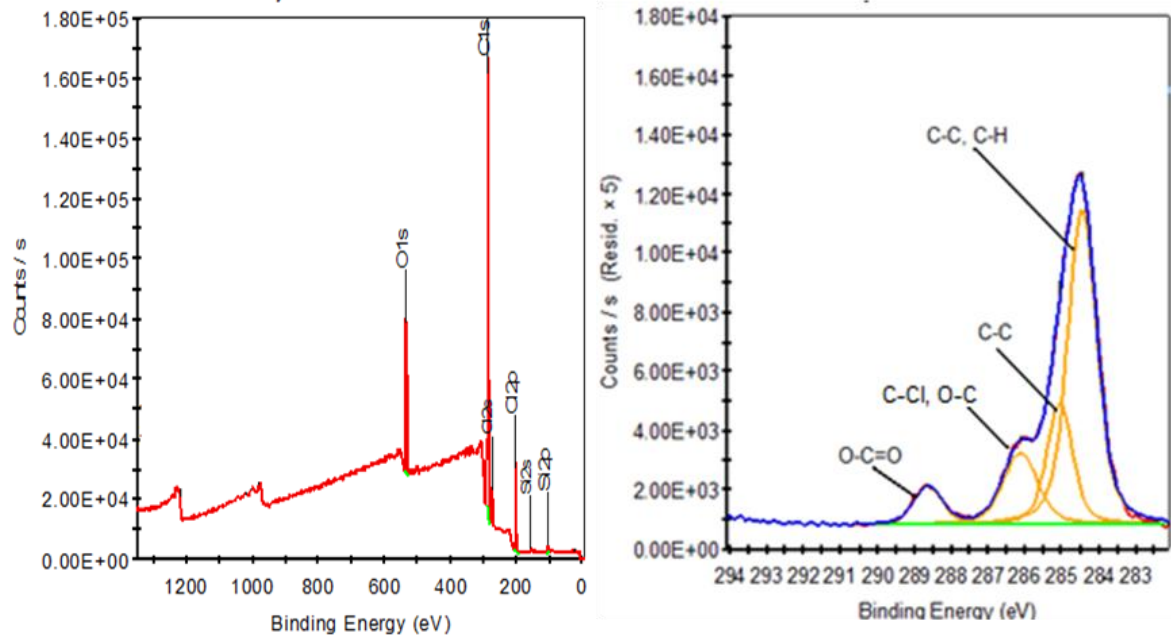
Şekil 4.23. Tıbbi saflıktaki PVC'nin (a) ve % 6.0 oranında aşılama PVC filminin (b) büyüklükçe ayırma kromatogramları

4.6. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizleri

Bütün parametreler değerlendirildikten sonra aşılama için optimum değerlere karar verilmiştir. Bu doğrultuda % 20 NVP derişiminde, 0.04 M benzofenon varlığında 5, 10 ve 15 dakika ışınlamalarla, 10 cm uzaklıktan gerçekleştirilen ve aşılama verimleri sırasıyla % 2.0, 4.0 ve 6.0 olarak hesaplanan filmlerin ve hiç aşılammış PVC filminin FTIR spektrumu ve gravimetrik aşılama verimi analizlerine ek olarak XPS analizleri yapılmıştır.

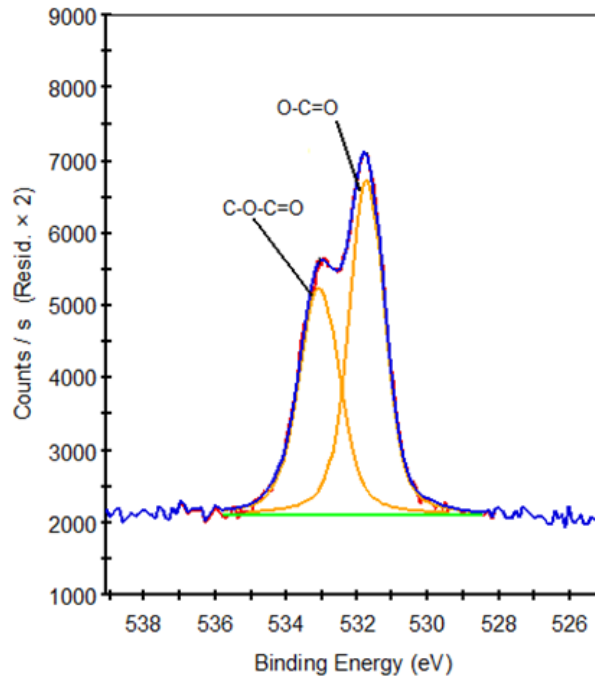
4.6.1. Tıbbi Saflıktaki PVC Filminin XPS Analizleri

Şekil 4.24'de aşılammış PVC filmine ait XPS spektrumları yer almaktadır. Survey analizleri incelendiğinde tıbbi saflıktaki PVC'de bulunan elementlerin bağlanma enerjilerine ait pikler görölmektedir (Şekil 4.24.a). Elementlerin atomik yüzde oranları ise % 79.15 C, % 12.17 O, % 6.97 Cl ve % 1.72 Si olarak tespit edilmiştir. Normalde PVC zincir yapısında oksijen bulunmamaktadır ancak kullanılan PVC tıbbi saflıktaki olup, % 36 oranında plastikleştirici (DOA) içerdiği için, yapıda ciddi miktarda oksijen bulunmaktadır. Yine yapıda bulunan % 36 oranındaki plastikleştiriciden dolayı, Cl atom yüzdesi beklenen miktardan daha azdır. Az miktardaki silikon ise üretim sırasında gelen kirlilik olarak değerlendirilmektedir (Asadinezhad ve ark., 2010). Her elemente ait geniş XPS spektrumları incelediğinde, yapıdaki farklı kimyasal çevreye sahip elementleri ayrıntılı olarak gözlemlenmek mümkündür. Şekil 4.24.b'de karbonlara ait spektrum incelendiğinde hem DOA'nın yapısındaki hem de PVC'nin yapısındaki karbon türleri ayırt edilmektedir. 288.62 eV'da O-C=O , 286.11 eV'da C-O ve C-Cl, 285.05 eV da C-C ve C-H yapılarına ait karbon pikleri gözlenmektedir (Wang ve ark., 2008). 284. 44 eV'da gözlemlenen pikin ise C-C olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.24.c'de ise DOA'ya ait iki farklı oksijenin bağlanma enerjisi pikleri verilmiştir. 533.05 eV'da C-O-C=O, karbon ve karbonile bağlı oksijenin, 531.71 eV'da ise O-C=O, karbonildeki oksijenin piki gözlemlenmektedir.



(a)

(b)

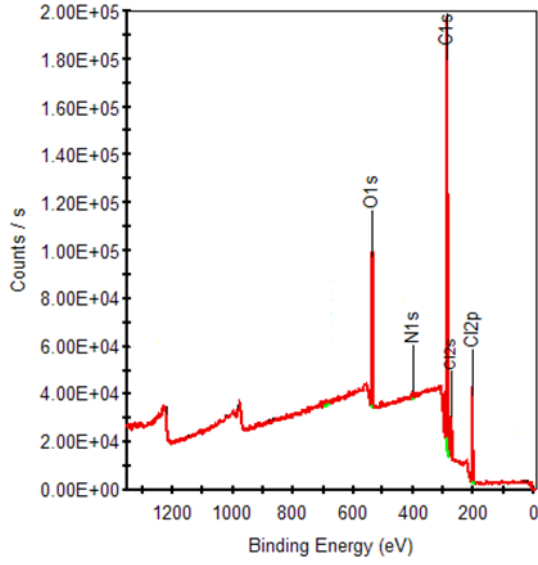


(c)

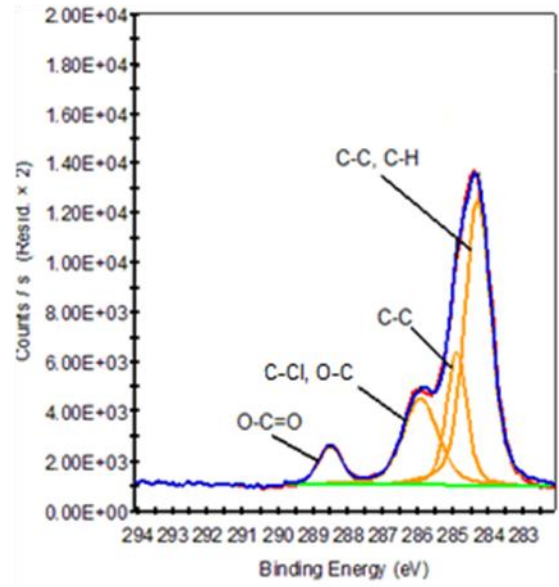
Şekil 4.24. Tıbbi saflıktaki PVC'ye ait survey (a), C1s (b) ve O1s (c) XPS spektrumları

