



**T.C.**

**HİTİT ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP KATKILI  
AKRİLAMİD/AKRİLİK ASİT HİBRİT HİDROJELLERİN  
MEKANİK VE TRİBOLOJİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Rabia ÖZDEMİR**

**Çorum - 2023**



**ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP KATKILI AKRİLAMİD/AKRİLİK  
ASİT HİBRİT HİDROJELLERİN MEKANİK VE TRİBOLOJİK  
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**Rabia ÖZDEMİR**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Yüksek Lisans Tezi**

**TEZ DANIŞMANI**

**Doç. Dr. Yusuf KANCA**

**İkinci Danışman: Doç. Dr. Bengi ÖZKAHRAMAN**

**Çorum 2023**

Rabia ÖZDEMİR tarafından hazırlanan “Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Katkılı Akrilamid/Akrilik Asit Hibrit Hidrojellerin Mekanik ve Tribolojik Davranışlarının İncelenmesi” adlı tez çalışması 22/06/2023 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Emel TAMAHKAR IRMAK

.....

Doç. Dr. Yusuf KANCA

.....

Dr. Öğr. Üyesi Ayşenur KELEŞ DAYAUÇ

.....

Hitit Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun .../.../..... tarih ve ..... sayılı kararı ile Rabia ÖZDEMİR'in Makine Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

Prof. Dr. Muhammed Asif YOLDAŞ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü V.

## TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.

Rabia ÖZDEMİR

# ÇOK DUVARLI KARBON NANOTÜP KATKILI AKRİLAMİD/AKRİLİK ASİT HİBRİT HİDROJELLERİN MEKANİK VE TRİBOLOJİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Rabia ÖZDEMİR

ORCID: 0009-0004-9199-9290

HİTİT ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Yüksek Lisans Tezi

Haziran 2023

## ÖZET

Hidrojeller doğal hücre dışı matrisle benzer fiziksel özellikleri nedeniyle kırıldak onarımı uygulamalarında büyük ilgi çekmektedir. Fakat hidrojellerin zayıf mekanik özellikleri kırıldak onarımındaki uygulamalarını büyük ölçüde sınırlamaktadır. Bu tez çalışmasında kırıldak gibi yük taşıyan dokular için kovalent bağlı poliakrilamid/poliakrilik asit (PAAm/PAAc) hidrojele farklı oranlarda (ağ.% 0,5 ve 1) çok katmanlı grafen lamelinden oluşan çok duvarlı karbon nanotüp (CNT) ilave edilerek nanokompozit hidrojel sentezlenmiştir. Geliştirilen hidrojellerin yapısal, morfolojik, şişme ve mekanik davranışları incelenmiştir. Hidrojellerin tribolojik karakterizasyonu ise lineer git-gel hareketi altında, 5 mm strok mesafesinde, 10 mm/s kayma hızında, 0,5-2 N yük altında ve üç farklı ortamda (kuru, fosfat tamponlu salin-PBS ve sığır serumu-BCS) değerlendirilmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) analizi ile PAAm/PAAc hidrojellerin başarılı bir şekilde sentezlendiği ve CNT'nin yapıya katıldığı doğrulanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi ile CNT'nin yapıya homojen bir şekilde dağıtıldığı gözlenmiştir. Hidrofobik karakterdeki CNT miktarının yapıda artması ile şişme miktarının azaldığı tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak, PAAm/PAAc hidrojele CNT ilavesiyle basma modülü değerlerinde artış gözlenmiştir. Sentezlenen hidrojellerin basma modülü (0,094-0,299 MPa) doğal eklem kırıldak ile kıyaslanabilir bulunmuştur. BCS'de yapılan deneylerde elde edilen ortalama sürtünme katsayısı (0,15-0,20) PBS'de yapılan deneylere (0,22-0,26) göre daha düşük bulunmuştur. Bu durum BCS'de bulunan proteinler ile temas yüzeyinde sınır yağlamanın daha etkin olmasına atfedilebilir. BCS'de yapılan deneylerde ağ.% 1 CNT katkılı hidrojinin sürtünme katsayısı katkısız PAAm/PAAc hidrojele kıyasen %25 azalmıştır. Kuru

ortamda ise ortalama sürtünme katsayısı büyük bir artışla 0,55-0,65 seviyelerine yükselmiştir. PAAm/PAAc hidrojele CNT ilavesi ile aşınma hacmi kayda değer lde azalmıştır. Bu durum CNT nano malzemenin yüksek sertlik ve dayanımına atfedilebilir. SEM analizleri hidrojel yüzeylerinde adezyon ve plastik deformasyon aşınma mekanizmalarının baskın olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kavramlar:** PAAm, PAAc, CNT, Triboloji, Basma,

**Bilim Kodu:** 91421



**EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF  
MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE REINFORCED ACRYLAMIDE/ACRYLIC ACID  
HYBRID HYDROGELS**

Rabia ÖZDEMİR

ORCID: 0009-0004-9199-9290

HİTİT UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL

Master of Science Thesis

June 2023

**ABSTRACT**

Hydrogels are of great interest in cartilage repair applications as their physical properties similar to the native extracellular matrix. However, the poor mechanical properties of hydrogels greatly limit their application in cartilage repair. In this thesis, nanocomposite hydrogel was synthesized by adding multi-walled carbon nanotube (CNT) consisting of multilayer graphene lamella at different ratios (0.5 wt% and 1%) to covalently bonded polyacrylamide/polyacrylic acid (PAAm/PAAc) hydrogel for load-bearing applications such as cartilage replacement. The structural, morphological, swelling and mechanical behaviors of the developed hydrogels were investigated. The tribological characterization of the hydrogels was evaluated under linear reciprocating motion, 5 mm stroke length, 10 mm/s sliding speed, 0.5-2 N applied load in three different condition (dry-sliding, phosphate buffered saline-PBS and bovine serum-BCS). Successful synthesis of PAAm/PAAc hydrogels and incorporation of CNT into the structure were confirmed by Fourier transform infrared (FTIR) analysis. By scanning electron microscopy (SEM) analysis, it was observed that the CNT was homogeneously distributed in the structure. It was determined that the amount of swelling decreased with the increase in the amount of hydrophobic CNT in the structure. Accordingly, an increase in the compressive modulus values was observed with the addition of CNT to the PAAm/PAAc hydrogel. The compression modulus of the synthesized hydrogels (0.094-0.299 MPa) was found to be comparable to that of natural articular cartilage. The average friction coefficient (0.15-0.20) obtained in the experiments performed in BCS was found to be lower than the experiments performed in PBS (0.22-0.26). This can be attributed to the more effective boundary lubrication on the contact surface with the proteins present in the BCS. In



experiments performed in BCS, the friction coefficient of the PAAm/PAAc-1CNT hydrogel was reduced by 25% compared to the unreinforced PAAm/PAAc hydrogel. In dry-sliding condition, the average friction coefficient tremendously increased to 0.55-0.65. The wear volume was significantly reduced with the addition of CNT to the PAAm/PAAc hydrogel. This situation can be attributed to the high hardness and strength of the CNT nanomaterial. SEM analyzes show that adhesion and plastic deformation wear mechanisms are dominant on hydrogel surfaces.

**Key Terms:** PAAm, PAAc, CNT, Tribology, Compression

**Science Code:** 91421



## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince değerli bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen ve her zaman destek olan saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Yusuf KANCA'ya en içten teőekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın çeşitli aşamalarında beni değerli fikirleriyle yönlendiren, desteğini hiç çekmeyen ikinci danışmanım Doç. Dr. Bengi ÖZKAHRAMAN'a teőekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca yanımda olan, bana her türlü desteği veren annem Döndü AKDOĞAN'a, babam Ayhan AKDOĞAN'a, teyzem Hatice AKDOĞAN KABAKAŐ'a, anneannem Ayőe AKDOĞAN'a ve büyükbabam Hüseyin AKDOĞAN'a çok teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olan, tezimin zor zamanlarında da desteğini hep hissettiğim, meslektaşım ve aynı zamanda sevgili eşim İsmail ÖZDEMİR'e çok teşekkür ederim.

Rabia ÖZDEMİR

Bu tez çalışmasına, MUH19001.21.015 numaralı “Çift ağ yapılı akrilamid/akrilik asit bazlı hidrojellerin mekanik ve tribolojik davranışlarının incelenmesi” başlıklı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Rabia ÖZDEMİR

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	x
TABLolar DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xiii
RESİMLER DİZİNİ .....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xvi
GİRİŞ.....	1

### 1. BÖLÜM

#### KIKIRDAK

1.1. Eklem Kıkırdağı.....	4
1.1.1. Eklem kıkırdağının yapısı .....	5
1.1.2. Eklem kıkırdağının şişme davranışı .....	7
1.1.3. Eklem kıkırdağının yağlanması .....	7
1.1.4. Eklem kıkırdağının mekanik davranışı .....	8
1.1.5. Eklem kıkırdağının tribolojik davranışı .....	11
1.1.6. Eklem kıkırdağı hasarı ve tedavisi .....	12

### 2. BÖLÜM

#### BİYOMALZEMELER

2.1. Polimerik Biyomalzemeler.....	14
2.1.1. Hidrojeller .....	15
2.1.2. Bu çalışmada kullanılan hidrojeller .....	19
2.2. Nanokompozitler.....	20

2.2.1. Karbon Nanotüp (CNT) .....	21
-----------------------------------	----

### **3. BÖLÜM**

#### **MATERYAL VE YÖNTEM**

3.1. Materyal .....	22
3.1.1. Hidrojel sentezinde kullanılan materyaller .....	22
3.1.2. Deney sıvıları.....	22
3.2. Yöntem.....	23
3.2.1. Hidrojel sentezi .....	23
3.2.2. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu .....	25
3.2.3. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin şişme kapasitesinin belirlenmesi .....	26
3.2.4. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin basma davranışı.....	26
3.2.5. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin tribolojik davranışı.....	28

### **4. BÖLÜM**

#### **BULGULAR VE TARTIŞMA**

4.1. PAAm/PAAc-CNT Hidrojellerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu.....	34
4.2. PAAm/PAAc-CNT Hidrojellerinin Şişme Kapasiteleri .....	36
4.3. PAAm/PAAc-CNT Hidrojellerinin Basma Davranışı.....	37
4.4. PAAm/PAAc-CNT Hidrojellerinin Sıvı Ortam Sürtünme Performansı.....	40
4.5. PAAm/PAAc-CNT Hidrojellerinin Kuru Ortam Tribolojik Performansı.....	43
<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>53</b>
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>56</b>
<b>EKLER .....</b>	<b>63</b>
<b>EK-1 .....</b>	<b>64</b>

## TABLolar DİZİNİ

**Tablo**

**Sayfa**

**Tablo 4.1.** PAAm/PAAc bazlı hidrojellerin gerilme gevşemesi oranları.....**39**



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Sağlıklı diz eklemi-Osteoartritli diz eklemi.....	5
Şekil 1.2 Eklem kıkırdağının yapısı.....	5
Şekil 1.3 Basma altında eklem kıkırdağının iki fazlı sürünme tepkisi.....	9
Şekil 1.4. Basma altında eklem kıkırdağının bifazik gerilme-gevşeme tepkisi.....	10
Şekil 1.5. Geçirgenlik katsayısı ölçme deney.....	11
Şekil 1.6. Yaygın kullanılan triboloji test geometrileri.....	12
Şekil 2.1. Hidrojellerin sınıflandırılması.....	16
Şekil 2.2. Akrilamid ve akrilik asit kimyasal formülü.....	17
Şekil 3.1. Aşınma profili.....	32
Şekil 4.1. (i) PAAm/PAAc-0CNT, (ii) PAAm/PAAc-0.5CNT, ve (iii) PAAm/PAAc-1CNT hidrojellerinin FTIR spektrumları.....	34
Şekil 4.2. PAAm/PAAc-0CNT, PAAm/PAAc-0.5CNT ve PAAm/PAAc-1CNT hidrojellerinin SEM görüntüleri, yan kesit, 10, 5, ve 1 µm.....	35
Şekil 4.3. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin şişme derecesi profili.....	36
Şekil 4.4. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin gerilme-birim şekil değişimi eğrileri.....	37
Şekil 4.5. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin %10-40 şekil değişimlerinde basma modülü değerleri.....	38
Şekil 4.6. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin zamana göre gerilme gevşemesi davranışı.....	39
Şekil 4.7. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin PBS ve BCS sıvılarında zamana göre sürtünme katsayısı grafikleri.....	40
Şekil 4.8. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin 2 N yük altında PBS ve BCS sıvılarında ortalama sürtünme katsayısı.....	42
Şekil 4.9. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin kuru ortamda a) 0.5 N, b) 1 N, ve c) 2 N altında zamana göre sürtünme katsayısı.....	44
Şekil 4.10. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin kuru ortamda 0.5-2 N altında ortalama sürtünme katsayısı.....	45
Şekil 4.11. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin kuru ortamda 0.5-2 N altında aşınma hacmi.....	47

<b>Şekil 4.12.</b> PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin kuru ortamda 0.5-2 N altında aşınma oranı .....	<b>48</b>
<b>Şekil 4.13.</b> PAAm/PAAc hidrojellerin kuru ortamda a) 0,5, b) 1 ve c) 2 N yük altında aşınma izi SEM görüntüleri. ....	<b>50</b>
<b>Şekil 4.14.</b> PAAm/PAAc-0.5CNT hidrojellerin kuru ortamda a) 0,5, b) 1 ve c) 2 N yük altında aşınma izi SEM görüntüleri. ....	<b>51</b>
<b>Şekil 4.15.</b> PAAm/PAAc-1CNT hidrojellerin kuru ortamda a) 0,5, b) 1 ve c) 2 N yük altında aşınma izi SEM görüntüleri. ....	<b>52</b>





## RESİMLER DİZİNİ

Resim	Sayfa
<b>Resim 3.1.</b> FTIR cihazı görseli .....	<b>25</b>
<b>Resim 3.2.</b> SEM cihazı görseli.....	<b>26</b>
<b>Resim 3.3.</b> Basma deney testine ait görsel.....	<b>28</b>
<b>Resim 3.4.</b> PBS-BCS sıvılarında yapılan doğrusal git-gel aşınma testine ait görsel.....	<b>29</b>
<b>Resim 3.5.</b> Kuru ortamda yapılan doğrusal git-gel aşınma testine ait görsel.....	<b>31</b>
<b>Resim 3.6.</b> 2B profilometre .....	<b>32</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

$P_1$	Akışa karşı uygulanan basınç
$P_2$	Akış yönündeki basınç
$t_0$	Başlangıç zamanı
$W_{kuru}$	Başlangıçtaki hidrojel ağırlığı
$Q$	Birim zamanda hacimsel deşarj miktarı
$\sigma_\infty$	Denge gerilimi
$k$	Geçirgenlik
$A$	Geçirgenliğin kesit alanı
$\beta$	Gözeneklilik
$W_{şişmiş}$	Islak ağırlık
$F_t$	Maksimum direnç
$N$	Newton
$h$	Numune kalınlığı
$\sigma_0$	Sabit bir basınç gerilmesi
$^\circ C$	Santigrat derece
$V^f$	Sıvı hacmi
$SiC$	Silisyum karbür
$\epsilon_\infty$	Son denge gerinimi
$V^t$	Toplam hacim
$u_0$	Yer değiştirme başlangıcı