4.6.2. % 2.0 Verimde Aşıl原因an Filmin XPS Analizleri

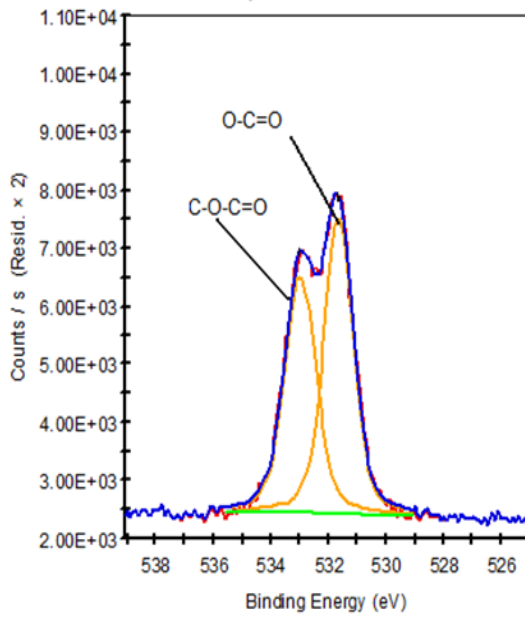
Aşıl原因mayla birlikte yüzeyde yeni fonksiyonel grupların oluşması ve farklı çevrelere sahip atomların gözlenmesi beklenmektedir. Aşıl原因ama için kullanılan NVP monomeri PVC'nin yapısında olmayan azot (N) atomunu içermektedir. Dolayısıyla ilk göze çarpan değişiklik N atomuna ait bağlanma enerjisi pikinin oluşmasıdır. 5 dakika sürede gerçekleştirilip % 2.0 oranında aşıl原因ama verimi elde edilen PVC filminin XPS spektrumları Şekil 4.25'de verilmiştir. Survey spektrumunu incelediğimizde 399.5 eV'da azot atomuna ait küçük bir pik gözlemlenmektedir. Azot atomunun atomik yüzdesi ise % 1.11 olarak tespit edilmiştir. Aşıl原因ama verimi düşük olduğu için çok büyük bir fark gözlemlenememiştir.



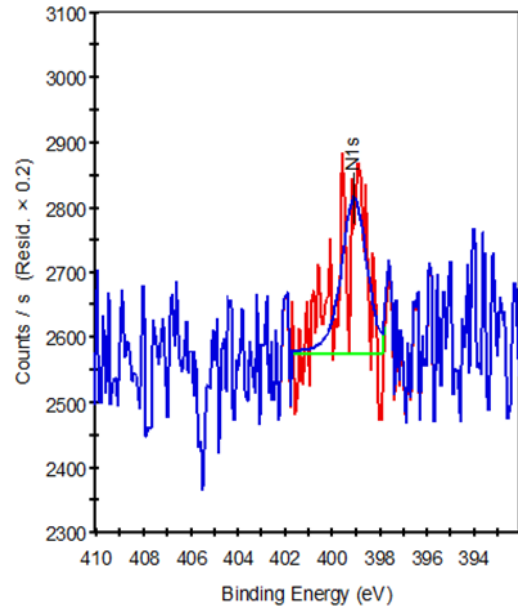
(a)



(b)



(c)

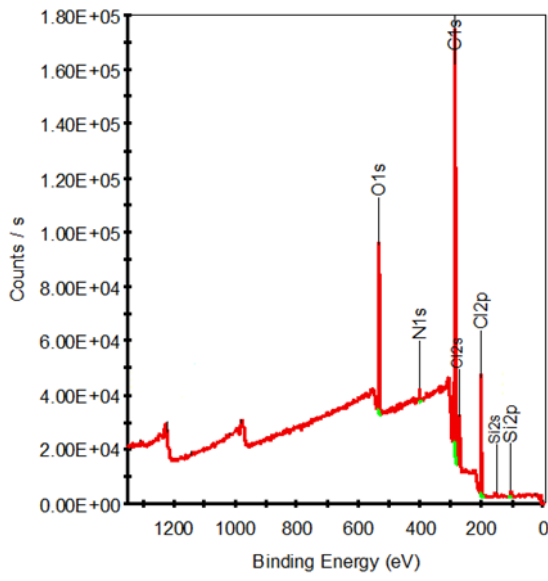


(d)

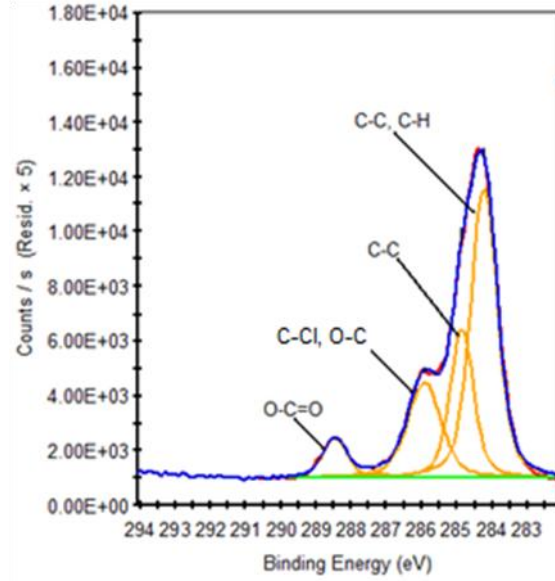
Şekil 4.25. % 2.0 aşılama verimine sahip PVC filminin survey (a), C1s (b), O1s (c) ve N1s (d) XPS spektrumları (%20 NVP; 0.04 M benzofenon; 5 dk ışınlama)

4.6.3. % 4.0 Verimde Aşılana Filmin XPS Analizleri

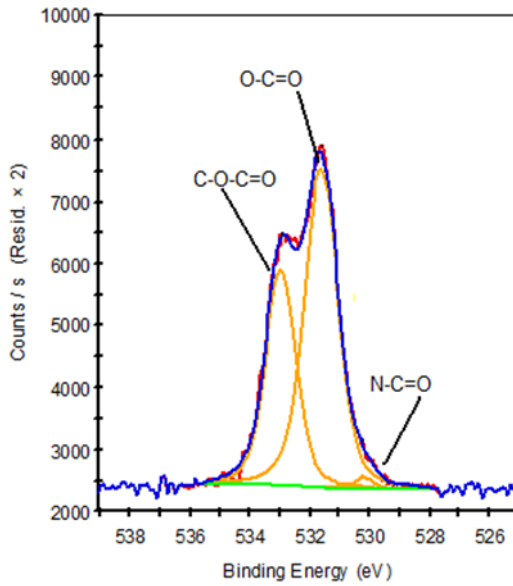
10 dakika ışınlamayla % 4.0 oranında elde edilen aşılama verimine sahip PVC filminin XPS spektrumları Şekil 4.26'da görülmektedir. Burada 399.55 eV'da azota ait pikin şiddetinde artış gözlemlenmektedir. Atomik yüzdesi ise % 1.64 olarak tespit edilmiştir. Şekil 4.26.b'da C1s spektrumunda ise 287.31 eV'da % 0.68 oranında amit grubunun N-C=O yapısındaki karbona ait küçük bir pik oluşmuştur. Ayrıca Şekil 4.26.c deki O1s spektrumunda ise 530.35 eV'da N-C=O daki oksijene ait yeni bir pik gözlemlenmektedir. Bu pike ait oksijenin atomik yüzdesi % 1.2 dir.



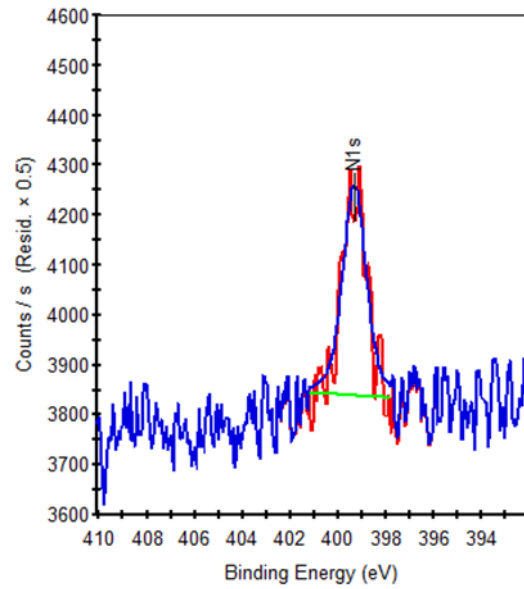
(a)



(b)



(c)

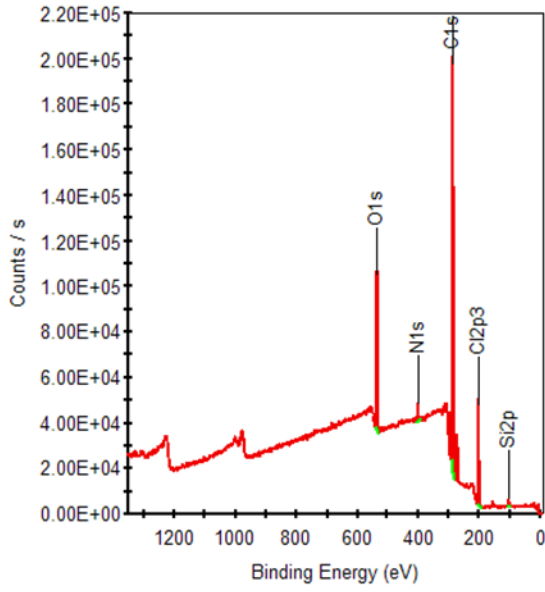


(d)

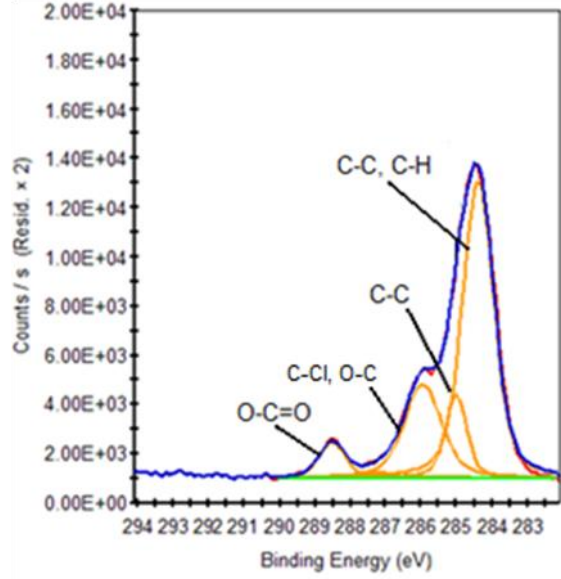
Şekil 4.26. % 4.0 aşılama verimine sahip PVC filminin survey (a), C1s (b), O1s (c) ve N1s (d) XPS spektrumları (% 20 NVP; 0.04 M benzofenon; 10 dk ışınlama)

4.6.4. % 6.0 Verimde Aşıl原因 Filmin XPS Analizleri

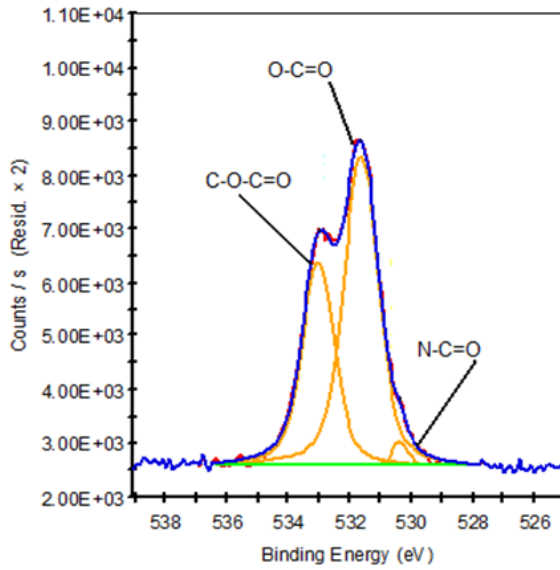
15 dakika ışınlayarak, % 6.0 oranında aşıl原因 verimi elde edilen PVC filminin XPS spektrumları Şekil 4.27'da verilmiştir. 399.55 eV'da azota ait pikin şiddetinde biraz daha artış gözlemlenmektedir ve atomik yüzdesi % 1.88 olarak ölçülmüştür. Bu durum yüzeydeki azot miktarının aşıl原因yla birlikte arttığını göstermektedir. Şekil 4.27.b'de C1s spektrumunda ise 287.31 eV'da N-C=O yapısındaki karbona ait pikin alanında artış ve atomik oranın % 1.2'ye çıktığı tespit edilmiştir. Şekil 4.27.c deki O1s spektrumunda 530.35 eV daki N-C=O ya ait oksijenin bağlanma enerjisi pikinin alanında da artış gözlemlenmiştir. Atomik oranı ise % 1.88 olarak belirlenmiştir. Bu değişiklikler NVP monomerinin yüzeyde aşıl原因ını ispatlamaktadır.



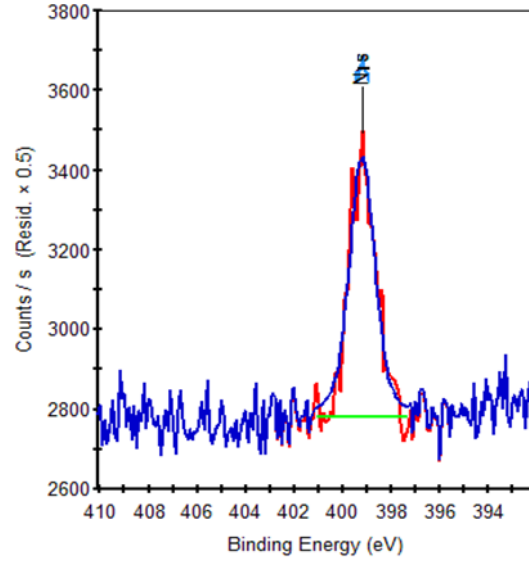
(a)



(b)



(c)

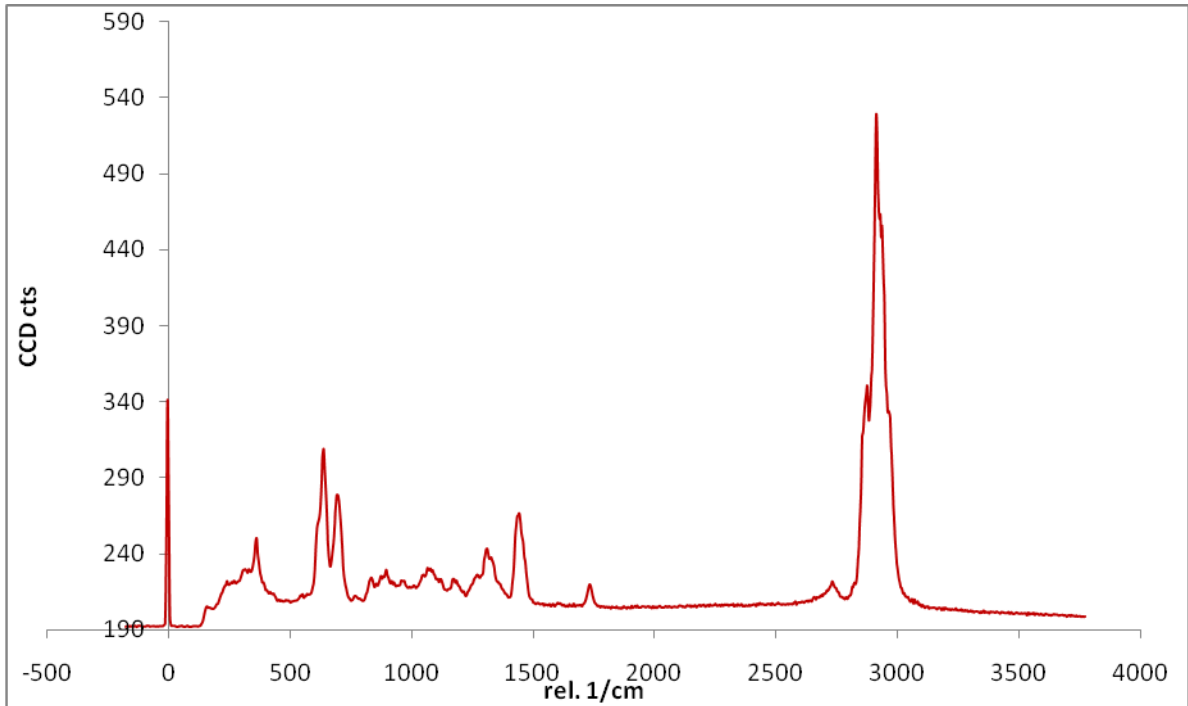


(d)