### Kısaltmalar

AAM	Akrilamid
AAC	Akrilik asit
APS	Amonyum persülfat

ÇA	Çift ağ
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
dk	Dakika
PBS	Fosfat tamponlu salin
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GAG	Glikozaminoglikan
g	Gram
CNT	Karbon nanotüp
L	Litre
MPa	Megapaskal
mL	Mililitre
mg	Miligram
mm	Milimetre
mm <sup>3</sup>	Milimetre küp
µL	Mikrolitre
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
Ni	Nikel
NMBA	Nöromusküler bloklayıcı ajan
PAAm	Poliakrilamid
PAAc	Poliakrilik asit
PEEK	Poli eter eter keton
PTFE	Politetrafloroetilen
PG	Proteoglikan
sa	Saat
BCS	Sığır serumu
COF	Sürtünme katsayısı

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TEMED	Tetrametilendiamin
UHMWPE	Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen
IUPAC	Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği



## GİRİŞ

Oynar eklemlerde kemiğin ucunu kaplayan kıkırdak doku yüksek mukavemet ve tokluğa sahiptir. Kıkırdağın hücre dışı matrisi (extracellular matrix)  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Ca}^{2+}$  vb. elektrolitleri içeren sudan oluşan sıvı faz (ağ.% 65-80) ve çoğunluğu kolajen ve proteoglikandan oluşan katı fazdan oluşmaktadır. Eklem kıkırdağı anizotropik, viskoelastik, lineer ve homojen olmayan, çok fazlı fiber takviyeli malzeme özelliklerine sahip bir bağ dokudur. Kıkırdak dokunun görevi günlük aktiviteler esnasında kemiğe gelen yükü sönümleyerek iletmektedir ve bir ömür boyu eklemleri yağlayarak yüksek sürtünme ve aşınma performansı sergilemektedir (Mow vd., 1980; Liao vd., 2013; Kanca, 2017; Arjmandi vd., 2018). Fakat eklemlerde yüksek ve tekrarlayan yüklere bağlı olarak kıkırdak hasarı (dejenerasyonu) meydana gelebilmektedir. Kıkırdak hasarı ilk olarak kıkırdak yumuşamasıyla başlayan daha sonra ise tamamen yok olmasıyla sonuçlanan zamanla gelişen bir rahatsızlıktır. Kıkırdağın avasküler ve hücrelerin sınırlı migrasyon ve poliferasyonu nedeniyle yaşlanma veya travma ile meydana gelen eklem kıkırdağı hasarının kendi kendine onarılması zordur (Ebihara vd., 2012). Dejenere olmuş kıkırdak dokunun fizik tedavi veya ilaç ile kontrol edilemediği durumlarda hasar gören doku genellikle sentetik malzemelerden yapılan implantlar ile değiştirilmektedir. Kıkırdak hasarı eklem tamamına sirayet etmiş ise eklemi oluşturan kıkırdağın bütünüyle değişimi önerilmektedir. Öte yandan, hasar bölgesel boyutta ise sağlıklı kıkırdak dokuya dokunmadan sadece hasar gören kıkırdağın bölgesel olarak değiştirilmesi önerilmektedir (Suciu vd., 2004; Bodugoz-Senturk vd., 2009). Bölgesel kıkırdak dejenerasyonunun onarımı için biyoyumlu ve doğal eklem kıkırdağı ile benzer biyomekanik özelliklere (mukavemet, yorulma direnci ve aşınma dayanımı) sahip yumuşak (soft) malzemeler önerilmektedir.

Hidrojeller çok miktarda su absorplayabilme yeteneğine sahip homo- veya kopolimerlerden oluşan, çapraz bağlı, çözünmeyen polimerik ağ yapılar olarak tanımlanmaktadır (Byrme vd., 2002). Bir başka ifadeyle, hidrojeller su içerisine konulduklarında hızlı bir şekilde şişebilme becerisi gösterirler ve şişmiş olan yapılarında büyük hacimlerde suyu tutabilirler. Bu malzemeler çapraz bağlanmalarla meydana gelmiş üç boyutlu ağ yapısındadırlar ve su içerisinde çözünmeden şişebilme özelliğine sahiptirler (Park vd., 1993; Karadağ vd., 1997; Baipai vd., 2002). Hidrofilik üç boyutlu ağ ve büyük miktarda sudan oluşan hidrojeller doğal kıkırdağın hücre dışı matris yapısı ile benzer mekanik ve tribolojik özellikler göstermektedir (Athanasίου vd., 2017; Wang vd., 2022). Hidrojellerin ayrıca hücre ve yapay organ yapımı, kornea, doğuştan gelen kemik hastalıklarının tedavisi gibi uygulama alanları vardır. Ayrıca homojen materyal olarak; kulak zarı tıkacı, safra ve yemek borusu yapımı gibi biyotıp alanlarında, biyomühendislik, eczacılık, veterinerlik, gıda endüstrisi ve kontrollü salım teknolojisinde kullanılır (Peppas vd., 1977; Beddoes vd., 2016; Sennakesavan vd., 2020; Cascone vd., 2020).

Hidrojellerin düşük mekanik özellikleri kıkırdak onarımı gibi yük taşıyan sistemlerde kullanımını kısıtlamaktadır. Hidrojellerden akrilamid (AAm) hidrojel ağında tokluk

sağlamaktadır (Buxon vd., 2007). AAm yumuşak ve zayıf olduğundan (Muniz vd., 2001), mekanik özelliklerinin yük taşıyan uygulamalara uyacak şekilde modifiye edilmesi gerekmektedir (Milner ve vd., 2018; Huang vd., 2022). Çapraz bağlayıcılara bağlanan ve polimer zincirlerini kısaltan akrilik asit (AAc) hidrojele rijitlik kazandırmasının yanı sıra hidrofilik ve yüksek su emme kapasitesi sağlamaktadır (Faturechi vd., 2015). Takviye elemanı ile güçlendirilen nanokompozit ve hibrit kompozit hidrojel mekanik ve tribolojik özellikleri iyileştirmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Nano boyutlu takviye elemanları hidrojin yük taşıma kapasitesini artırması, alt yüzey çatlaklarını önlemesi, temas yüzeyini yağlaması, termal iletkenliğini ve kararlılığını artırması ile tribolojik performansını arttırmaktadır (Chan vd., 2021). AAm hidrojellerinin grafen oksit (Wang vd., 2021), titanium dioksit (Mostakhdemin vd., 2020) ve silika nanoparçacık (Levin vd., 2019; Wei vd., 2019; Arjmandi & Ramezani, 2019; Mostakhdemin vd., 2022) gibi nanoparçacıklar tarafından mekanik olarak güçlendirilmesi, nanoparçacıkların polimerlerin hidrosil grupları ile bağ oluşturmaya yönelik güçlü eğilimi nedeniyle araştırılmıştır (Jaiswal vd., 2016; Mostakhdemin vd., 2022). Arjmandi & Ramezani (2019) silika nanoparçacık takviyeli aljinat (Alg)/PAAm hibrit hidrojel kuru ve fizyolojik sıvı (BCS) ortamlarında, 0,1-0,7 N yük altında, 50-150 mm/s kayma hızında, 3 mm çapında alumina seramik top karşısında ve doğrusal git-gel hareketinde test etmişlerdir. Yazarlar nanoparçacık takviyesi ile aşınma direncindeki artışı nanoparçacık ve polimer matris arasındaki güçlü arayüzey bağı oluşumuna bağlı olarak iki ana bileşen arasında yükün etkin bir şekilde transferine bağlamıştır.

Iijima (1991) karbon nanomalzeme ailesinin yeni bir sınıfı olarak katmanlı ve içi boş karbon nanotüpleri (CNT'leri) ilk kez keşfetmiştir. Onlarca grafit katmanından (duvarından) oluşan CNT'ler çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) olarak tanımlanmaktadır. 1 nm çapında ve yüksek en-boy oranındaki nanotüp duvarları arası mesafe ise 0,34 nm'dir. CNT'ler üstün mekanik, elektriksel, optik ve termal özelliklerinden dolayı polimer matrisli kompozitlerde, yenilenebilir enerji toplama ve depolama ve aktif biyomedikal malzemeler gibi önemli teknolojilerde takviye elemanı olarak en yaygın kullanılan nanokarbon malzemelerden biridir (Bauhofer vd., 2009; De Volder vd., 2013; Behabtu vd., 2013; Lee vd., 2018). CNT'ler yaklaşık 100 GPa'lık çekme gerilmesine, 1270 GPa elastiklik modülüne sahiptir ve termal iletkenliği ise 3000-6000 W/mK aralığındadır (Obitayo & Liu, 2012; Ujah & Kallon, 2022). CNT nanokompozitin sertlik ve elastiklik modülü gibi mekanik özelliklerini iyileştirmesinin yanı sıra katı yağlayıcı göreviyle hem adezyon hem de deformasyon bileşenlerindeki azalma ile matris malzemenin sürtünme ve aşınma performansını iyileştirmektedir (Ujah vd., 2023). Awasthi vd. (2020) sentezlediği CNT katkılı nikel nanopartiküller ile gömülü PAAm hidrojin aşınma ve sürtünme performansını 1 mm strok mesafesinde ve 9 Hz frekansında doğrusal git-gel hareketi yapan test cihazında 6 mm çapında AISI E52100 çelik topa karşı 5 N yük altında 15 dakika süre ile değerlendirmiştir. CNT'lerin yağlayıcı etkisi ve Ni nanoparçacıkları ile CNT'ler arasında meydana gelen sinerjistik etki sebebiyle CNT katkılı hidrojellerin sürtünme oranı %55 ve aşınma oranı %40 düşmüştür. Nanokompozit hazırlanırken CNT kütle/hacim

oranının gereğinden fazla olması topaklanmaya (agglomeration), koruyucu olmayan yoğun birikintilere ve dolayısıyla mekanik ve tribolojik özelliklerin azalmasına sebep olmaktadır (Lim vd., 2005; Mindivan vd., 2014; Zhao vd., 2019).

Yapılan çalışmalara bakıldığında kıkırdak onarım malzemesi özelinde PAAm/PAAc hidrojele CNT ilavesi ile geliştirilen nanokompozit hidrojeller konusunda literatürde bir boşluk bulunmaktadır. Bu projede, kıkırdak gibi yük taşıırken hareket aktaran dokular için yüksek basma dayanımı ve aşınma direnci gösteren katkısız ve CNT katkılı (ağ.% 0,5 ve 1) PAAm/PAAc hidrojeller geliştirilmiştir. Geliştirilmiş olan hidrojellerin olası bir bölgesel eklem değişim malzemesi olarak kullanılabilirliğini ölçmek için fizyolojik koşullarda mekanik ve tribolojik davranışları incelenmiştir. Farklı CNT konsantrasyonlarında geliştirilen PAAm/PAAc/CNT hibrit hidrojellerin elastik ve viskoelastik davranışını basma deneyi, tribolojik davranışı ise farklı ortamlarda (kuru ve biyolojik sıvılar) doğrusal git-gel hareketi ile belirlenmiştir. Kıkırdak onarımı uygulaması için potansiyel aday olarak en verimli hidrojel seçilmiştir.

## 1. BÖLÜM

### KIKIRDAK

Kıkırdak, insan vücudunda bulunan bir bağ doku türüdür. Genellikle eklem yüzeylerinde, omurga disklerinde, burun, kulak ve solunum yolları gibi alanlarda bulunur. Vücutta bulunduğu bölgelere uygun görevleri mevcuttur. Kemik haricindeki diğer bağ dokulardan daha sert bir yapıya sahiptir. Bu sert yapıya rağmen kıkırdak dokuya özel dayanıklılık, esneklik ve bükülebilirlik gibi avantajları vardır. Kıkırdak hücreleri, kondrositler olarak adlandırılan kıkırdak dokusuna özel hücrelerdir. Kondrosit hücrelerin 2 ana görevi vardır. Birinci görevi, kıkırdak dokunun üretiminden sorumludur. İkinci görevi ise mevcut dokunun bakımından sorumludur (Çayır, 2018).

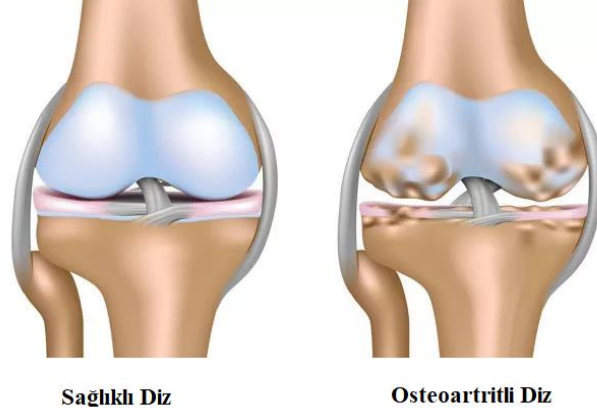
Kıkırdak dokunun yapısından dolayı kan damarları bulunmaz yani avasküler yapıdadır. Besin ve oksijen, sinovyal sıvı sayesinde difüzyon yolu ile kondrositlere ulaşır. Bu nedenle diğer dokulara göre beslenmesi çok zordur. Dolayısıyla kıkırdak dokunun hasar görmesi halinde, diğer dokulara göre geç iyileşir veya yaşa bağlı olarak iyileşmeyebilir (Alakbarov, 2013).

Vücutta çeşitli bölgelerde farklı formlarda kıkırdak doku mevcuttur. Matriks yapı formuna göre 3 grupta incelenebilir. Bunlar; hiyalin kıkırdak, elastik kıkırdak ve fibröz kıkırdaktır. Hiyalin kıkırdak, vücutta en sık bulunan kıkırdak çeşididir ve ağırlıklı olarak iskelet sistemi ile ilişkilidir. Eklem kıkırdağı bir hiyalin kıkırdaktır (Umlauf vd., 2010).

#### 1.1. Eklem Kıkırdağı

Eklem kıkırdağı, oynar eklemlerde kemiklerin uçlarını kaplayan, viskoelastik bir bağ dokusudur (Meng vd., 2018). Günlük aktiviteler esnasında eklemlere gelen yükü sönümleyerek kemiğe aktarır (Mostakhdemin vd., 2021). Kıkırdak kalınlığı, ayak bileğinde ortalama 1,1 mm iken diz kapağında yaklaşık 5 mm'dir. Osteoartrit (kireçlenme), ayak bileği ekleminde çok nadir (%0.1) görülürken, diz ekleminde (Şekil 1.1) nüfusun neredeyse %10'unda bu hastalık görülür.



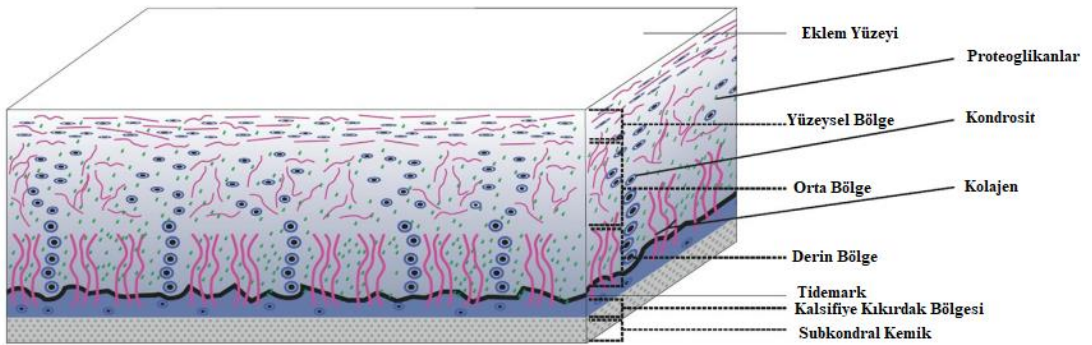


**Şekil 1.1.** Sağlıklı diz eklemi-Osteoartritli diz eklemi (medikalakademi).

Diz eklemi, distal femur, patella ve proksimal tibiadan oluşan nispeten dengesiz bir eklemdir. Diz eklemi temel hareketleri fleksiyon ve ekstansiyon olsa bile kayma, dönme ve rotasyon gibi kompleks hareketleri de yapabilmektedir. Bu nedenle diz eklemine daha sık görülür (Kuettner vd., 2005).

### 1.1.1. Eklem kıkırdağının yapısı

Eklem kıkırdağı Şekil 1.2.'de gösterildiği gibi kondrositlerden (doku hacminin %10'undan daha az), proteoglikan çözeltisinden ve yoğun kolajen fibrillerden oluşur. Normal bir eklem kıkırdağında, ıslak ağırlığa göre proteoglikan %4-7, kolajen ise %15-22 aralıklarındadır. Kalan %60-85'lik kısım ise su, inorganik tuzlar ve az miktarda diğer matris proteinleri, glikoproteinler ve lipitlerdir (Sabir vd., 2016).



**Şekil 1.2.** Eklem kıkırdağının yapısı (Şenol vd., 2020).

Kondrositler seyrek olmasına rağmen, hücre dışı matrisin organik bileşenini üretir, salgılar, organize ve muhafaza ederler. Kolajen fibrilleri ve proteoglikanların her biri güçlü yapısal ağlar oluşturur ve eklem kıkırdağına uygulanan yüklerden kaynaklanan iç mekanik gerilmeleri destekler (Nordin vd., 2012).

Yüzeysel bölge toplam kalınlığın %10-20'sini, orta bölge %40-60'ını, derin bölge ise yaklaşık olarak %30'unu oluşturur. Yüzeysel bölgede ince ve yoğun şekilde lif tabakaları, eklem yüzeyine paralel düzlemlerde bulunur. Orta bölgede rastgele yönlendirilmiş, homojen şekilde dağılmış liflerin arasında daha büyük mesafeler vardır. Derin bölgede ise lifler bir araya gelerek daha büyük, radyal olarak yönlendirilmiş lif demetleri oluştururlar. Bu demetler, eklem kıkırdağı ile altındaki kireçlenmiş kıkırdak arasındaki arayüz olan tidemark'ı geçerek kireçlenmiş kıkırdağa giderek kıkırdağı alttaki kemiğe sabitleyen birbirine kenetlenen bir "kök" sistemi oluştururlar. Bu bileşimsel katmanlanma, yüzeysel intertisyel sıvı desteğini ve sürtünme özelliklerini geliştirerek önemli bir biyomekanik işlev sağlar (Pearle vd., 2005).

#### 1.1.1.1. Kolajen

Vücutta en fazla bulunan protein kolajendir. Kolajenin temel biyolojik birimi, solak sarmallara sarılmış üç prokolajen polipeptit zincirinden oluşan bir yapı olan tropokolajendir. Kolajen eklem kıkırdağında, fibröz bir üst yapı sağlar ve yüksek düzeyde yapısal organizasyona sahiptir. Eklem kıkırdağında homojen olmayan şekilde dağılmış olup dokuya katmanlı bir özellik sağlar (Sophia vd., 2009).

Eklem kıkırdağı ağırlıklı olarak tip II kolajenden oluşmaktadır. Küçük miktarlarda farklı kolajenlerde (tip V, VI, IX, XI) bulunabilir. Kolajen liflerin en önemli mekanik özellikleri mukavemetleri ve gerilme sertlikleridir. Tek tip I kolajen fibrilin özellikleri basma altında test edilerek, 860 MPa olarak ölçülmüştür. Kolajen fibrilleri çekme mukavemeti yüksek olmasına rağmen, basmaya karşı çok az direnç gösterirler, çünkü uzunluk/kalınlık oranı, incelik oranları basma yükleri altında bükülmelerini kolaylaştırır (Nordin vd., 2012).

#### 1.1.1.2. Proteoglikan (PG)

Eklem kıkırdağında birçok PG türü mevcuttur. PG bir veya birden çok glikozaminoglikanın (GAG) bağlandığı bir protein çekirdeğinden oluşan büyük bir protein polisakkarit molekülüdür (Sophia vd., 2009). Viskoelastik özellik sağlarlar, suyu tutarlar ve ozmotik basıncı korurlar (Iozzo vd., 2015).

### 1.1.1.3. Su

Su eklem kıkırdağında en fazla bulunan bileşendir. En çok eklem yüzeyinin yakınında yoğunluk gösterir. Bu sıvı, kıkırdağın mekanik ve fizikokimyasal davranışlarını büyük ölçüde etkileyen birçok serbest hareketli katyon içermektedir. Eklem kıkırdağındaki bu sıvı bileşen, kondrositler ile çevresindeki besin açısından zengin sinovyal sıvı arasında gaz, besin ve atık ürünün ileri geri hareketine izin verdiği için çok önemli bir yere sahiptir (Sophia vd., 2009).

### 1.1.2. Eklem kıkırdağının şişme davranışı

Şişme davranışı, eklem kıkırdağının elektrokimyasal mekanik bir özelliğidir. Eklem yağlamasında ve ağırlık taşıma da önemli bir rol oynar. PG'ler,  $SO_3^-$  ve  $COO^-$  nedeniyle negatif yüklü biyo-makromoleküllerdir. PG'ler üzerindeki bu sabit negatif yüklü gruplar, kıkırdak şişmesinin sebeplerinden biri olan önemli bir Donnan ozmotik basıncı oluşturmak için hareketli katyonları çekerler. Bu yüzden PG içeriğinin elektromekanokimyasal davranışına katkıda bulunduğu öne sürülmektedir (Wang vd., 2008).

Eklem kıkırdağının şişmiş halinin biyomekanik fonksiyonlarda önemli bir rolü vardır. Eklem kıkırdağına dış kuvvetler uygulandığında, şişmiş olan kıkırdak kuvvetleri bir yastık görevi görerek taşır (Wang vd., 2008).

### 1.1.3. Eklem kıkırdağının yağlanması

Sağlam oynar eklemlerde hiyalin kıkırdak sürtünme katsayısı yaklaşık 0,02'dir. Bu düşük sürtünme katsayısının nedeni yağlama sistemidir. İki temel yağlama türü vardır. Bunlardan biri, sınır yağlama diğeri ise sıvı-film yağlamadır. Her iki yağlama türü de değişen koşullarda, eklem kıkırdağında meydana geliyor gibi görünmektedir. Sınır ile yağlanan yüzeyler tipik olarak, sıvı-film ile yağlanan yüzeylerden bir veya iki büyüklük sırasına göre daha yüksek sürtünme katsayılarına sahiptir. Bu durum, bize oynar eklemlerin kısmen sıvı-film mekanizması tarafından yağlandığını düşündürür (McNary vd., 2012).

#### 1.1.3.1. Sıvı-Film Yağlama

Sıvı-film yağlama, yatak yüzeyinin ayrılmasına sebep olan ince bir yağlayıcı film kullanır. Yatak üzerinde olan bu yük daha sonra bu sıvı filmde oluşan basınç ile desteklenir. Ağırlık ve uzun süreli yükleme, uyumsuz boşluk geometrisi, ileri geri sürtme hareketi ya da düşük sinovyal sıvı viskozitesi sebebiyle sıvı-film yağlama sağlanamazsa, sınır yağlama mevcut olmalıdır (Nordin vd., 2012).

### 1.1.3.2. Sınır Yağlama

Sınır yağlama sayesinde, yüzeylerin doğrudan yüzeyden yüzeye temasını önleyen ve yüzey aşınmasının çoğunu ortadan kaldıran absorbe edilmiş bir sınır yağlayıcı tabaka ile korunur. Sınır yağlama, yağlayıcının fiziksel özelliklerinden (örneğin viskozitesi) ya da taşıyıcı malzemeden (örneğin sertliği) bağımsız olup neredeyse tamamıyla kimyasal özelliklerine bağlıdır (Nordin vd., 2012).

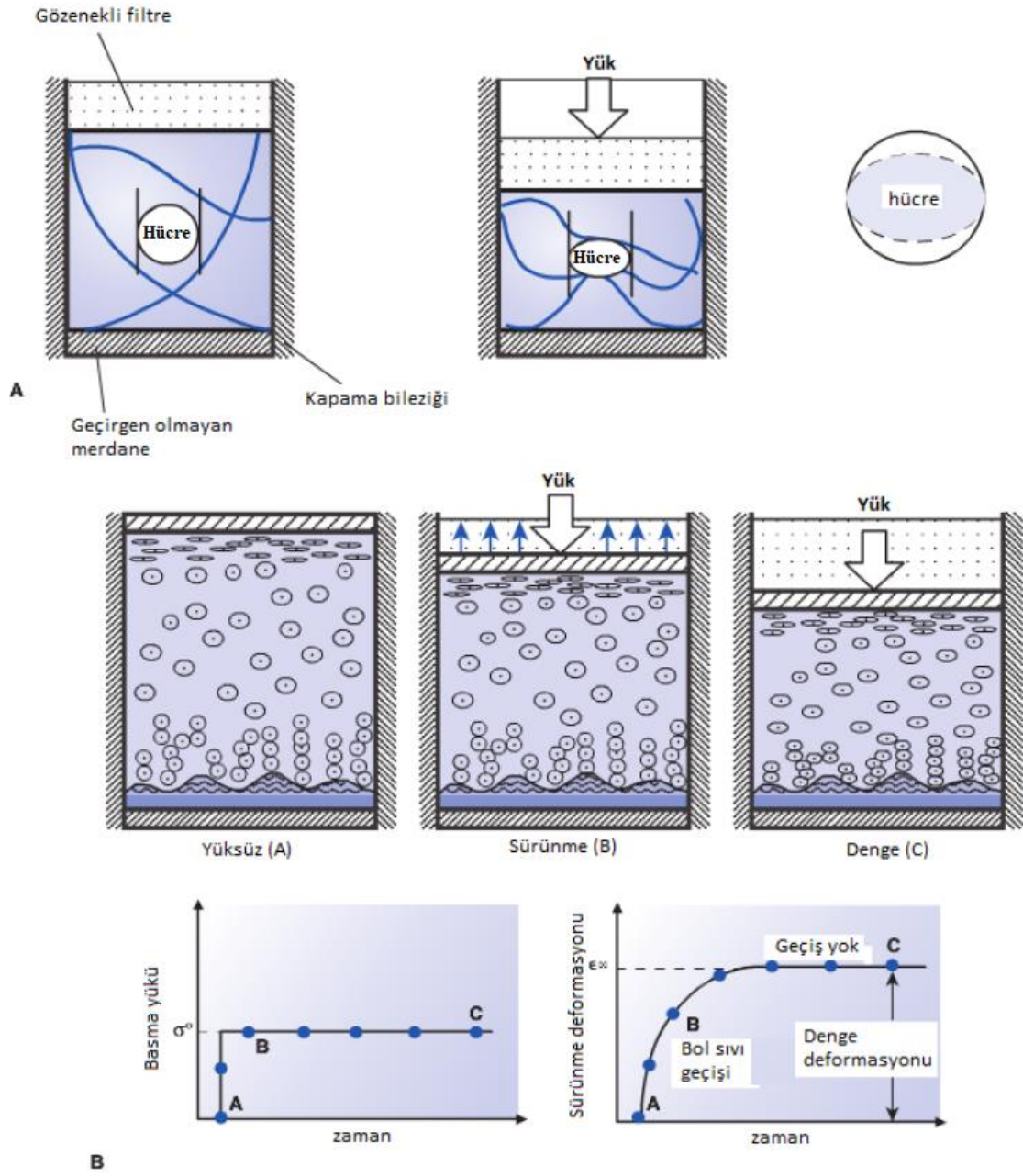
### 1.1.4. Eklem kıkırdağının mekanik davranışı

Eklem kıkırdağı, özünde sıkıştırılamaz, karışmaz ve farklı iki fazdan oluşan bifazik materyal olarak kabul edilmiştir. Fizyolojik yükleme koşulları altında oldukça stresli bir malzemedir. Bu dokunun bu yüksek fizyolojik yüklemeler altında nasıl tepkiler verdiği anlamak için basma ve çekmedeki içsel mekanik özellikleri belirlenmelidir (Nordin vd., 2012).

Eklem kıkırdağının mekanik davranışı viskoelastiktir. Eklem kıkırdağında viskoelastikliğe intertisyel sıvının akışı sebep olur. Viskoelastik bir malzemenin iki temel tepkisi gerilme gevşemesi ve sürünmedir. Gerilme gevşemesi, viskoelastik bir katı, bir deformasyonun etkisine maruz kaldığında oluşur. Viskoelastik katı, hızlı, yüksek bir başlangıç gerilimi ve ardından deformasyonu sürdürmek için gereken yavaş, giderek azalan bir gerilimle yanıt verir. Sürünme, viskoelastik bir katı sabit bir yükün etkisine maruz kaldığında oluşur. Viskoelastik bir katı, hızlı bir başlangıç deformasyonu gösterip ardından bir denge durumuna ulaşılan kadar sürünme olarak bilinen yavaş, giderek artan bir deformasyon ile yanıt verir (Nordin vd., 2012).

#### 1.1.4.1. Basma Altında Eklem Kıkırdağının Bifazik Sürünme Tepkisi

Eklem kıkırdağının, tek boyutlu sınırlı kompresyon deneyinde bifazik sürünme tepkisi Şekil 1.3'te verilmiştir. Bu deneyde  $t_0$  anında dokuya sabit bir basınç gerilmesi ( $\sigma_0$ ) uygulanır (Şekil 1.3B'de A noktası) ve dokunun son denge gerinimine ( $\epsilon_\infty$ ) kadar sürünmesine izin verilir. Eklem kıkırdağı için sürünme, interstisyel sıvının geçişiyle meydana gelir. Deformasyonun önce hızlı artış göstermesinden anlaşıldığı üzere başlangıçtaki sıvı geçişi çok hızlıdır ve akış durana kadar kademeli olarak azalır. Sürünme sırasında yüzeye uygulanan yük, kolajen-PG katı matrisi içerisinde meydana gelen basma gerilmesiyle ve sıvı geçişi sırasında interstisyel sıvı akışının meydana getirdiği sürtünme direnciyle dengelenir. Katı matris içinde geliştirilen basınç gerilmesi, uygulanan gerilimi tek başına dengelemek için yeterli duruma geldiğinde sürünme durur. Bu noktada denge gerinimine ( $\epsilon_\infty$ ) ulaşır ve sıvı akmaz (Nordin vd., 2012).