Şekil 4.27. % 6.0 aşılama verimine sahip PVC filminin survey (a), C1s (b), O1s (c) ve N1s (d) XPS spektrumları (% 20 NVP; 0.04 M benzofenon; 15 dk ışınlama)

4.7. Raman Spektroskopisi Analizleri

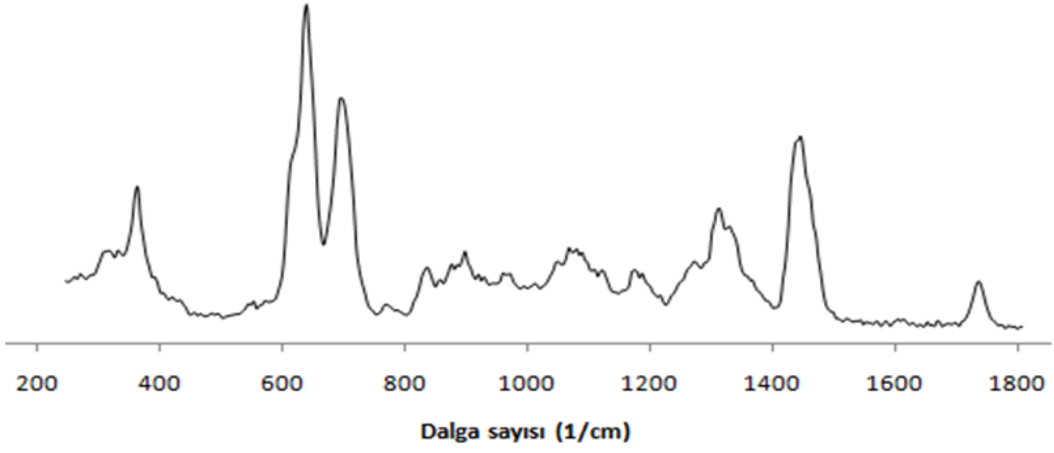
Raman ve FTIR spektroskopileri birbirini destekleyen iki yöntemdir. Raman spektrumunda C-N gerilmesine ait pikler daha belirgin gözlemlenirken, FTIR spektroskopisinde C=O grubuna ait gerilme pikleri daha şiddetli bir şekilde gözlemlenmektedir. C-H ve C-Cl gerilmelerine ait pikler ise her ikisinde de net bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.28'de tıbbi saflıktaki PVC filmine ait Raman spektrumu verilmiştir. Spektrumda 2800-3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında, PVC'ye ait $-\text{CH}_2$ asimetrik ve simetrik gerilme pikleri ve C-H gerilme piki, FTIR spektrumuna göre daha kuvvetli bir şekilde gözlemlenmektedir. 1738 cm^{-1} de ise tıbbi saflıktaki PVC'de bulunan DOA'nın karbonil gerilme piki FTIR spektrumuna göre çok daha zayıf bir şekilde gözlemlenmektedir. 1448 cm^{-1} de DOA ya ait CH_3 asimetrik titreşim piki veya CH_2 açısız deformasyon piki de FTIR spektrumuna göre daha net bir şekilde görülmektedir. 600-700 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki C-Cl gerilmesine ait pikler ise yine belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir.



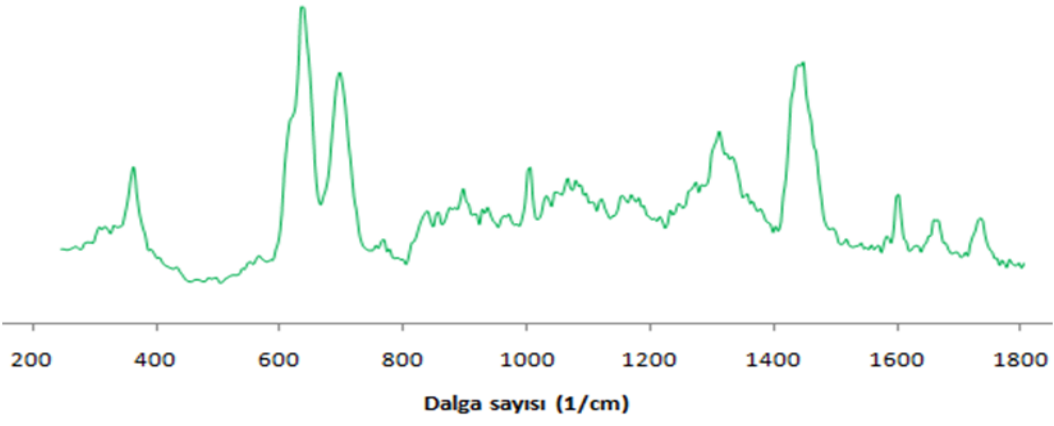
Şekil 4. 28. Tıbbi saflıktaki PVC filminin Raman spektrumu

% 2.0 ve % 4.0 oranında aşılamanın PVC filmlerinin FTIR analizlerindeki sonuçları desteklemek amacıyla Raman Spektroskopisi çalışmaları yapılmıştır. Şekil 4.29.a'daki % 2.0 aşılama verimine sahip PVC filminin Raman spektrumunda 1667cm^{-1} de C=O ve 1603cm^{-1} de C-N gerilmelerinden kaynaklanan amit grubuna ait iki yeni pik oluştuğu gözlemlenmektedir. C=O gerime pikinin şiddeti FTIR spektrumuna göre daha azdır ancak C-N gerilmesine ait pik Raman spektrumunda daha net bir şekilde gözlemlenmektedir. 853cm^{-1} de pirolidon halkasına ait C-C gerilme pikleri oluşmuştur. Bu pikler Raman spektrumunda çok şiddetli olmamakla beraber aşılamanın gerçekleştiğini ispatlamaktadır.

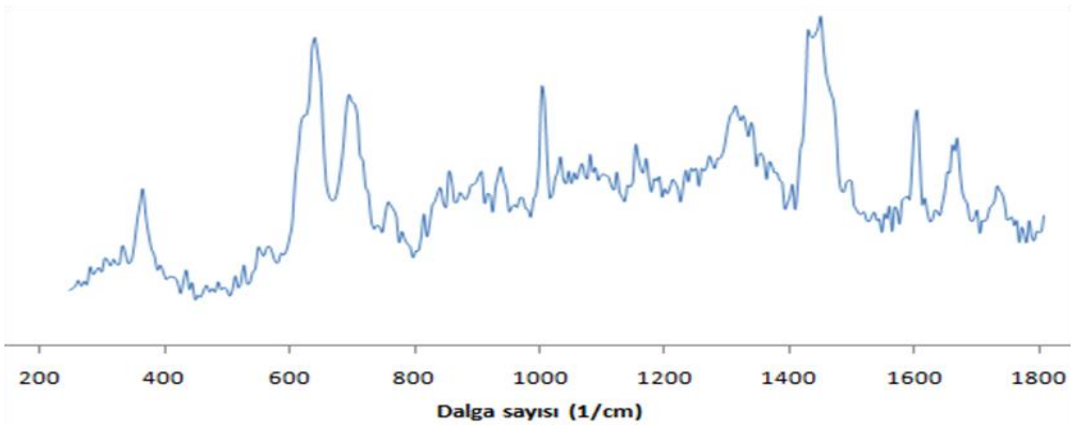
Şekil 4.29.b'de % 4.0 aşılama verimindeki filme ait Raman spektrumu incelendiğinde ise yeni oluşan piklerin şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu da aşılama ile birlikte yüzeyde oluşan yeni grupların miktarının arttığı ve aşılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.29. Tıbbi saflıktaki PVC (a), % 2.0 oranında aşılantı (b) ve % 4.0 oranında aşılantı (c) filmlerin Raman spektrumları

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada tıbbi saflıktaki PVC film yüzeyini hidrofilik ve kaygan bir şekilde modifiye etmek amacıyla N-vinilprolidon monomeri aşılanmıştır. UV ışınlarıyla başlatılan aşı kopolimerizasyonunda foto başlatıcı olarak benzofenon kullanılmıştır. Benzofenon molekülünün 297 nm dalga boyunda kuvvetli absorbanısa sahip olmasından dolayı aşılama için, 280-400 nm dalga boyları arasında ışımaya yapan Osram-Vitalux E27 (300 W) UV lambası tercih edilmiştir.