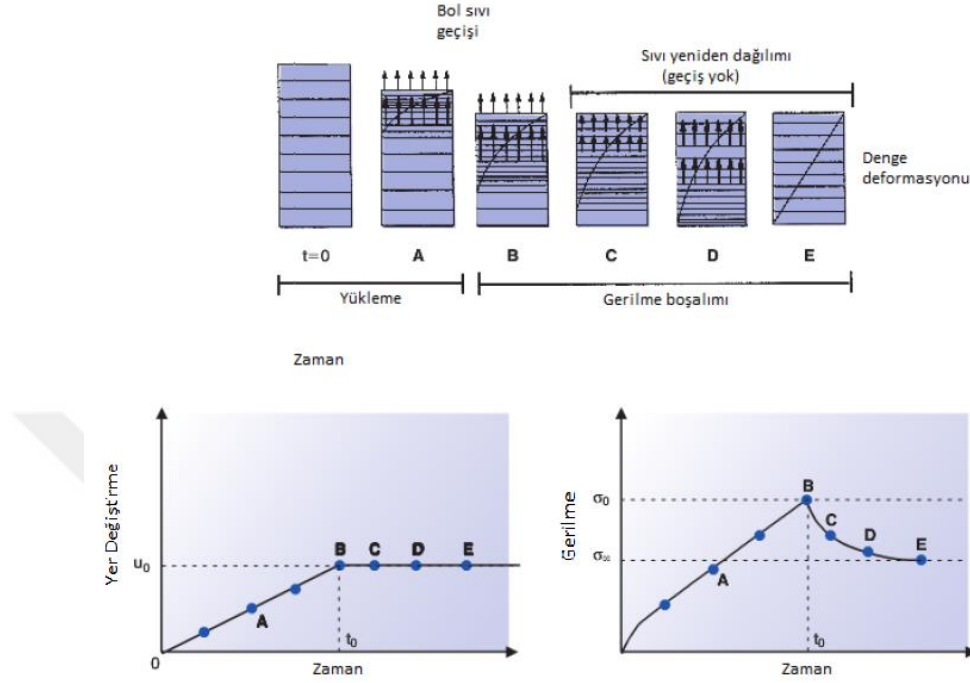


**Şekil 1.3.** Basma altında eklem kıkırdağının iki fazlı sürünme tepkisi (Nordin vd., 2012).

#### 1.1.4.2. Basma Altında Eklem Kıkırdağının Bifazik Gerilme-Gevşeme Tepkisi

Bir boyutlu basma deneyi ile eklem kıkırdağının bifazik viskoelastik gerilme-gevşeme tepkisi Şekil 1.4'te verilmiştir. Bu durumda,  $u_0$ 'a ulaşılan kadar dokuya sabit bir basma oranı (sol alt şekilde 0-A-B çizgisi) uygulanır. B noktasından sonra  $u_0$  deformasyonu korunur. Eklem kıkırdağı için, uygulanan bu deformasyonun sebep olduğu tipik gerilme tepkisi sağ alt şekilde mevcuttur. Basma aşamasında,  $u_0$ 'a karşılık gelen  $\sigma_0$ 'a ulaşılan kadar gerilim sürekli yükselir. Gerilim-gevşeme fazı esnasında gerilim, denge gerilimine ( $\sigma_\infty$ ) ulaşılan kadar B-C-D-E eğrisi

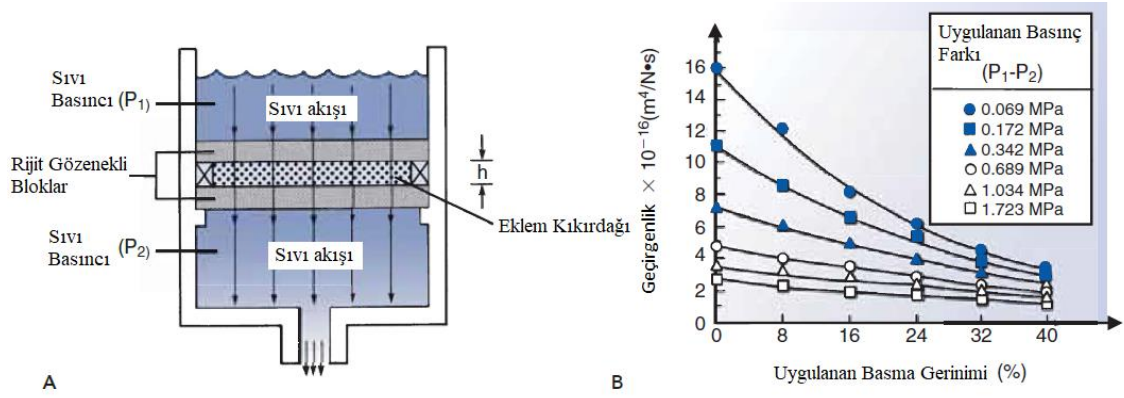
boyunca sürekli olarak azalır. Bu gerilme-gevşeme süreci katı matris içinde geliştirilen basınç gerilmesi,  $u_0$ 'a karşılık gelen katı matrisin içsel basma modülü tarafından üretilen gerilime ulaştığında sona erecektir (Nordin vd., 2012).



**Şekil 1.4.** Basma altında eklem kırırdağının bifazik gerilme-gevşeme tepkisi (Nordin vd., 2012).

#### 1.1.4.3. Eklem Kırırdağının Geçirgenliği

Sıvı dolu gözenekli malzemeler geçirgen olabildikleri gibi olmayabilirler. Gözenekli malzemenin sıvı hacminin ( $V^f$ ) toplam hacime ( $V^t$ ) oranı, gözeneklilik  $\beta=(V^f / V^t)$  olarak bilir. Gözeneklilik bu nedenle geometrik bir kavramdır. Eklem kırırdağı yüksek gözenekli bir malzemedir (~%80). Gözenekler birbirlerine bağlı ise, gözenekli malzeme geçirgendir. Geçirgenlik, sıvının gözenekli bir malzemedan akabilme kolaylığının bir ölçütüdür. Eklem kırırdağı düşük geçirgenliğe sahiptir. Bu sebeple sıvının gözenekli katı matristen akmasına neden olduğunda yüksek sürtünme dirençli kuvvetler oluşur (Nordin vd., 2012).

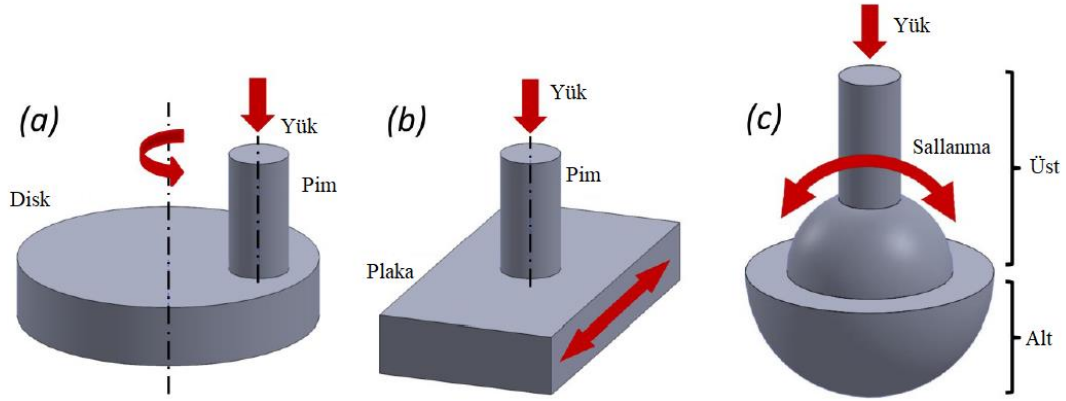


Şekil 1.5. Geçirgenlik katsayısı ölçme deneyi (Nordin vd., 2012).

Geçirgenlik katsayısını doğrudan ölçmek için kullanılan deneysel bir metot Şekil 1.5'de gösterilmiştir. Burada, bir doku numunesi, basınç farkına maruz kalan bir bölme içerisinde sabit tutulur. Akışa karşı uygulanan  $P_1$  basıncı, akış yönündeki  $P_2$  basıncından büyüktür. Numunenin kalınlığı  $h$  ile, geçirgenliğin kesit alanı  $A$  ile gösterilir. Bu basit deney düzeneğiyle  $k$  geçirgenliğini elde etmek için Darcy kanunu kullanılır ve buradan  $k=Q \cdot h / (A(P_1 - P_2))$  olur. Burada  $Q$ , sızıntı alanı  $A$  olan numune boyunca birim zamandaki hacimsel deşarj miktarıdır. Bu yöntem ilk olarak eklem kırırdağının geçirgenliğini belirlemek için yaklaşık 0,1 MPa olan düşük basınçlar kullanılarak denenmiştir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 1.5B'de gösterilmiştir (Nordin vd., 2012).

### 1.1.5. Eklem kırırdağının tribolojik davranışı

Eklem değişimi için kullanılma potansiyeli olan biyomalzemelerin tribolojik performansını değerlendirmek için 1960'tan bu yana bir dizi aşınma ve sürtünme makinesi tasarlanmıştır. Bu cihazlar insan eklemlerindeki ortamı simüle edebilmelidir. Geçmiş dönemlerde araştırmacıların çoğu ekonomik ve pratik sebeplerden dolayı bütün bir eklem yerine, disk üzerinde pim veya plaka üzerinde pim gibi basitleştirilmiş makineler tasarlamışlardır. Örneğin 1970'lerin başında Galente vd. salınımsız ve tek yönlü kayma hareketine sahip bir plaka üzerinde disk test sistemi kullanılarak total kalça protezlerinde çeşitli metallerin, seramiklerin ve polimerlerin aşınma performansını incelemişlerdir. En yaygın kullanılan basitleştirilmiş test geometrileri disk üzerinde pim ve plaka üzerinde pimdir (Kanca, 2017).



**Şekil 1.6.** Yaygın kullanılan triboloji test geometrileri (Kanca, 2017).

Şekil 1.6a'da dönen diske bir pim yüklenir. Bir motor diski döndürür ve yatak yüzeyleri arasındaki nispi hız, motorun hızı değiştirilerek ayarlanır. Pim, sabit tutulan bir pim tutucusunda bulunur, böylece disk üzerindeki aynı kanal üzerinde devamlı kayar. Normal kuvvet, ölü ağırlıklar kullanılarak pime uygulanır. Sürtünme kuvveti, bir kuvvet dönüştürücü veya pim tutucuya bağlı gerinim ölçerler kullanılarak ölçülür. Sürtünme kuvvetinin, normal uygulanan kuvvete bölünmesiyle sürtünme katsayısı bulunur. Başka bir deney de (Şekil 1.6b) bir motor tarafından tahrik edilen karşılıklı bir plakaya pim yüklenir, plakanın kayma hızı ve strok uzunluğu motor tarafından kontrol edilir. Plakanın yer değiştirmesi doğrusal değişken diferansiyel dönüştürücü tarafından izlenir. Bir başka deneyde ise (Şekil 1.6c) pim, kaymalı yatak polimeri boyunca kayar ve yalnızca dikey ekseninde hareket edebilen bir tutucuda tutulur. Pim tutucu, dayanak noktasında dönen bir yükleme kolunun bir ucuna sabitlenir ve ölü ağırlıklar, yükleme kolunun aynı ucuna veya yükleme kolunun diğer ucuna uygulanır. Yükleme koluna bağlanmış olan bir piezoelektrik kuvvet dönüştürücü, sürtünme kuvvetini kaydedebilir (Kanca, 2017).

Kıkırdağın benzersiz yağlama mekanizmasını açıklayan in vitro bulguların çoğunluğunda, plaka üzerinde pim test cihazı kullanılmıştır. Bu yüzden bu çalışmada plaka üzerinde pim test cihazı kullanılması tercih edilmiştir. Kıkırdak tribolojisi sonuçlarını, temas alanı, statik-dinamik yükleme, kontak yükü ve basıncı, kayma hızı ve strok uzunluğu gibi test parametreleri etkilemektedir (Kanca, 2017).

### 1.1.6. Eklem kıkırdağı hasarı ve tedavisi

Kıkırdağın avasküler yapısı nedeniyle lezyon ya da yaralanma gibi durumlar oluştuğunda iyileşmesi güçtür. Hareket sebebiyle katı yüzeyde küçük parçacıklar koparak aşınma da meydana gelebilir. Bu durumlar eklem ağrılarına neden olur. Tüm eklem değişimi yerine erken



müdahaleler ile hasarlı kıkırdak lezyonlarının değiştirilmesi hedeflenmektedir. Kıkırdak değişimi için kullanılan malzemelerin yüksek yüke dayanması, biyouyumlu olması, karşılaştırılabilir mekanik ve yağlama özelliklerine sahip olması gerekmektedir (Meng vd., 2018). Bunun için biyomalzemeler kullanılmaktadır.



## 2. BÖLÜM

### BIYOMALZEMELER

Tıbbi çalışmalardaki ilerlemeler ile insan vücudunda hasar görmüş dokuların, bazı organların, desteklenmesi ya da değiştirilmesi gündeme gelmiştir. Bu yapılacak olan organlarda kullanılan malzemeler ise biyomalzemeler olarak isimlendirilir. Hastalıklı ya da yaralanmış dokuların yerine kullanılmasının yanı sıra, bazı vücut fonksiyonlarının düzeltmek için omurga sabitleyiciler, bazı organların fonksiyonelliğini artırmak için kontakt lens, kalp pili, işitme cihazı gibi kullanım alanları da mevcuttur (Çırak vd., 2020).

Bilimsel anlamda yeni gibi görünen bu terimin temeli çok eski zamanlara dayanmaktadır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler en güzel kanıtlardır. İlerleyen dönemlerde ise kırık kemiklerin hızlı bir şekilde iyileşmesi, yapay damar çalışmaları, yapay kalp kapakçıkları gibi çalışmalarda kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmalarda başarılı olunabilmesi için biyomalzemelerden beklenen kritik özellikler mevcuttur. Bu malzemeler sürekli ya da zaman zaman vücut sıvılarıyla temas halindedirler. Bu nedenle biyouyumluluk biyomalzemelerde en önemli özelliklerden biridir (Güven, 2014). Biyomalzemelerden diğer beklenen özellikler ise; korozyona dayanım, sürtünme ve aşınma dayanımı, iyi mekanik özellikler, alerjik reaksiyona sebep olmamaları, vücut ağırlığı göz önüne alındığında fiziksel olarak basma ve çekme dayanımlarının, vücut tarafından iletilen yükleri taşıyacak düzeyde olması gerekmektedir (Kaya, 2019).

Biyomalzemeler materyal türüne göre; polimerik, metal esaslı, seramik ve kompozit olarak dört ayrı gruba ayrılmaktadır. Bu farklı malzemelerin avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Bu nedenle kullanılacağı yere göre seçilmesi fazlasıyla önemlidir. Örnek vermek gerekirse polimer biyomalzemeler esnek, kolay üretilebilen malzemelerdir ancak güçlü değildirler, zamanla ve basınçla deforme olup parçalanabilirler. Metaller dayanıklı, sünek olmasına karşın doku ile temasta korozyona uğrayan malzemelerdir. Seramikler, biyouyumlulukları yüksek, inert malzemelerdir fakat kırılabilirler. Kompozitlerin ise siparişe dayalı üretimi yapılır yani tüm avantajları barındırabilir ama aynı zamanda işlenmesi zor malzemelerdir. Yapısının canlı dokusuna benzer olması, elastik özelliği ve yüksek biyouyumlu olması özelliklerinden dolayı endüstride en çok polimer biyomalzemeler tercih edilmektedir (Özmen, 2012).

#### 2.1. Polimerik Biyomalzemeler

Polimerler, içerisinde karbon bulunan, bazı küçük moleküllerin (monomer) birbirine kimyasal bağlarla bağlanmasıyla oluşan uzun organik molekül zincirleridir. Polimerler, monomerlerden oluşmasına rağmen çok farklı özelliktedirler. Farklı şekil ve bileşimde hazırlanabilmelerinden dolayı birçok kullanım alanları mevcuttur. Polimer malzemelerin üretimi enjeksiyon kalıplama, vakum oluşturma, üfleme kalıplama, sinterleme tekniği ve ekstrüzyon gibi standart

kalıplama teknikleriyle yapılabilir. Üretimin steril bir şekilde gerçekleşmesi gerekmektedir (Aydoğan, 2015).

Polimerler sentetik ve doğal olmak üzere ikiye ayrılırlar. Kolajen, kitosan, jelatin, nişasta doğal polimerlere, poli(laktik asit), poli(propilen), poli(metil metakrilat) ise sentetik polimerlere örnek verilebilir. Sentetik polimerler yüksek dayanıklılık, biyobozunurluk ve biyouyumluluk şekillendirme kolaylığı, uzun süreli uygulamalarda kullanım özelliklerini taşıırken, doğal polimerlerin ise canlı ortamında bulunma, toksik etki göstermeme, yüksek sıcaklıkta bozunma gibi özellikleri vardır (Aydoğan, 2015).

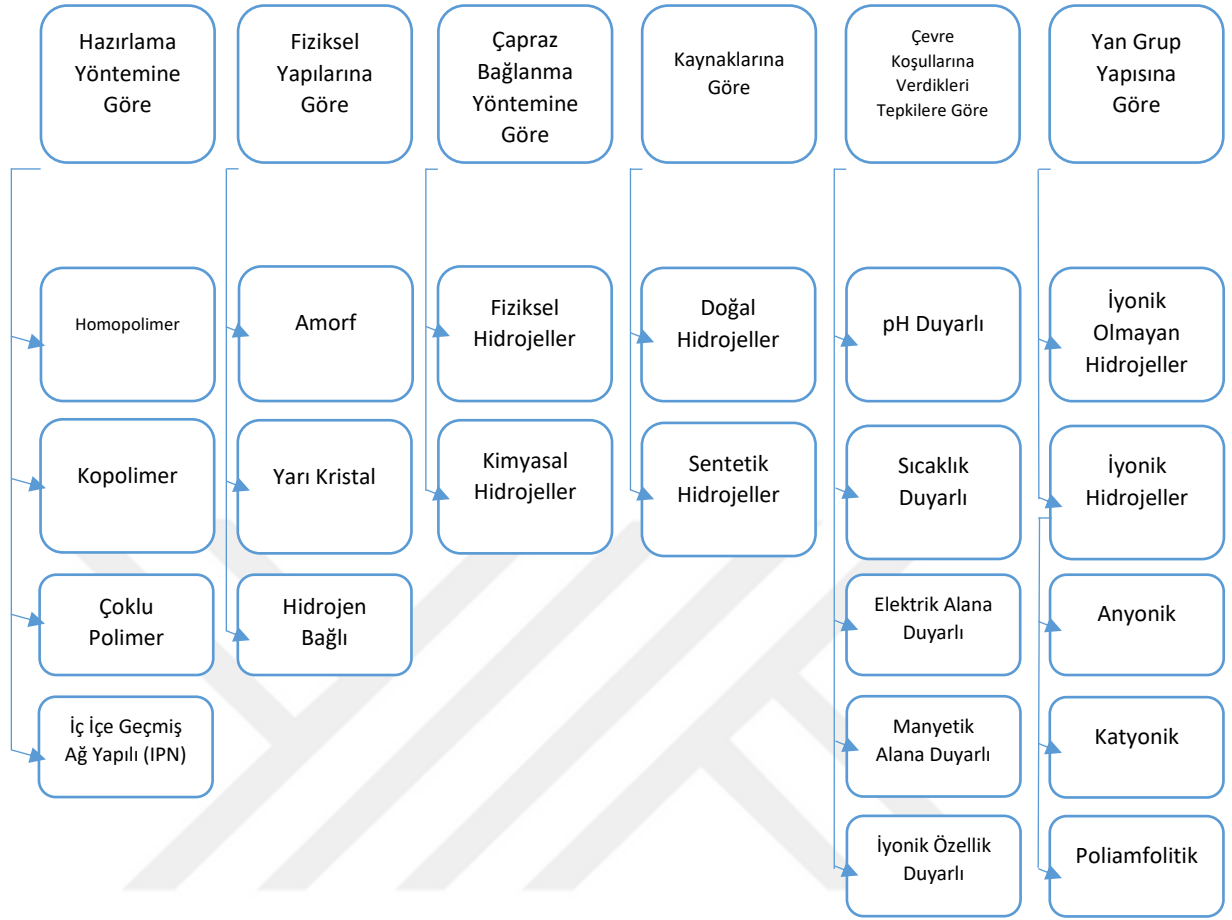
### **2.1.1. Hidrojeller**

Büyük miktarlarda su emerek şişebilen, kuru ağırlıklarından çok daha büyük olabilen, çapraz bağlı üç boyutlu polimer ağlar hidrojel olarak tanımlanır. Hidrojellerdeki yüksek su emme yeteneğinin ve gözenekli yapısının biyouyumluluğa çok faydası vardır. Gözenekli yapısının faydası; suyu emme sürecinde çözücü molekülleri, yapıdaki boşluğa dolarak hidrojeli büyütebilmektedir. Bu nedenle yüksek miktarda suyu tutabilmektedir. Suyu emme özelliği ise polimer zincirlerindeki hidrofilik gruplar sayesinde. Sulu ortamlardaki üç boyutlu ağ yapısından dolayı çözülmeden kalabilen hidrojeller sentetik veya doğal olabilirler (Aydoğan, 2015).

Yumuşak ve esnek yapı, canlı dokulara benzerlikleri sayesinde doku mühendisliğinde sıkça kullanılırlar. Sentezlenmesi için genel olarak monomer, başlatıcı ve çapraz bağlayıcı kullanılır. Hidrojellerin, polimerizasyonları için kullanılan yöntemler, çapraz bağlanma yoğunlukları ve bileşimleri büyük ölçüde fiziksel ve biyokimyasal özelliklerini belirler (Aydoğan, 2015).

#### **2.1.1.1. Hidrojellerin Sınıflandırılması**

Hidrojeller, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi hazırlama yöntemlerine, fiziksel yapılarına, çapraz bağlanma şekillerine, kaynaklarına, çevresel koşullara verdikleri tepkilere, yan grup yapısına göre sınıflandırılır (Aydoğan, 2015).



**Şekil 2.1.** Hidrojellerin sınıflandırılması (Aydoğan, 2015).

Hazırlama Yöntemine Göre:

**Homopolimer Hidrojeller:** Tek tür monomerlerden oluşan bir yapıdadır. Polimerizasyon tekniğine ve monomerin doğasına göre çapraz bağlı iskelet yapısına sahip olabilirler (Aydoğan, 2015).

**Kopolimer Hidrojeller:** Birbirinden farklı ve iki monomerin çapraz bağlanması ile oluşur. Suda çözünmeyecek şekilde iyonik veya kovalent olarak çapraz bağlanırlar (Aydoğan, 2015).

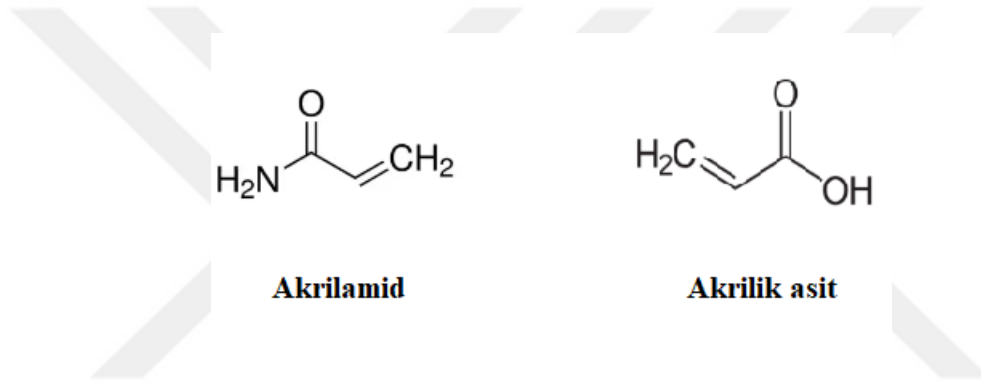
**Çoklu Polimer Hidrojeller:** En az iki veya daha fazla monomerin bir araya gelmesiyle oluşur (Aydoğan, 2015).

**İç İçe Geçmiş Ağ Yapılı Hidrojeller (IPN):** İkili polimer kombinasyonu şeklindedir. Bu kombinasyonda bir tanesi diğeri ile çapraz bağlanmış veya sentezlenmiştir. Aralarında kimyasal bağ yoktur. Bu hidrojeller tek polimerik sistemlere göre çok daha güzel performans sergilediği için farmasotik alanda çok tercih edilmektedir (Aydoğan, 2015).

Çapraz Bağlanma Yöntemine Göre:

**Fiziksel Hidrojeller:** İyonik etkileşimler, hidrofobik kuvvetler, H-bağları gibi fiziksel etkileşimler ile oluşan geçici bağlardır. Tersinir özellik gösterirler. Yapılarında kovalent bağ bulundurmazlar. Isıya dayanıklı jellere (Aydoğan, 2015).

**Kimyasal Hidrojeller:** Çapraz bağlı, kovalent bağ yapılarından oluşmuş kalıcı ağ yapılarıdır. Polimerin şişmesi için çapraz bağ oranı ve polimer-su etkileşimi belirleyici durumdur. Bir çözücü içinde çözünemezler ancak çözünemeleri için çapraz bağların kopması gerekir. Kovalent bağdan dolayı mükemmel mekanik dayanıma sahiptirler. Bu grupta çalışma yapılan monomere örnek olarak akrilik asit ve akrilamid (Şekil 2.2) gösterilebilir (Aydoğan, 2015).



**Şekil 2.2.** Akrilamid ve akrilik asit kimyasal formülü.

Kaynaklarına Göre:

**Doğal Hidrojeller:** Doğal polimerlerin (selüloz, kitosan, nişasta gibi) çapraz bağlanarak oluşturduğu hidrojellerdir. Mekanik özellikleri iyi değildir (Aydoğan, 2015).

**Sentetik Hidrojeller:** Monomerlerin kimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan hidrojellerdir. Mekanik özellikleri iyidir (Aydoğan, 2015).

Çevresel Koşullara Verdikleri Tepkilere Göre:

**pH Duyarlı:** Bu hidrojeller çevresel pH'daki değişikliklere tepki olarak protonları kabul eden veya serbest bırakan asılı asidik veya bazik grupları bünyesinde barındırır. Bu şekilde hidrojellerde büzüşme ve şişme özelliği oluşur (Aydoğan, 2015).

**Sıcaklık Duyarlı:** Hem hidrofobik hem de hidrofilik bileşen içeren yapıda olan hidrojellerdir. Sıcaklığa duyarlı hidrojellerde termal tepkinin ana nedeni, polimer monomerin hidrofobik ve hidrofilik kısımları arasındaki hassas dengedir. Ortam sıcaklığına bağlı olarak büzüşme veya şişme özelliği gösterirler (Aydoğan, 2015).

Elektrik Alana Duyarlı: Uygulanan elektrik alanının varlığına bağlı olarak şişme ve büzüşme gösterirler (Aydoğan, 2015).

Manyetik Alana Duyarlı: Diğer adı ferrojel olan bu hidrojeller manyetik alanın etkisiyle şişme, büzüşme davranışı gösterirler. Yapılarında manyetik nanopatikül bulunduran manyetik alana duyarlı jeller manyetik alan uygulaması ile jel içerisindeki ilaç salınarak kontrollü ilaç salım çalışmalarında kullanılmaktadır (Aydoğan, 2015).

İyonik Özellik Duyarlı: İyonize gruplar içeren hidrojellerin, harici bir iyon alarm aracı olarak kullanılıp jelin daha hızlı şişmesini ve en yüksek şişme değerlerine ulaşmasını sağlayan bir özelliktir (Aydoğan, 2015).

Yan Grup Yapısına Göre:

İyonik Olmayan Hidrojeller: Yüklü gruplar içermeyen nötr homopolimer veya kopolimer hidrojellerdir (Aydoğan, 2015).

İyonik Hidrojeller: Polielektrolitler olarak da bilinirler. İyonik yüklü monomerlerden hazırlanırlar ve monomer yüklerinin pozitif veya negatifliğine bağlı olarak katyonik, anyonik ve poliamfolitik hidrojeller olarak isimlendirilirler (Aydoğan, 2015).

Anyonik: Bu tür hidrojeller genellikle bir karboksilik asit veya sülfonik asit gruplarına sahiptir. Bir anyonik hidrojeldeki en önemli özellik, polimerin pKa'sı ile çevreleyen ortamın pH'ı arasındaki ilişkidir. Ortamın pH'ı iyonlaşacak grubun pKa değerinden yüksek olduğunda polimer üzerindeki yüklü grupların sayısı artar ve böylece zincirler arasındaki elektrostatik itme daha güçlü hale gelir. Bu da ağı hidrofilik özelliklerini artırır ve yüksek değerlerin elde edilmesini sağlar (Aydoğan, 2015).

Katyonik: Katyonik hidrojeller, pozitif yüklü bazik veya katyonik monomerlerin homopolimerlerinden veya katyonik monomerlerin ve nötr monomerlerin kopolimerlerinden meydana gelirler. Bu hidrojellerde ortamın pH'ı iyonize olacak grubun pKb değerinden düşük olduğunda iyonlaşırlar ve böylelikle zincirler arasındaki elektrostatik itme artar. Bu da, ağ yapının hidrofilik özelliğinin artmasına ve ardından artan hidrofiliklik, elektrostatik itme ve şişmeye neden olacaktır (Aydoğan, 2015).

Poliamfolitik: Bunlar hem pozitif hemde negatif monomer gruplarından oluşan çapraz bağlı polimer ağlarıdır (Aydoğan, 2015).

#### 2.1.1.2. Hidrojellerin Kullanım Alanları

Son yıllarda kullanımı yaygınlaşan hidrojeller, canlı dokuya benzerlikleri, esnek olması, yüksek oksijen geçirgenliği, toksik olmaması, sulu ortamlarda fazla suyu absorbe ederek şişebilmesi, pH ve sıcaklık gibi dış çevre koşullarındaki değişimlere cevap vermesi gibi özellikleri sayesinde

birçok alanda kullanılmaktadır. Kullanıldığı bazı alanlar aşağıda listelenmiştir (Tanriverdi, 2007).

- Biyomedikal
- Yara pansumanları
- Tarım ürünleri
- Atık arıtma
- Gıda maddeleri
- Farmasötik
- Teknoloji
- Temizlik ürünleri
- Biyotıp
- Veterinerlik
- İlaç salınımı
- Su arıtma uygulamaları
- Hayvancılık
- Yapay organ
- Kontak lens

## **2.1.2. Bu çalışmada kullanılan hidrojel**

### **2.1.2.1. Akrilamid**

Kimyasal ismi akrilamid, IUPAC ismi ise 2-propenamid olarak bilinir. Renksiz ve kokusuz bir madde olan AAm oda sıcaklığında kristal yapıdadır. Kapalı formülü  $C_3H_5NO$  açık formülü  $(CH_2=CH-CONH_2)$  ve molekül ağırlığı 71.08 g/mol'dür. Erime noktası 84,5 °C iken kaynama noktası 125 °C dir.

Akrilamid hidrojel, yüksek su tutma kapasitesi, biyoyumluluk ve ucuz sentezleme özellikleri gibi birçok özellikleri ile araştırmacıların ilgisini çekmişlerdir. Akrilamid hidrojel, manyetik biyosensörler, ilaç dağıtımı, kıkırdak onarımı ve yara pansumanı gibi birçok alanda kullanılabilir. Silikon, karbon nanotüpler, jelatin vb. nanopartiküllerin kapsüllenmesiyle mukavemet, bağlanma ve kendi kendini iyileştirme özellikleri gösterirler (Awasthi vd.,2022).

Poliakrilamid, çapraz bağlanabilen akrilamid monomerinden hazırlanır. Poliakrilamid hidrojel, akrilamid alt birimlerinin organik bir polimeridir ve steril, sulu bir jel olarak çeşitli uygulama alanları bulmuştur. Poliakrilamid hidrojel, şişme sırasında yüksek hacimli geçiş yaşar, ancak hidrolitik stabilitede eksiktirler ve poliakrilamidin çapraz bağlı bir akrilamid polimeri ile bağlanmasıyla artırılabilir. Bu çapraz bağlanma sayesinde, oldukça stabil su emici olur ve farklı sentez yöntemleri kullanılabilir (Awasthi vd.,2022).