Tıbbi saflıktaki PVC filmi içerisindeki plastikleştirici (DOA) miktarı, PVC granülleri THF de çözülüp, metanolla çöktürülerek hesaplanmıştır ve % 36 olarak tespit edilmiştir.

Aşılama verimini etkileyen monomer derişimi, benzofenon miktarı, UV lambası ile örnek arasındaki uzaklık ve ışınlama süreleri gravimetrik analizler, FTIR spektroskopisi ve temas açısı ölçümleriyle değerlendirilmiştir. FTIR spektrumlarında PVP'ye ait karakteristik 1660 cm^{-1} deki amit C=O gerilmesi, 1492 , 1463 ve 1426 cm^{-1} deki C-N, CH_2 makası, 1315 , 1288 ve 1273 cm^{-1} deki CH_2 sallama ve C-N gerilmeleri ve 845 cm^{-1} deki pirolidon halkasındaki C-C gerilmelerine ait piklerin oluşması ve şiddetlerindeki değişiklikler takip edilmiştir. En belirgin gözlemlenen 1660 cm^{-1} deki amit C=O gerilme pikinin, C-H gerilmelerinden kaynaklanan pike alan oranı kullanılarak FTIR analizleri yapılmıştır.

Hacimce % 20, % 40, % 60 ve % 80 NVP içeren monomer çözeltileri içerisinde aşılama gerçekteştirilmiştir ve monomer derişiminin artmasıyla gravimetrik aşılama verimlerinde azalma gözlemlenmiştir. % 60 ve % 80 monomer derişimlerinde ise tıbbi saflıktaki PVC içerisindeki DOA'nın ekstrakte olduğu tespit edilmiştir. FTIR spektroskopisinde ise aşılama ile birlikte PVP'ye ait karakteristik piklerin oluştuğu ancak monomer derişiminin artmasıyla orantılı olarak pik şiddetlerinde ve C=O/C-H alan oranlarında azalmalar gözlemlenmiştir. Bunun sebebi ise monomer derişiminin fazla olduğu çözeltilerde homopolimer oluşum oranının daha fazla olmasıdır. Ayrıca % 20 monomer derişiminin yanında, % 10 ve % 30 monomer derişimlerinde de aşılama çalışmaları yapılmıştır

ve % 10 monomer derişiminden % 20 ye artış, % 30 doğru ise azalma gözlemlenmiştir. Sonuç olarak % 20 monomer derişiminde en verimli aşılama gerçekleştirilmiştir.

Benzofenon miktarı 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 ve 0.05 M derişimleri arasında değiştirmiştir ve aşılama üzerindeki etkisi incelenmiştir. Benzofenon miktarı 0.01-0.04 M arasında gravimetrik aşılama verimlerinde ve FTIR spektrumunda PVP'ye ait piklerin şiddetinde artış gözlemlenirken, 0.05 M derişimde azalma gerçekleşmiştir. Ayrıca temas açıları ölçüldüğünde 0.04 M benzofenon varlığında gerçekleştirilen aşılama temas açısı en düşük ve yüzey daha hidrofilik olarak tespit edilmiştir.

UV lambasıyla örnek arasındaki uzaklık 5, 10 ve 15 cm ayarlanarak aşılama deneyleri yapılmıştır. Beklendiği gibi mesafenin artmasıyla aşılama verimi düşmüştür. En fazla aşılama 5 cm uzaklıktan gerçekleşmiştir ancak lamba örneğe çok yakın olduğu için, ısıdan dolayı filmin yapısının bozunmasına sebep olmuştur. Ayrıca temas açısı değerlendirildiğinde de en düşük temas açısı 10 cm uzaklıktan gerçekleştirilen aşılama ölçülmüştür.

Işınlama süreleri 1, 3, 5, 7, 10, 13 ve 15 dakikalık sürelerde değiştirilerek gerçekleştirilen aşılamalarda, ışınlama süresiyle birlikte aşılama verimin arttığı gravimetrik analizler ve FTIR spektrumlarından net bir şekilde gözlemlenmiştir. Temas açısı ölçümlerinde ise 10 dk ışınlamada % 4.0 oranında gerçekleştirilen aşılama kadar temas açısının 81.8°'den 66.4°'ye kadar düştüğü, 10 dakikadan sonra ise bu değere çok yakın değerlerde seyrettiği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak 10 dakika ışınlamanın yüzeyi hidrofilik olarak modifiye etmek için yeterli ve güvenli bir süre olduğuna karar verilmiştir.

Saf su, etilen glikol ve parafin sıvıları kullanılarak, hiç aşılammamış, % 1.3 ve % 4.0 oranında aşılamanın temas açıları ölçülmüştür ve yüzey enerjileri hesaplanmıştır. Aşılama veriminin artmasıyla yüzey enerjisinin de arttığı gözlemlenmiştir. NVP monomeri polar grup (C=O) içerdii için yüzeyi daha hidrofilik yapması ve yüzey enerjisini arttırması beklenmektedir.

Büyükölükçe ayırma kromatografisi analizlerinde tıbbi saflıktaki PVC'den DOA'nın başarılı bir şekilde uzaklaştırılarak, PVC deki DOA miktarının doğru hesaplandığı görölmektedir. Ayrıca 15 dakika ışınlanmanın PVC de bozunmaya sebep olmadığı gözlemlenmiştir. Aşılammış filmde oluşan omuzun PVP'nin moleköl ağırlığı dağılımına ait olduğu ve NVP'un yüzeye aşılандığı doğrulanmıştır.

Belirlenen parametreler doğrultusunda, % 2.0 , % 4.0 ve % 6.0 oranında aşılanan PVC filmlerinin X-Işını fotoelektron spektroskopisi analizlerinde aşılanan PVP'ye ait yeni pikler gözlemlenmiştir. % 4.0 aşılama veriminde 399.5 eV'da azota ait, 530.35 eV'da N-C=O daki oksijene ait bağlanma enerjisi pikleri belirgin bir şekilde görölmektedir. 287.3 eV'da N-C=O daki karbona ait pikin varlığından bahsetmek mümkündür. % 6.0 aşılama veriminde ise bu piklerin alanlarında artış gözlemlenmiştir.

Optimum koşullarda aşılanan ve aşılama verimi % 2.0 ve % 4.0 olan filmlerin Raman Spektroskopisi analizleri yapılarak, FTIR spektrumlarında elde edilen sonuçlar desteklenmiştir. Amit grubuna ait 1667cm^{-1} de C=O ve 1603cm^{-1} de C-N gerilme pikleri ve 853cm^{-1} de pirolidon halkasına ait C-C gerilme piki oluşmuştur. Bu sonuçlar PVP'nin yüzeyde aşılандığını doğrulamaktadır.

Bu çalışmada, kateter üretiminde yaygın olarak kullanılan tıbbi saflıktaki PVC'nin UV ışınlarıyla başlatılan aşı polimerizasyonu yöntemi ile yüzeyini hidrofilik ve kaygan bir şekilde modifiye etmenin mümkün olduğu gösterilmiştir. İleriki çalışmalarda yüzeye aşılanan PVP ile iyot arasında kompleks oluşturularak, tıbbi saflıktaki PVC filmlerine ayrıca antibakteriyel özellik kazandırmak hedeflenmektedir. Bu sayede kateter uygulamalarında kullanmak üzere hidrofilik, kaygan ve antibakteriyel özelliklere sahip PVC filmleri foto aşı polimerizasyonu yöntemi ile üretilebilecektir.