### 2.1.2.2. Akrilik asit

Kimyasal ismi akrilik asit, IUPAC ismi ise propenoik asit olarak bilinir. Renksiz ve kokulu bir madde olan akrilik asit oda sıcaklığında berrak sıvı şeklinde bulunmaktadır. Kapalı formülü  $C_3H_4O_2$  açık formülü ( $CH_2=CHCOOH$ ) ve molekül ağırlığı 72,063 g/mol dır. Erime noktası 14 °C iken kaynama noktası 141 °C dir.

Propenoik asit olarak da bilinen akrilik asit, bir karboksilik asit (-COOH) grubuna sahiptir ve karboksilik uç, vinil grubuna bağlıdır. Akrilik polimerler, berrak olması, mukavemet dayanımı, kimyasallara ve hava koşullarına toleransı, ve esnek özelliklere sahip olması nedeniyle sıklıkla kullanılan monomerler arasında bulunmaktadır. Bununla birlikte düşük toksisite özellik göstermesi nedeniyle biyomalzeme alanında ve gıda katkı maddesi olarak kullanım alanları vardır (Sennakesavan vd., 2020).

Akrilik asidin polimerizasyonu, asit ortamında sülfirik asit ve klorosülfonik asit gibi bileşenler kullanılarak meydana gelebilmektedir. Ek olarak, polimerizasyon alkaliler, demir tuzları, yüksek sıcaklık, ışık, serbest radikaller ve peroksit bileşiklerinin mevcudiyetinde de mümkün olabilmektedir. Öte yandan, akrilik asit monomeri kullanılarak akrilik asit bazlı hidrojel de hazırlanabilir. Örneğin, poli(akrilik asit), polimer zincirinin her ikinci karbon atomunda karboksil grubunun bulunduğu monomer birimlerinde karboksilik gruplara sahiptir. Karboksil grupları poli(akrilik asitten) ayrıldığında negatif yük yoğunluğu elde eder ve böylece anyonik polielektrolit olarak kullanılabilir. Karboksilik asit gruplarının varlığı ile, hidrojin iyonik gücünü ve pH duyarlılığını artırmaya yardımcı olabilecek şekilde iyonlaşabilir. Ek olarak, akrilik asit monomerleri, farklı hidrojel formları üretmek için diğer bazı polimerlerin bir kombinasyonu ile kullanılır (Sennakesavan vd., 2020).

## 2.2. Nanokompozitler

Katı bir malzeme olan nanokompozit, fazlardan en az birinin sırasıyla nanometre boyutunda bir, iki veya üç boyuta sahip olduğu birkaç fazdan oluşan malzemedir. Malzeme boyutları nanometre düzeyine indirildiğinde, malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi için çok önemli faz arayüzleri oluşur. Nanokompozitler, tıbbi alandan ilaç endüstrisine, gıda paketlenmesinden elektronik ve enerji endüstrisine kadar geniş bir yelpazede engellerin üstesinden gelmek için yeni fırsatlar sunmaktadır (Omanović vd., 2020).

Nanokompozitlerin diğer kompozit malzemelere kıyasla, daha iyi mekanik özellikler, geliştirilmiş optik özellikler, yüksek yüzey / hacim oranı, küçük dolgu boyutuna ve dolgu maddeleri arasındaki mesafeye izin vermesi gibi başlıca avantajları vardır (Omanović vd., 2020).

Metal matris, seramik matris ve polimer matris nanokompozitleri olarak 3 sınıfa ayrılırlar (Omanović vd., 2020).



Polimer matrisli nanokompozitlerin nano bileşenleri nano doldurucular adı verilen dolgu maddeleridir. Bu dolgu maddeleri 1D doğrusal (örneğin karbon nanotüp), 2D katmanlı ve 3D toz olarak sınıflandırılır. Polimer matrisli nanokompozitlerin, yüksek termal kararlılık, geliştirilmiş mekanik özellikler (yüksek aşınma direnci) ve daha düşük gaz geçirgenliği (daha yüksek bariyer kapasitesi) gibi özellikleri vardır. Bu kompozitlerin insan sağlığı ve çevre üzerindeki etkileri hala tam anlamıyla anlaşılammıştır. Bu yüzden daha fazla araştırma, risk değerlendirmesi, insan ve çevre koruması gerekmektedir. Bazı araştırmacılar yüksek oranda saflaştırılmış karbon nanomalzemeleri araştırmışlar ve yüksek oranda saflaştırılmış karbon nanomalzemelerin insan bağışıklık hücreleri üzerinde çok düşük toksik maddeler olarak hareket ettiğini gözlemlemişlerdir. Karbon nanopartiküllerin yeterli toksisite değerlendirmesi için, toksisitelerini ve sağlık risklerini yeterince değerlendirmek için daha fazla çalışma yapılması gerekmektedir (Omanović vd., 2020).

### **2.2.1. Karbon nanotüp (CNT)**

Polimerler, kapsamlı performansları sayesinde biyomalzeme alanında çok fazla kullanılırlar. Ancak, saf polimerler genellikle doğrudan aşınmaya dayanıklı malzemeler olarak kullanılmaz. Katkı malzemelerinin ilave edilmesi ile polimerlerin mekanik ve tribolojik özellikleri iyileştirilir. PTFE, UHMWPE, Molibden disülfid (MoS<sub>2</sub>), SiC, karbon fiber vb. katkı malzemeleri polimerlerin mekanik ve tribolojik özelliklerini iyileştirmek için yağlayıcı malzemeler yada takviye edici katkı maddeleri olarak kullanılır. Bunlar arasında CNT'ler, mükemmel özellikleri ve benzersiz yapıları sayesinde yüksek tribolojik özelliklere sahip polimer üretimi için ideal malzemelerdir. CNT'ler, kendi yapılarının benzersizliğinden dolayı birçok benzersiz fiziksel özellik sergileyen, eşmerkezli grafitik yüzeylerle çevrelenmiş içi boş silindirlerdir. Tek boyutlu nanomalzeme olan CNT'ler rulman çeliğinden yaklaşık 100 kat daha yüksek aşınma direnci ve 0,06-0,1 COF ile güçlü aşınma direncine ve kendinden yağlama özelliklerine sahiptir (Miao vd., 2023).

CNT, polimerlerin aşınma direncini diğer katkı malzemelerinden daha fazla artırır. Remanan vd. PEEK (Poli aril eter keton)'e CNT ve B<sub>4</sub>C (Bor Karbür) ekledi. B<sub>4</sub>C ile kıyaslandığında, aşınması CNT ilavesiyle %34 oranında azalmıştır. Surya vd. doğal kauçuk malzemeleri güçlendirmek için CNT eklediğinde aşınma direnci %43 artarken, grafit nanofiber eklediğinde %33, SiC eklediğinde %10 ve aramid eklediğinde %8 artmıştır [Miao vd., 2023]. Bu gibi örnekler baz alınarak katkı malzemesi olarak CNT kullanımı tercih edilmiştir.

### 3. BÖLÜM

#### MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, PAAm/PAAc hidrojele farklı oranlarda (ağ.% 0,5 ve 1) karbon nanotüp (CNT) ilavesiyle kompozit hidrojeller üretilmiştir. Sentezlenen malzemelerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu, şişme kapasitesi, basma davranışı, yağlı (PBS ve BCS) ve kuru ortamlarda tribolojik davranışı belirlenmiştir.

#### 3.1. Materyal

Materyaller, hidrojel sentezinde kullanılanlar ve deney sıvıları olarak iki ayrı başlıkta incelenmiştir.

##### 3.1.1. Hidrojel sentezinde kullanılan materyaller

Hidrojel sentezinde akrilamid (CAS No: 79-06-1, molekül ağırlığı 71,08 g/mol, Sigma-Aldrich) (açık formül,  $C_3H_5NO$ ) ve akrilik Asit (CAS No:79-10-7, molekül ağırlığı 72.06 g/mol, Sigma-Aldrich) (açık formül,  $CH_2=CHCOOH$ ) monomerleri kullanılmıştır. Karbon nanotüp (CNT) (CAS No: 308068-56-6, multiwalled, O.D. X I.D.X L 10 nm  $\pm$  1 nm x 4,5 nm  $\pm$  0.5 nm x 3-~6  $\mu$ m) (Sigma-Aldrich) nano katkısı ise malzemenin mekanik özelliklerini güçlendirmek amacıyla kullanılmıştır. Sodyum dodesil sülfat (CAS No: 151-21-3, molekül ağırlığı 288.38 g/mol, Sigma-Aldrich) (açık formül,  $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ ) yüzey aktif madde olarak polimerizasyon sistemi içerisinde kullanılmıştır. N,N'-metilenbisakrilamid (CAS No: 110-26-9, molekül ağırlığı 154,169 g/mol, Sigma-Aldrich) (açık formül,  $C_7H_{10}N_2O_2$ ) çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Amonyumpersulfat (CAS No: 7727-54-0, molekül ağırlığı 228,18 g/mol, Sigma-Aldrich) (açık formül,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ) ve N, N, N', N'-tetraetilmetilendiamin (İndeks No: 612-103-00-3, molekül ağırlığı, 116,21 g/mol, Merck) (açık formül,  $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$ ) başlatıcı ve hızlandırıcı çifti olarak hidrojel sentezinde kullanılmıştır.

##### 3.1.2. Deney sıvıları

Triboloji deneyi kuru ve yağlı (PBS ve BCS) olmak üzere üç farklı ortamda yapılmıştır. Kullanılan iki test sıvı aşağıda açıklanmıştır.

###### 3.1.2.1. Fosfat Tamponlu Salin (phosphate buffered saline, PBS)

PBS, eklem sıvısının pH değeri ve iyon dağılımı ile uyumlu olduğu için biyomalzemelerin triboloji deneylerinde, deney sıvısı olarak yaygın bir kullanıma sahiptir. Bu çalışmada 200 mL

saf suda çözülmüş bir tablet PBS (Sigma-Aldrich; Katalog No: P4417), 25 °C'de 7,4 pH değerinde 0,01 M fosfat tamponu, 0,0027 M potasyum klorür ve 0,137 M sodyum klorür içermektedir. Hazırlanan PBS çözeltisi buzdolabında 4 °C sıcaklıkta saklanmıştır ve iki hafta içerisinde tüketilmiştir.

### 3.1.2.2. Sığır serumu (bovine calf serum, BCS)

Klinik performansa benzer malzeme yüzey görünümü, aşınma mekanizması ve aşınma kalıntı morfolojisi oluşması nedenleriyle BCS son yıllarda triboloji denelerinde çok fazla tercih edilmektedir. Hayvanlardan elde edilen eklem sıvısına göre daha ucuz olduğu ve literatür ile uyumlu olduğu için bu çalışmada BCS sıvısı kullanılmıştır.

Ticari olarak temin edilen BCS'nin temel bileşenleri proteinler, elektrolitler ve sudur. BCS içeriğindeki proteinler, kırırdağın aşınmadan korunmasında ve sınır yağlama rejiminin oluşturulmasında önemli bir rol oynamaktadır. Protein bileşeni Alpha Globulin, Beta Globulin, Albumin ve Gamma Globulin içermektedir. Protein konsantrasyonu geniş bir aralıkta değişmektedir (40-80 g/L) ve değişen protein konsantrasyonu triboloji sonuçlarını büyük oranda etkilediği bilinmektedir. Sağlıklı bir insan eklemine yaklaşık olarak 18-35 g/L yoğunlukta protein mevcuttur. ASTM F732 standardında triboloji deneylerinde kullanılacak BCS'nin kütle konsantrasyonu 20 g/L olarak tavsiye edilmektedir. Bu çalışmada kullanılan Albumin/Globulin oranı 0,6 olan ve 75 g/L toplam protein konsantrasyonuna sahip BCS sıvısı (Sigma-Aldrich; Katalog No: 12133C), PBS sıvısı ile seyreltilerek 20 g/L protein konsantrasyonlu BCS sıvısı elde edilmiştir. Seyreltilmiş olan BCS sıvıları 50 mL'lik kaplara koyularak test gününe kadar buzdolabında -20 °C sıcaklıkta saklanmıştır.

## 3.2. Yöntem

Yöntem olarak; hidrojel sentezi, hidrojellerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu, şişme kapasitelerinin belirlenmesi, basma davranışı, tribolojik davranışı incelenmiştir.

### 3.2.1. Hidrojel sentezi

CNT katkısız, ağı. %0.5 CNT katkılı ve ağı.%1 CNT katkılı hidrojeller olmak üzere 3 farklı hidrojel sentezlenmiştir.

#### 3.2.1.1. PAAm/PAAc-0CNT hidrojinin hazırlanması

PAAm/PAAc-CNT hidrojinin serbest radikal katılma polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir (Zhang vd., 2018a; Zhang vd., 2018b). Bu kapsamda, akrilamid (2,13 g)

polimeri destile su (10 mL) içeren şilifli erlen içerisinde konulmuş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 1 sa süresince karıştırılmıştır. Takiben akrilik asit (0,6 mL), yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (0,1 g) ve çapraz bağlama vasıtası NMBA (1,1 mg) beher içerisinde eklenmiş ve oda sıcaklığında 1 sa süresince karıştırılmıştır. Tüm başlangıç maddelerinin suda homojen bir şekilde çözünmesi sağlanmıştır. Radikalik başlatıcı olarak APS (0,01 g/mL) ilave edilmiştir. Karışıma hızlandırıcı olarak TEMED (50 µL) eklenmiştir. Ardından, karışım hızlıca pipet yardımı ile 12 kuyulu plakalara alınmış ve reaksiyonun tamamlanması için 24 saat süresince hidrojeller oda sıcaklığında tutulmuştur. Ardından örnekler destile suda yıkanarak reaksiyona girmemiş başlatıcı, hızlandırıcı ve diğer safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Son olarak, hidrojeller etüvde (WiseVen®) kurutulmuştur.

### 3.2.1.2. PAAm/PAAc-0.5CNT hidrojinin hazırlanması

PAAm/PAAc-CNT hidrojelleri serbest radikal katılma polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir (Zhang vd., 2018a; Zhang vd., 2018b). Bu kapsamda, akrilamid (2,13 g) polimeri destile su (10 mL) içeren şilifli erlen içerisinde konulmuş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 1 sa süresince karıştırılmıştır. Takiben akrilik asit (0,6 mL), yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (0,1 g) ve çapraz bağlama vasıtası NMBA (1,1 mg) beher içerisinde eklenmiş ve oda sıcaklığında 1 sa süresince karıştırılmıştır. Tüm başlangıç maddelerinin suda homojen bir şekilde çözünmesi sağlanmıştır. Karışıma karbon nanotüp (0,01 g) ilave edilmiş ve ultrasonik homojenizator (Bandelin, Sonoplus, UW 200) yardımıyla buz banyosunda 20 dk süresince homojen bir şekilde dağıtılması sağlanmıştır. Radikalik başlatıcı olarak APS (0,01 g/mL) ilave edilmiştir. Karışıma hızlandırıcı olarak TEMED (50 µL) eklenmiştir. Ardından, karışım hızlıca pipet yardımı ile 12 kuyulu plakalara alınmış ve reaksiyonun tamamlanması için 24 saat süresince hidrojeller oda sıcaklığında tutulmuştur. Ardından örnekler destile suda yıkanarak reaksiyona girmemiş başlatıcı, hızlandırıcı ve diğer safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Son olarak, hidrojeller etüvde (WiseVen®) kurutulmuştur.