KAYNAKLAR

- Akbari, A., Desclaux, S., Rouch, J.C., Aptel, P., Remigy, J.C., 2006, New UV photografted nanofiltration membranes for the treatment of colored textile dye effluents, *J Membr Sci*, 286, 342–350.
- Allmer, K., Hult, A., Rånby, B., 1988, Surface modification of polymers, I. Vapour phase photographing with acrylic acid, *J Polym Sci*, A26, 2099–2111.
- Alves, P., Coelho, J.F.J., Haack, J., Rota, A., Bruinink, A., Gil, M.H., 2009, Surface modification and characterization of thermoplastic polyurethane, *European Polymer Journal*, 45, 1412–1419
- Asadinezhad, A., Novak, I., Lehocky, M., Sedlarik, V., Vesel, A., Junkar, I., Saha, P., Chodak, I., 2010, An in vitro bacterial adhesion assessment of surface-modified medical-grade PVC, *Colloids and Surfaces B:Biointerfaces*, 77, 246-256.
- Ayhan, F., Ayhan, H., Piskin, E., Tanyolac, A., 2002, Optimization of urease immobilization onto non-porous HEMA incorporated poly(EGDMA) microbeads and estimation of kinetic parameters, *Bioresour Technol*, 81, 131–140.
- Black, J., 1992, *Biological Performance of Materials*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York.
- Bruck, S.D., 1980, *Properties of Biomaterials in the Physiological Environment*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Brynda, E., Houska, M., Jirouskova, M., Dyr, J.E., 2000, Albumin and heparin multilayer coatings for blood-contacting medical devices, *J. Biomed. Mater. Res.*, 51, 249-257.
- Burke, A., Hasirci, N., 2004, 'Polyurethanes in Biomedical Applications', in *Biomaterials: From Molecules to Engineered Tissues*, Hasirci, N. and Hasirci, V. eds., Kluwer Academic/Plenum, New York, 83-94.

- Cantin, S., Bouteau, M., Benhabib, F., Perrot, F., 2005, Surface free energy evaluation of well-ordered Langmuir–Blodgett surfaces, Comparison of different approaches, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 276, 107-115.
- Cen, L., Neoh, K.G., Kang, E.T., 2003, Surface functionalization of polypyrrole film with glucose oxidase and viologen, *Biosens Bioelectron*, 18, 363–374.
- Chambers, L.D., Stokes, K.R., Walsh F.C., Wood, R.J.K., 2006, Modern approaches to marine antifouling coatings, *Surf Coat Technol*, 201, 3642–3652.
- Chen, J.P., Chiu, S.H., 2000, A poly(N-isopropylacrylamide-co-Nacryloxysuccinimide- co-2-hydroxyethyl methacrylate) composite hydrogel membrane for urease immobilization to enhance urea hydrolysis rate by temperature swing, *Enzyme Microb Technol*, 26, 359–367.
- Chibowski E., 2003, Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis, *Adv Colloid Interf Sci*, 103, 149–172.
- Cho, J.D., Kim, S.G., Hong, J.W., 2006, Surface Modification of Polypropylene Sheets by UV-Radiation Grafting Polymerization, *J Appl Polym Sci* 99, 1446–1461.
- Chvedov, D., Arnold, A., 2004, Effect of surface topography of a rolled sheet on contact angle, *Ind Eng Chem Res*, 43, 1451–1459.
- Combe, E.C., Owen, B.A., Hodges, J.S., 2004, A protocol for determining the surface free energy of dental materials, *Dental Materials*, 20, 262–268.
- Correia, N.T., Ramos, J.J.M., Saramago, B.J.V., Calado, J.C.G., 1997, Estimation of the surface tension of a solid application to a liquid crystalline polymer, *J Colloid Interf Sci*, 189, 361–369.
- Courtney, J.M., Lamba, N.M.K., Sundaram, S., Forbes, C.D., 1994, Biomaterials for blood-contacting applications, *Biomaterials*, 57, 37–44.

- Decker, C., Morel, F., Jonsson, S., Clark, S.C., Hoyle, C.E., 1997, UV radiation curing photoinitiator-free formulations, In Proceedings of the RadTech Europe, p. 169.
- Decker, C., Zahouily, K., 1998, Light-stabilization of polymeric materials by grafted UV-cured coatings, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 36, 2571–2580.
- Deng, J., Wang, L., Liu, L., Yang, W., 2009, Developments and new applications of UV-induced surface graft polymerizations, *Progress in Polymer Science*, 34, 156–193.
- Deng, J.P., Sun, Y.F., Du, J.M., Yang, W.T., 2000, Photo-grafting and cross-linking reaction of LDPE acrylate polymerization systems, *J Beijing Univ Chem Technol*, 27, 37–39.
- Deng, J.P., Yang, W.T., 2001a, Self-initiating performance of maleic anhydride on surface photografting polymerization. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 39, 3246–3249.
- Deng, J.P., Yang, W.T., 2001b, Surface photografting polymerization of vinyl acetate (VAc), maleic anhydride (MAH), and their charge transfer complex (CTC), *J Appl Polym Sci*, 80, 1426–1433.
- Deng, J.P., Yang, W.T., 2003, Surface photografting polymerization of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge-transfer complex. IV. Maleic anhydride, *J Appl Polym Sci*, 87, 2318–2325.
- Deng, J.P., Yang, W.T., 2005a, Surface photografting polymerization of vinyl acetate, maleic anhydride, and their charge-transfer complex. V. Charge-transfer complex, *J Appl Polym Sci*, 95, 903–909.
- Deng, J.P., Yang, W.T., 2005b, Grafting copolymerization of styrene and maleic anhydride binary monomer systems induced by UV irradiation, *Eur Polym J*, 41, 2685–2692.

- Deng, J.P., Yang, W.T., Rånby, B., 2000, Surface photografting polymerization of vinyl acetate (VAc), maleic anhydride (MAH), and their charge transfer complex, *J Appl Polym Sci*, 77, 1513–1521.
- Deng, J.P., Yang, W.T., Rånby, B., 2002, Surface photografting polymerization of styrene on LDPE film, *J Macromol Sci-Pure Appl Chem*, 39, 771–786.
- Edge, S., Walker, S., Feast, W.J., Pacynko, W.F., 1993, Surface modification of polyethylene by photochemical grafting with 2-hydroxyethylmethacrylate, *J Appl Polym Sci*, 47, 1075–1082.
- Ei Kholdi, O., Lecamp, L., Lebaudy, P., Bunel, C., Alexandre, S., 2004, Modification of adhesive properties of a polyethylene film by photografting, *J Appl Polym Sci*, 92, 2803–2811.
- FDA (Food and Drug administration), Safety Assessment of Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) Released from PVC Medical Devices, U.S.
- Garnett, J.L., Ng, L.T., Viengkhou, V., 1998, Role of CT complexes in grafting and curing reactions initiated by UV and ionizing radiation, Application of these processes including banknote production. In *Proceedings of the RadTech*, p. 627.
- Haruvy Y., Rajbenbach L.A., 1982, Grafting of acrylamide to Nylon-6 by the electron-beam preirradiation technique. II. Kinetic aspects and film permeability, *J Appl Polym Sci*, 27, 2711–2723.
- Hazziza-Laskar, J., Helary, G., Sauvet, G., 1995, Biocidal polymers active by contact. IV. Polyurethanes based on polysiloxanes with pendant primary alcohols and quaternary ammonium groups, *J Appl Polym Sci*, 58, 77–84.
- Hench, L. L. and Ethridge, E. C., 1982, *Biomaterials An Interfacial Approach*, Academic Press, New York.
- Hipler, U.C., Elsner, P., Fluhr, J.W., 2006, Antifungal and antibacterial properties of a silver-loaded cellulosic fiber. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater*, 77B, 156–163.

Interfacial Chemistry, 2002, Operating manual DataPhysics OCA.

Ishigaki, I., Sugo, T., Senoo, K., 1982, Graft polymerization of acrylic acid onto polyethylene film by preirradiation method. I. Effects of preirradiation dose, monomer concentration, reaction temperature, and film thickness, *J Appl Polym Sci*, 27, 1033–1041.

Janorkar, A.V., Proulx, S.E., Metters, A.T., Hirt, D.E., 2006, Surface-confined photopolymerization of single- and mixed-monomer systems to tailor the wettability of poly(l-lactide) film, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 44, 6534–6543.

Jayakumar, R., Nwe, N., Tokura, S., Tamura, H., 2007, Sulfated chitin and chitosan as novel biomaterials, *Int J Biol Macromol*, 40, 175–181.

Jonsson, S., Hultgren, J., Sundell, P.E., Shimose, M., Owens, J., Vaughan, K., et al. 1995, Photopolymerization initiated by N-substituted maleimides and electron donor olefin combinations, In *Proceedings of the RadTech Asia*, p. 283.

Kaji K., 1983, Grafting of polyacrylic acid onto PE filament and its distribution, *J Appl Polym Sci*, 28, 3767–3777.

Kang, E.T., Neoh, K.G., Shi, J.L., Tan, K.L., Liaw, D.J., 1999, Surface modification of polymers for adhesion enhancement, *Polym Adv Technol*, 10, 20–29.

Kang, E.T., Shi, J.L., Neoh, K.G., Tang, K.L., Liaw, D.J., 1998, Surface modification of polytetrafluoroethylene films via graft copolymerization for autoadhesion, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 36, 3107–3114.

Kang, J.S., Lee, S.J., Huh, H., Shim, J.K., Lee, Y.M., 2003, Preparation of chlorinated poly(vinyl chloride)-g-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) membranes and their water permeation properties, *J Appl Polym Sci*, 883, 188–195.

Kang, J.S., Shim, J.K., Huh, H., Lee, Y.M., 2001, *Langmuir*, 17, 4352.

- Kayirhan, N., Denizli, A., Hasirci, N., 2001, Adsorption of blood proteins on glow discharge modified polyurethane membranes, *J Appl Polym Sci*, 81, 1322-1332.
- Keskin S., Jockusch S., Turro N.J. ve Arsu N., 2008, 2-Mercaptothioxanthone as sensitizer and coinitiator for acylphosphine oxide photoinitiators for free radical polymerization, *macromolecules*, 41, 4632-4634.
- Kim, J.H., Ha, S.Y., Nam, S.Y., Rhim, J.W., Baek, K.H., Lee, Y.M., 2001, Selective permeation of CO₂ through pore-filled polyacrylonitrile membrane with poly(ethylene glycol), *J Membr Sci*, 186, 97–107.
- Kubota, H., Shiobara, N., 1998, Photografting of N-isopropylacrylamide on cellulose and temperature-responsive character of the resulting grafted cellulose, *React Funct Polym*, 37, 219–224.
- Lawson, M., Bowman, C.N., 2007, Vancomycin derivative photopolymerized to titanium kills *S. Epidermidis*, *Clin Orthop Relat Res*, 461, 96–105.
- Lee, J.H., Khang, G., Lee, J.W., Lee, H.B., 1998, Interaction of different types of cells on polymer surfaces with wettability gradient, *J Colloid Interface Sci* 205, 323–330.
- Lee, J.H., Lee, S.J., Khang, G., Lee, H.B., 1999, Interaction of fibroblasts on polycarbonate membrane surfaces with different micropore sizes and hydrophilicity, *J Biomater Sci Polym*, 10, 283–294.
- Lei, J., Gao, J., Jiang, L., 2006, Structure and adhesion properties of linear low-density polyethylene powders grafted with acrylic acid via ultraviolet light. *J Appl Polym Sci*, 100, 2549–2553.
- Li, B., Chen, W., Liu, X., Wang, X., Zhou, Q., 2002, Preparation of temperaturesensitive polymer films by surface photografting techniques. *Polym Adv Technol*, 13, 239–241.

- Liang, L., Rieke, P.C., Fryxell, G.E., Liu, J., Engehard, M.H., Alford, K.L., 2000, Temperature-sensitive surfaces prepared by UV photografting reaction of photosensitizer and N-isopropylacrylamide, *J Phys Chem B*, 104, 11667–11673.
- Liska R., 2004, Photoinitiators with functional groups. VI. chemically bound sensitizers, *J of Poly Sci Part A Polym Chem*, 42, 2285-2301.
- Ma, H., Davis, R.H., Bowman, C.N., 2000, A Novel sequential photoinduced living graft polymerization, *Macromolecules*, 33, 331–335.
- Ma, H., Davis, R.H., Bowman, C.N., 2001, Principal factors affecting sequential photoinduced graft polymerization, *Polymer*, 42, 8333–8338.
- Ma, Z., Gao, C., Yuan, J., Ji, J., Gong, Y., Shen, J., 2002, Surface modification of poly-L-lactide by photografting of hydrophilic polymers towards improving its hydrophilicity, *J Appl Polym Sci*, 85, 2163–2171.
- Ng, L.T., Nguyen, D., Adeloju, S.B., 2005, Photoinitiator-free UV grafting of styrene a weak donor, with various electron-poor vinyl monomers to polypropylene film, *Polym Int*, 54, 202–208.
- Noeske, M., Degenhardt, J., Strudthoff, S., Lommatzsch, U., 2004, Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure surface modification and the relevance for adhesion, *Int J Adhes Adhes*, 24, 171–177.
- Nonaka, T., Noda, E., Kurihara, S., 2000, Graft copolymerization of vinyl monomers bearing positive charges or episulfide groups onto loofah fibers and their antibacterial activity, *J Appl Polym Sci*, 77, 1077–1086.
- Oehr, C., 2003, Plasma Surface Modification of Polymers for Biomedical Use, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 208, 40–47.
- Okamoto, J., Sugo, T., Katakai, A., 1985, Amidoxime-group-containing adsorbents for metal ions synthesized by radiation-induced grafting, *J Appl Polym Sci*, 30, 2967–2977

- Oster, G., Shibata, O., 1957, Graft copolymer of polyacrylamide and natural rubber produced by means of ultraviolet light, *J Polym Sci*, 26, 233–234.
- Özcan, C., 2006, Surface free energy evaluation, plasma surface modification and biocompatibility studies of PMMA films, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 83s.
- Pan, B., Viswanathan, K., Hoyle, C.E., Moore, R.B., 2004, Photoinitiated grafting of maleic anhydride onto polypropylene, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 42, 1953–1962.
- Pan, B., Viswanathan, K., Hoyle, C.E., Moore, R.B., 2004, Photoinitiated grafting of maleic anhydride onto polypropylene, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 42, 1953–1962.
- Park, J.B., Bronzino, J.D., 2003, *Biomaterials: Principles and applications*, CRC pres, New York, 249 p.
- Perinçek, S., 2006, Ozon, UV, Ultrason Teknolojileri ve Kombinasyonlarının Ön Terbiye İşlemlerinde Uygulanabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, 89s.
- Qin, C., Xiao, Q., Li, H., Fang, M., Liu, Y., Chen, X., et al., 2004, Calorimetric studies of the action of chitosan-N-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride on the growth of microorganisms, *Int J Biol Macromol*, 34, 121–126.
- Rahimpour, A., 2011, UV photo-grafting of hydrophilic monomers onto the surface of nano-porous PES membranes for improving surface properties, *Desalination*, 265, 93–101.
- Ranby, B., Rabek, J.F., 1975, *Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers*, John Wiley & Sons, p-15.
- Rånby, B., 1998, Photoinitiated modification of polymers photocrosslinking, surface photografting, and photolamination, *Mater Res Innov*, 2, 64–71.

- Rånby, B., 1999, Surface modification and lamination of polymers by photografting, *Int J Adh Adhes*, 19, 337–343.
- Rånby, B., Yang, W.T., Tretinnikov, O.N., Tokarev, V., Xu, Y.H., 2001, Lamination of polymer films by bulk surface photografting process and properties, *Chin J Polym Sci*, 19, 123–127.
- Ratner, B.D., 1993, The blood compatibility catastrophe, *J Biomed Mater Res*, 27, 283–287.
- Riquet, A.M., Rohman, G., Guinault, A., Demilly, M., 2009, Surface modification of polypropylene by radiation grafting of hydrophilic monomers physicochemical properties, *Surface engineering*, [Quick Edit]
- Roach, P., Eglin, D., Rohde, K., Perry, C. C. J., 2007, *Mater Sci Mater Med*, 18, 1263.
- Robin, J., 2004, The use of ozon in the synthesis of new polymers and the modification of polymers, *Adv Polym Sci*, 167, 35-79.
- Sarkar, N., Bhattacharjee, S., Sivaram, S., 1997, Surface functionalization of poly(ethylene) with succinic anhydride preparation, modification, and characterization, *Langmuir*, 13, 4142–4149.
- Sebra, R.P., Kasko, A.M., Anseth, K.S., Nowman, C.N., 2006, Synthesis and photografting of highly pH-responsive polymer chains, *Sens Actuators B*, 119, 127–134.
- Shanmugasundaram, N., Sundaraseelan, J., Uma, S., Selvaraj, D., Babu, M., 2006, Design and delivery of silver sulfadiazine from alginate microspheres-impregnated collagen scaffold, *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 77B, 378–388.
- Shanmugasundaram, N., Sundaraseelan, J., Uma, S., Selvaraj, D., Babu, M., 2006, Design and delivery of silver sulfadiazine from alginate microspheres-impregnated collagen scaffold, *J Biomed Mater Res, Part B Appl Biomater*, 77B, 378–388.