### 3.2.1.3. PAAm/PAAc-1CNT hidrojinin hazırlanması

PAAm/PAAc-CNT hidrojelleri serbest radikal katılma polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir (Zhang vd., 2018a; Zhang vd., 2018b). Bu kapsamda, akrilamid (2,13 g) polimeri destile su (10 mL) içeren şilifli erlen içerisinde konulmuş ve manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında 1 sa süresince karıştırılmıştır. Takiben akrilik asit (0,6 mL), yüzey aktif madde olarak sodyum dodesil sülfat (0,1 g) ve çapraz bağlama vasıtası NMBA (1,1 mg) beher içerisinde eklenmiş ve oda sıcaklığında 1 sa süresince karıştırılmıştır. Tüm başlangıç maddelerinin suda homojen bir şekilde çözünmesi sağlanmıştır. Radikalik başlatıcı olarak APS (0,01 g/mL) ilave edilmiştir. Karışıma karbon nanotüp (0,02 g) ilave edilmiş ve ultrasonik homojenizator (Bandelin, Sonoplus, UW 200) yardımıyla buz banyosunda 20 dk süresince

homojen bir şekilde dağıtılması sağlanmıştır. Karışıma hızlandırıcı olarak TEMED (50  $\mu$ L) eklenmiştir. Ardından, karışım hızlıca pipet yardımı ile 12 kuyulu plakalara alınmış ve reaksiyonun tamamlanması için 24 saat süresince hidrojeller oda sıcaklığında tutulmuştur. Ardından örnekler destile suda yıkanarak reaksiyona girmemiş başlatıcı, hızlandırıcı ve diğer safsızlıklar uzaklaştırılmıştır. Son olarak, hidrojeller etüvde (WiseVen®) kurutulmuştur.

### 3.2.2. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin yapısal ve morfolojik karakterizasyonu

PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin yapısal analizi Fourier Transform Infrared (FTIR) (ATR-FTIR, Bruker, Almanya) (Resim 3.1) cihazı ile 500-4500  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.



**Resim 3.1.** FTIR cihazı görseli.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM, QUANTA FEG 450, USA) (Resim 3.2) cihazı yardımıyla polimer yapıların morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Polimer yapılar analiz öncesinde altın ile kaplanmıştır.



**Resim 3.2.** SEM cihazı görseli.

### **3.2.3. PAAm/PAAc-CNT hidrojenlerin şişme kapasitesinin belirlenmesi**

Hidrojel malzemelerin şişme davranışlarını belirlemek amacıyla kuru ağırlıkları belirlenen örnekler 37 °C'deki pH 7,4 olan fosfat tampon çözeltisi içerisine daldırılmıştır. 24 saat sonra çıkarılan örneklerin yüzey suyu filtre kâğıdı yardımıyla temizlenmiş ve örnekler tartılmıştır. Örneklerin şişme kapasitesi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Şişme Kapasitesi } \left(\frac{g}{g}\right) = \frac{W_{\text{şişmiş}} - W_{\text{kuru}}}{W_{\text{kuru}}} \quad \text{Denklem (3.1)}$$

Burada;  $W_{\text{kuru}}$  başlangıçtaki hidrojel ağırlığını ve  $W_{\text{şişmiş}}$  ise örneklerin ıslak ağırlığını göstermektedir. Ölçümler 3 tekrarlı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.4. PAAm/PAAc-CNT hidrojenlerin basma davranışı**

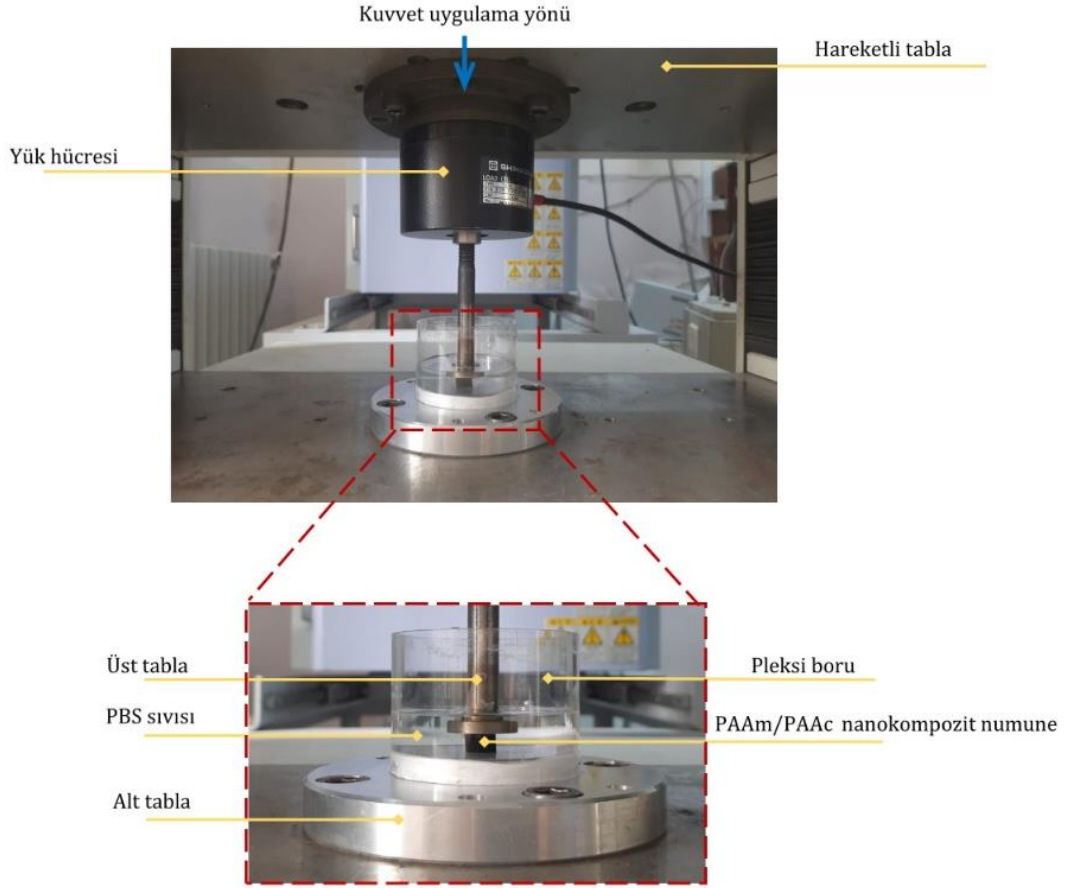
Basma deneyleri Schimadzu marka universal mekanik test cihazında 50 N kapasiteli yük hücresi kullanılarak yapılmıştır. Deney düzeneğine ait görseller Resim 3.3'te verilmiştir. Kararlı sonuçlar elde etmek için herbir teste başlamadan önce 0,1 N ön yükleme uygulanmıştır. Hidrojel numuneler (çap  $7,3 \pm 0,2$  mm, kalınlık  $6,0 \pm 0,2$  mm)  $\epsilon = 0,4$  geriniminde ve  $\dot{\epsilon}(t) = 1$

dakika<sup>-1</sup> gerinim oranında iki su geçirmez levha arasında sıkıştırılmıştır. Testler PBS sıvında ve oda sıcaklığında (22±2 °C) yapılmıştır. Deneylede elde edilen yük-yer değişimi eğrileri mühendislik gerilme-gerinim eğrilerine dönüştürülmüştür. Gerilme yükün numune kesit alanına oranı ile hesaplanırken gerinim ise anlık uzamanın numune başlangıç boyuna oranı ile bulunmuştur. Basma modülleri mühendislik gerilme-gerinim eğrilerinin eğiminden farklı gerinim değerleri için ( $\epsilon = 0,1, 0,2, 0,3$  ve  $0,4$ ) hesaplanmıştır.

Gerilme gevşemesi davranışını tespit etmek için gerinim  $\epsilon = 0,4$ 'te sabit tutularak yük zamanın bir fonksiyonu olarak 10 dakika boyunca kaydedilmiştir. Sonrasında yük-zaman eğrisi gerilme-zaman eğrisine dönüştürülmüştür. Gerilme gevşeme oranı aşağıdaki formülden hesap edilmiştir;

$$\text{Gevşeme oranı} = \frac{(\sigma_t - \sigma_d)}{\sigma_t} \times 100 (\%) \quad \text{Denklem (3.2)}$$

Burada maksimum (tepe) basma gerilmesi ( $\sigma_t$ ) numunenin gösterdiği maksimum direncin ( $F_t$ ) basma yüzey alanına bölünmesiyle elde edilirken denge gerilmesi ( $\sigma_d$ ) ise dengeye gelen yükün numune yüzey alanına bölünmesiyle elde edilmiştir.



**Resim 3.3.** Basma deney testine ait görsel.

### 3.2.5. PAAm/PAAc-CNT hidrojenlerinin tribolojik davranışı

Bu kısımda CNT katkısız ve katkılı PAAm/PAAc hidrojenlerinin tribolojik performansı kuru ve sıvı (PBS ve BCS) ortamlarda ASTM G-133 standardına göre değerlendirilmiştir. Sıvı ve kuru ortamda yapılan deneyler iki farklı başlık altında açıklanmıştır.

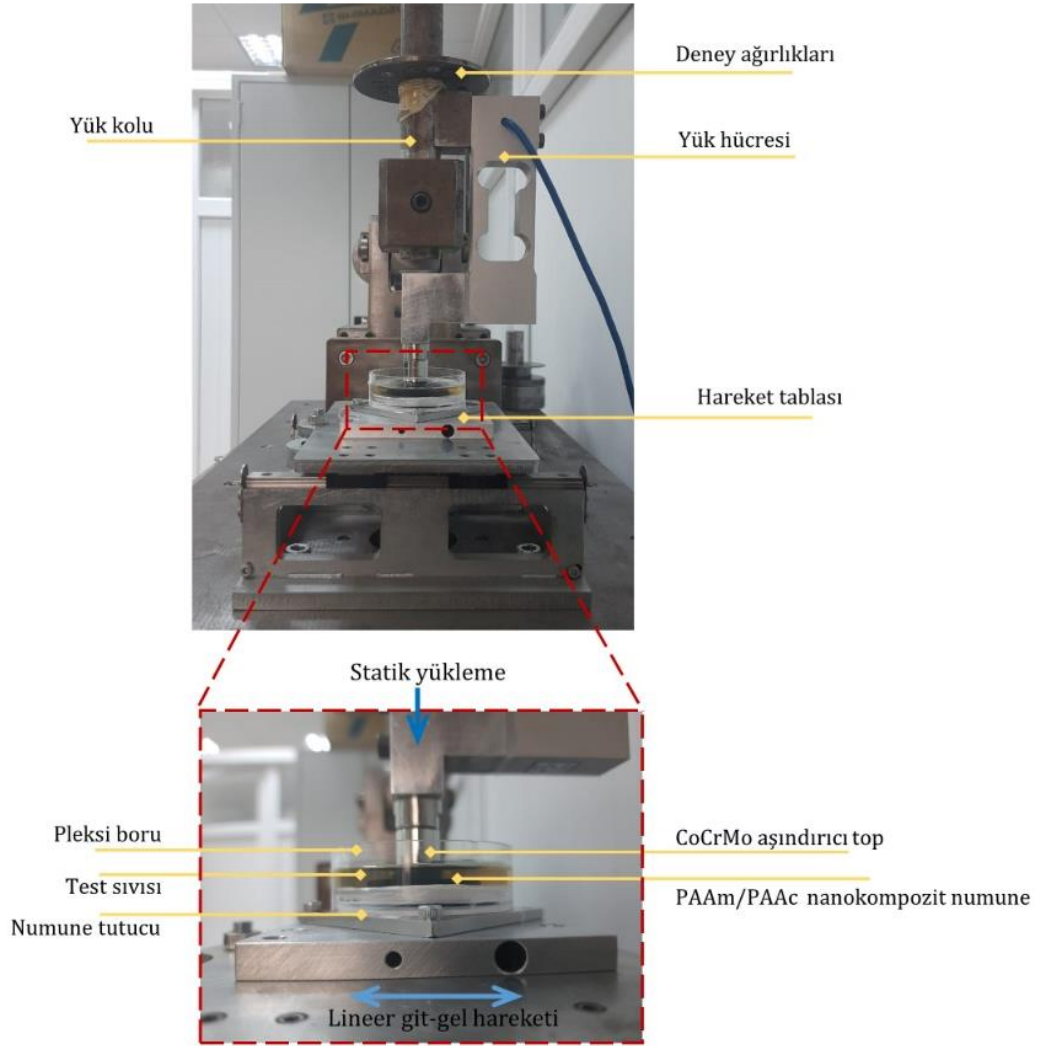
#### 3.2.5.1. Sıvı Ortamda Sürtünme Testleri

Sıvı ortamda yapılan sürtünme deneyine ait görseller Resim 3.4'de gösterilmiştir. PAAm/PAAc hibrit hidrojel numune (çap  $33,8 \pm 0,5$  mm, kalınlık  $8,9 \pm 0,1$  mm) tutucuya, numune tutucu ise hareket tablasına civatalar ile sabitlenip numunenin yatayda doğrusal git-gel hareketi yapması sağlanmıştır. Karşıt yüzeyde ise  $0,05 \mu\text{m}$  ortalama yüzey pürüzlülüğünde, 18 mm çapında ASTM F1537 CoCrMo top kullanılmıştır. CoCrMo top, hazırlanmış numunelerin boyutları göz önüne alınarak işlenmiştir. Ek-1'de işlenmiş ölçülerinin mevcut olduğu teknik resim yer almaktadır. Temas eden yüzeylerin pürüzsüz olması performans ve sistem ömrü açısından önem arz etmektedir. Bu nedenle CoCrMo top polisaj işlemine tabi tutulmuştur. Polisaj



makinası ile 3000 d/dk'da, 15 dakika boyunca işlem yapılmıştır. İşlem yapılırken pamuk polisaj fırçası kullanılmıştır.

Statik yükleme, daha önceden denge konumuna getirilen yük kolunun üzerine yerleştirilmesi ile sağlanmıştır. CNT katkısız ve katkılı PAAm/PAAc hidrojellerinin sürtünme testleri 2 N yük altında, 5 mm strok mesafesinde, 10 mm/sn kayma hızında ve 36 m kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir.



**Resim 3.4.** PBS-BCS sıvılarında yapılan doğrusal git-gel aşınma testine ait görsel.

Bu deney potansiyel medikal uygulamasına yoğunlaştığı için test sıvısı olarak oynar eklem sıvısında bulunan su ve elektrolitleri içeren PBS sıvısı ve elektrolitlere ek olarak eklem sıvısında bulunan proteinleri içeren BCS sıvısı kullanılmıştır. Böylelikle bu sıvıların numunenin

tribolojik davranışını ne oranda etkilediği hakkında bilgi edinilmiş olunacaktır. Deneylerden sonra numune ve test aparatları su ile seyreltilmiş hacimce %5 deterjan içeren bir temizleyici kullanılarak dikkatle yıkanmış ve kurulanmıştır.