- Sharma, C. P. B., 1994, *Mater Sci*, 17, 1317.
- Shi, Z., Neoh, K.G., Kang, E.T., 2005, Antibacterial activity of polymeric substrate with surface grafted viologen moieties, *Biomaterials*, 26, 501–508.
- Shim, J.K., Na, H.S., Lee, Y.M., Huh, H., Nyo, Y.C., 2001, *J Membr Sci*, 190, 215.
- Shkolnik, S., Behar, D., 1982, Radiation-induced grafting of sulfonates on polyethylene, *J Appl Polym Sci*, 27, 2189–2196.
- Sidouni, F.Z., Nurdin, N., Chabreck, P., Lohmann, D., Vogt, J., Xanthopoulos, N., Mathieu, H.J., Francois, P., Vaudaux, P., Descouts, P., 2001, Surface properties of a specifically modified high-grade medical polyurethane, *Surface Science*, 491, 355-369.
- Susanto, H., Balakrishnan, M., Ulbricht, M., 2007, Via surface functionalization by photograft copolymerization to low-fouling polyethersulfone-based ultrafiltration membranes, *J Membr Sci*, 288, 157–167.
- Teasdale, P.R., Wallace, G.G., 1995, In situ characterization of conducting polymers by measuring dynamic contact angles with Wilhelmy's plate technique, *Reactive Polym*, 24, 157–164.
- Tiller, J.C., Lee, S.B., Lewis, K., Klibanov, A.M., 2002, Polymer surfaces derivatized with poly(vinyl-N-hexylpyridinium) kill airborne and waterborn bacteria, *Biotechnol Bioeng*, 79, 465–471.
- Tziampazis, E., Kohn, J., Moghe, P.V., 2000, PEG-variant biomaterials as selectively adhesive protein templates model surfaces for controlled cell adhesion and migration, *Biomaterials* 21, 511–520.
- Vadgama, P., 2005, *Annual Reports on the Progress of Chemistry. Royal Soc Chemistry, Cambridge, Vol 101 Section C, Physical Chemistry.*
- Vanwachem, P.B., Hogt, A.H., Beugeling, T., Feijen, J., Bantjes, A., Detmers, J.P., Vanaken, W.G., 1987, Adhesion of cultured human-endothelial cells onto methacrylate polymers with varying surface wettability and charge, *Biomaterials* 8, 323–328.

- Vogler, E.A., 1998, Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces, *Adv Colloid Interface Sci.* 74, 69–117.
- Wang, H., Brown, H.R., 2004a, Aliphatic ketones as photoinitiators for photografting, *Macromol Rapid Commun*, 25, 1257–1262.
- Wang, H., Brown, H.R., 2004b, Self-initiated photopolymerization and photografting of acrylic monomers, *Macromol Rapid Commun*, 25, 1095–1099.
- Wang, H., Brown, H.R., Li, Z., 2007, Aliphatic ketones/water/alcohol as a new photoinitiating system for the photografting of methacrylic acid onto high-density polyethylene, *Polymer*, 48, 939–948.
- Wang, H.L., 2006, Improving the adhesion of polyethylene by UV grafting, *J Adhes* 82, 731–745.
- Wang, H.Y., Kobayashi, T., Fujii, N., 1997, Surface molecular imprinting on photosensitive dithiocarbamoyl polyacrylonitrile membranes using photograft polymerization, *J Chem Tech Biotechnol*, 703, 55–62.
- Wang, Y. X., Robertson, J. L., Spillman, W. B., Claus, R. O., 2004, *Pharm Res*, 21, 1362.
- Williams, D. F., 2008, *Biomaterials*, 29, 2941.
- Williams, D.F., (ed.) 1981, *Fundamental Aspects of Biocompatibility*, Vols. I and II, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Xing, C.M., Deng, J.P., Yang, W.T., 2003, Surface graft polymerization of binary monomers maleic anhydride-n-butyl vinyl ether on the polypropylene film via two-step method, *Polym J*, 35, 613–621.
- Xing, C.M., Deng, J.P., Yang, W.T., 2005, Surface functionalization of polypropylene film via UV-induced photografting of N-vinylpyrrolidone-maleic anhydride binary monomers, *Macromol Chem Phys*, 206, 1106–1113.

- Xing, C.M., Deng, J.P., Yang, W.T., 2005, Synthesis of antibacterial polypropylene film with surface immobilized polyvinylpyrrolidone–iodine complex, *J Appl Polym Sci*, 97, 2026–2031.
- Yang, J-M., Chian, C.P.C., Hsu, K-Y., 1999, Oxygen permeation in SBS-g-DMAEMA copolymer membrane prepared by UV photografting without degassing, *J Membr Sci*, 153, 175–182.
- Yang, M.R., Chen, K.S., Tsai, J.C., Tseng, C.C., Lin, S.F., 2002, The antibacterial activities of hydrophilic-modified nonwoven PET, *Mater Sci Eng C*, 20, 167–173.
- Yang, P., Deng, J.Y., Yang, W.T., 2004, Surface photografting polymerization of methyl methacrylate in N,N-dimethylformamide on low density polyethylene film, *Macromol Chem Phys*, 205, 1096–1102.
- Yang, Q., Hu, M-X., Dai, Z-W., Tian, J., Xu, Z-K., 2006, Fabrication of glycosylated surface on polymer membrane by UV-induced graft polymerization for lectin recognition, *Langmuir*, 22, 9345–9349.
- Yang, Q., Tian, J., Hu, M-X., Xu, Z-K., 2007, Construction of a comb-like glycosylated membrane surface by a combination of UV-induced graft polymerization and surface-initiated ATRP, *Langmuir*, 23, 6684–6690.
- Yang, Q., Xi, Z-K., Hu, M-X., Li, J-J., Wu, J., 2005, Novel sequence for generating glycopolymer tethered on a membrane surface, *Langmuir*, 21, 10717–10723.
- Yang, W.T., Rånby, B., 1996a, Radical living graft polymerization on the surface of polymeric material, *Macromolecules*, 29, 3308–3310.
- Yang, W.T., Rånby, B., 1996b, Bulk surface photografting process and its applications. I. Reactions and kinetics, *J Appl Polym Sci*, 62, 533–543.
- Yang, W.T., Rånby, B., 1997, Bulk surface photografting process and its applications. III. Photolamination of polymer films, *J Appl Polym Sci*, 63, 1723–1732.

- Yang, W.T., Rånby, B., 1999, Photoinitiation performance of some ketones in the LDPE-acrylic acid surface photografting system, *Eur Polym J*, 35, 1557–1568.
- Ying, L., Yin, C., Zhuo, R.X., Leong, K.W., Mao, H.Q., Kang, E.T., et al., 2003, Immobilization of galactose ligands on acrylic acid graft-copolymerized poly(ethylene terephthalate) film and its application to hepatocyte culture. *Biomacromolecules*, 41, 57–65.
- Zhang, J., Kato, K., Uyama, Y., Ikada, Y., 1995, Surface graft polymerization of glycidyl methacrylate onto polyethylene and the adhesion with epoxy resin, *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 33, 2629–2638.
- Zhao, B., Brittain, W.J., 2000, Polymer brushes surface-immobilized macromolecules, *Prog Polym Sci*, 25, 677–710.
- Zhao, L., Irwan, G.S., Kondo, T., Kutota, H., 2000, Acetone-initiated photografting of methacrylic acid on low-density polyethylene film in water solvent, *Eur Polym J*, 36, 1591–1595.
- Zhao, Y., Chen, L., Zhang, H., Zhao G., 2007, Novel fishnet fibers with antiadhesion of seaweeds obtained by UV-irradiation technique, *J Appl Polym Sci*, 103, 1252–1256.
- Zhou, Y., Bai, Y., Wei, J., 2006, Ultraviolet grafting of styrene and maleic anhydride on polyethylene-terephthalate film, *J Appl Polym Sci*, 10, 2285–2288.
- Zhu, Y.B., Gao, C.Y., Guan, J.J., Shen, J.C., 2003, Engineering porous polyurethane scaffolds by photografting polymerization of methacrylic acid for improved endothelial cell compatibility, *J Biomed Mater Res*, 67A, 1367–1373.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yelda ERTAŞ
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Yılı : 1983

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lisans : 2001-2006, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat
Fakültesi, Kimya Bölümü
Yüksek Lisans : 2010-2011, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı
Yabancı Dil : İngilizce