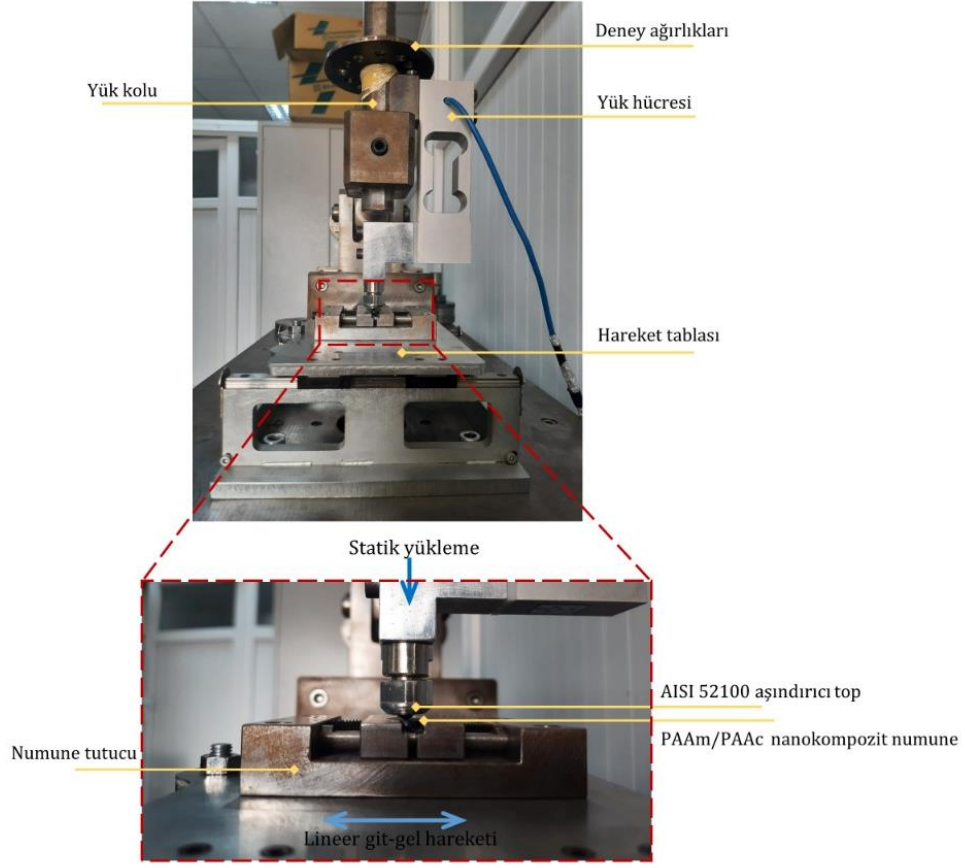
Deneyler sırasında yük hücresi (15 N kapasite) tarafından ölçülen sürtünme kuvvetleri 40 Hz'de analog-to-dijital veri dönüştürücü ve yükseltici aracılığıyla bilgisayara kaydedilmiştir. Sürtünme katsayısı ( $\mu$ ) aşağıdaki formülle elde edilmiştir;

$$\mu = \frac{F_s}{F} \quad \text{Denklem (3.3)}$$

Burada  $F_s$  dinamik sürtünme kuvveti,  $F$  ise uygulanan statik yüküdür.

### 3.2.5.2. Kuru Ortamda Aşınma ve Sürtünme Testleri

Sıvı ortamda yapılan deneylerde CNT katkılı ve katkısız PAAM/PAAC hidrojenlerin yalnızca sürtünme performansı değerlendirilirken kuru ortamda yapılan deneylerde hem sürtünme hem de aşınma performansı araştırılmıştır. Resim 3.5'te kuru ortamda aşınma deneyine ait görseller verilmiştir. Kuru ortam deneylerinde aşındırıcı top olarak 400 HV sertlikte ve 0,05  $\mu\text{m}$  ortalama yüzey pürüzlülüğünde 6 mm çapında AISI 52100 çeliği kullanılmıştır. Hidrojel numunelerin (çap  $15,4 \pm 0,3$  mm, kalınlık  $2,4 \pm 0,1$  mm) aşınma testleri 0,5, 1 ve 2 N yüklerde 5 mm strok mesafesinde 10 mm/sn kayma hızında ve 72 m kayma mesafesinde gerçekleştirilmiştir.



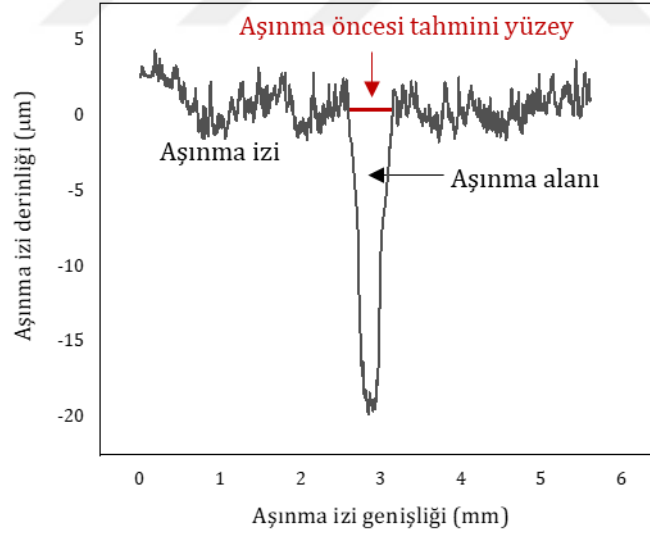
**Resim 3.5.** Kuru ortamda yapılan doğrusal git-gel aşınma testine ait görsel.

Deney sonrasında oluşan izlerin profilleri ve otalama yüzey pürüzlülük ( $R_a$ ) değerleri MarSurf/M300 Portatif marka 2B profilometre (Resim 3.6) ile elde edilmiştir. Ölçümlerde 0,5 mm/sn hızda ve 5,6 mm uzunlukta tarama yapılmıştır.



**Resim 3.6.** 2B profilometre.

Aşınma izi profilinde (Şekil 3.1) MATLAB kodu ile oluşturulan aşınma öncesi tahmini yüzey ve aşınma izi arasında kalan alan (aşınma alanı) hesaplanmıştır. Her bir aşınma izine ait aşınma hacmi ( $\Delta V$ ) hesap edilirken 5 farklı bölgede hesaplanan aşınma alanlarının ortalaması alınarak aşınma izi uzunluğu (5 mm) ile çarpılmıştır.



**Şekil 3.1.** Aşınma profili.

Aşınma oranı ( $W$ ) aşağıda verilen Archard eşitliği kullanılarak hesap edilmiştir (Archard, 1980);

$$W = \frac{\Delta V}{F \times S}$$

Denklem (3.4)

Burada  $\Delta V$  aşınma hacmi ( $\text{mm}^3$ ), F statik yük (N) ve S kayma mesafesidir (m).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM, QUANTA FEG 450, USA) (Şekil 3.5.2) cihazı kullanılarak kuru ortamda farklı yükler (0,5, 1 ve 2 N) altında aşınma testi yapılan CNT katkısız ve katkılı PAAm/PAAc hibrit hidrojenlerin aşınma izlerinde meydana gelen aşınma mekanizmaları incelenmiştir.

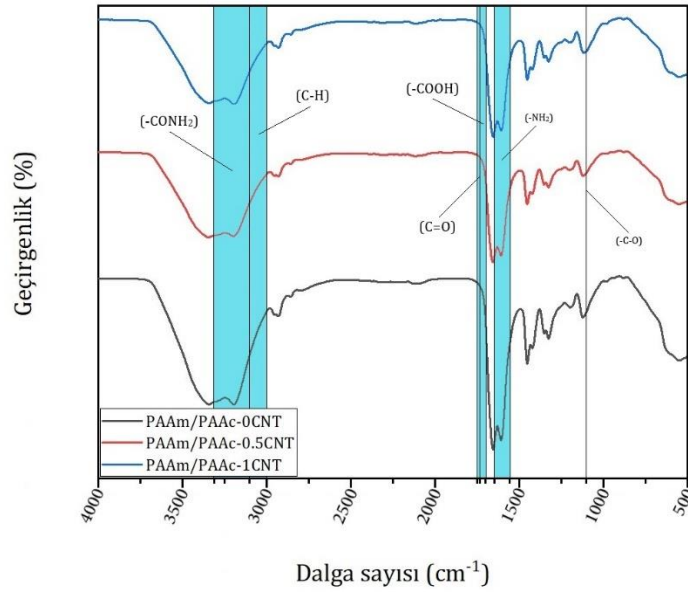


## 4. BÖLÜM

### BULGULAR VE TARTIŞMA

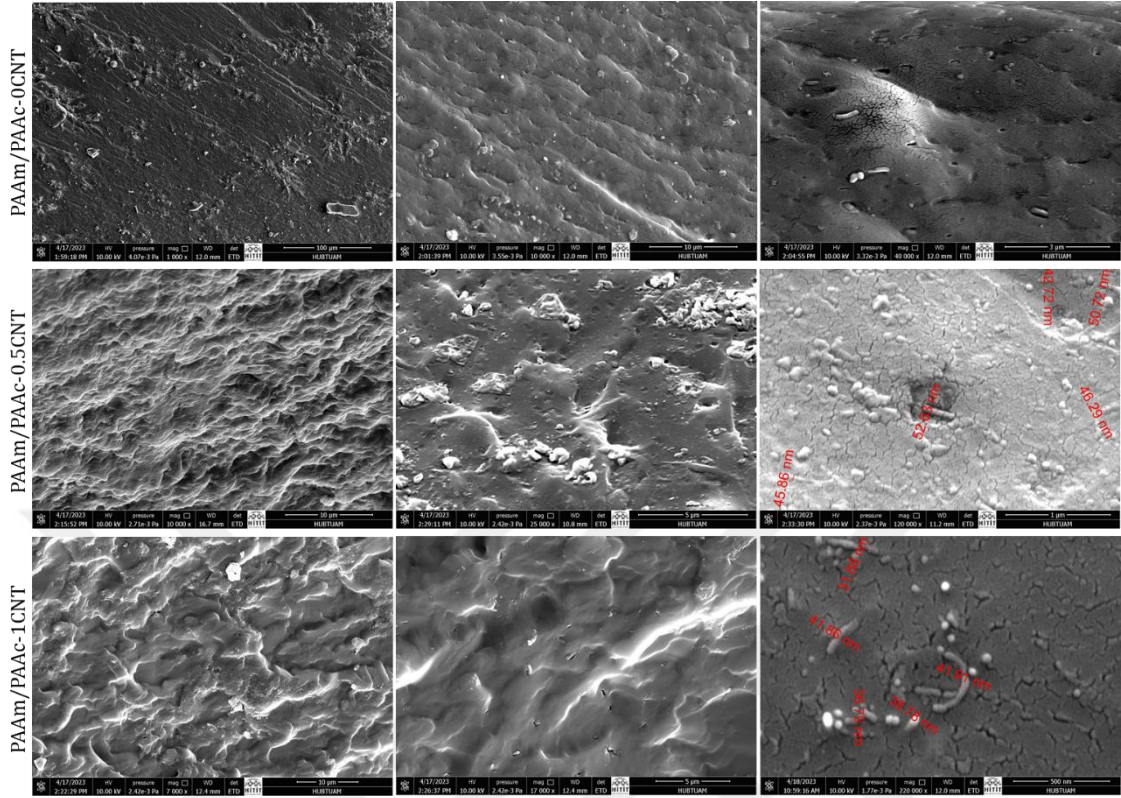
#### 4.1. PAAm/PAAc-CNT Hidrojellerinin Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

PAAm/PAAc-CNT hidrojelleri sentezlenirken, AAm, AAc, yüzey aktif madde, çapraz bağlayıcı, başlatıcı miktarları sabit tutulmuş olup, sadece karbon nanotüp miktarları farklıdır. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin FTIR spektrumları Şekil 4.1’de sunulmuştur.



**Şekil 4.1.** (i) PAAm/PAAc-0CNT, (ii) PAAm/PAAc-0.5CNT, ve (iii) PAAm/PAAc-1CNT hidrojellerinin FTIR spektrumları.

PAAm/PAAc-CNT hidrojel yapılarına ait spektrumlarında, AAm’e ait  $1650-1560\text{ cm}^{-1}$  de ve  $3300-3100\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde bulunan bantlar sırasıyla amid I bandına işaret eden  $(-\text{NH}_2)$  gerilme titreşimi ve  $(-\text{CONH}_2)$  grubuna ait gerilme titreşim piklerini temsil etmektedir (Zhao vd., 2019; Shi vd., 2020). Bununla birlikte yapıdaki AAc varlığından kaynaklanan  $1750-1710\text{ cm}^{-1}$  de  $(-\text{COOH})$  gruplarına atfeden pikler yer almaktadır (Gizawy vd., 2019). Ayrıca hidrojin yapıların spektrumunda da  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  (C-H) gerilme ve  $1740\text{ cm}^{-1}$  (C=O) gerilme bantları da belirgin bir şekilde yer almaktadır. Bunlara ilaveten karbon nanotüp içeren hidrojel (PAAm/PAAc-0.5CNT ve PAAm/PAAc-1CNT) spektrumlarında  $1160\text{ cm}^{-1}$  de  $(-\text{C-O})$  gerilme bandı mevcuttur (Meng ve Miao, 2019). Bütün bu pikler ışığında PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin spektrumları kopolimerik yapının başarılı bir şekilde oluştuğunu göstermiştir.



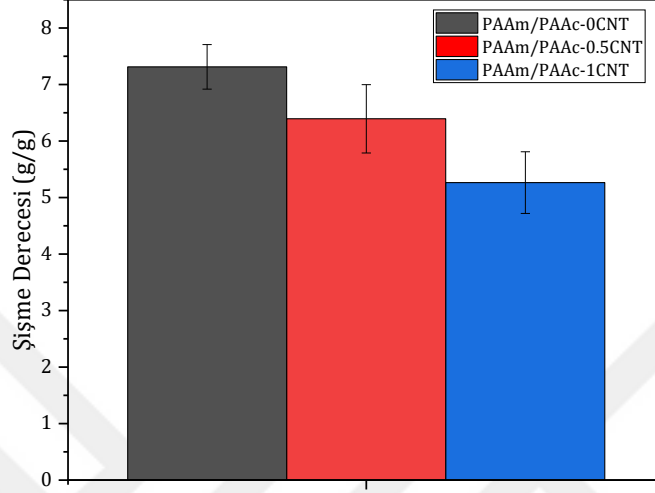
**Şekil 4.2.** PAAm/PAAc-0CNT, PAAm/PAAc-0.5CNT ve PAAm/PAAc-1CNT hidrojenlerinin SEM görüntüleri, yan kesit, 10, 5, ve 1  $\mu\text{m}$  .

PAAm/PAAc-CNT hidrojenlerinin yan kesit morfolojisi farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri Şekil 4.2’de sunulmuştur. Karbon nanotüpün yapıda bulunduğu PAAm/PAAc-0.5CNT ve PAAm/PAAc-1CNT hidrojenleri karşılaştırıldığında, karbon nanotüp miktarının yüksek olduğu PAAm/PAAc-1CNT yapıda istenmeyen boşlukların yer almasına rağmen PAAm/PAAc-0.5CNT hidrojeninde ise karbon nanotüpün polimerik ağ içerisine homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir (Zhang vd., 2014; Zhang vd., 2021).

Tedarikçi firma tarafından karbon nanotüpün dış çapı  $10 \pm 1$  nm, iç çapı  $4.5 \pm 0.5$  nm ve uzunluğu 3-~6  $\mu\text{m}$  olarak verilmektedir. Şekil 4.2’de karbon nanotüpün çapının teknik veri sayfasında verilen çaplardan çok daha fazla olarak 30-50 nm aralığında olduğu görülmektedir. Fakat elde edilen bulgular literatür ile uyum halindedir. Çok duvarlı karbon nanotüplerin çapı Pei vd. (2008) tarafından 20-40 nm, Li vd. (2011) tarafından 50-80 nm ve Awasthi vd. (2020) tarafından 30-50 nm olarak bildirilmiştir.

## 4.2. PAAm/PAAc-CNT Hidrojellerinin Şişme Kapasiteleri

PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin şişme kapasitesi Bölüm 3.2.3'de açıklandığı şekilde incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.3'te sunulmuştur.



Şekil 4.3. PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin şişme derecesi profili.

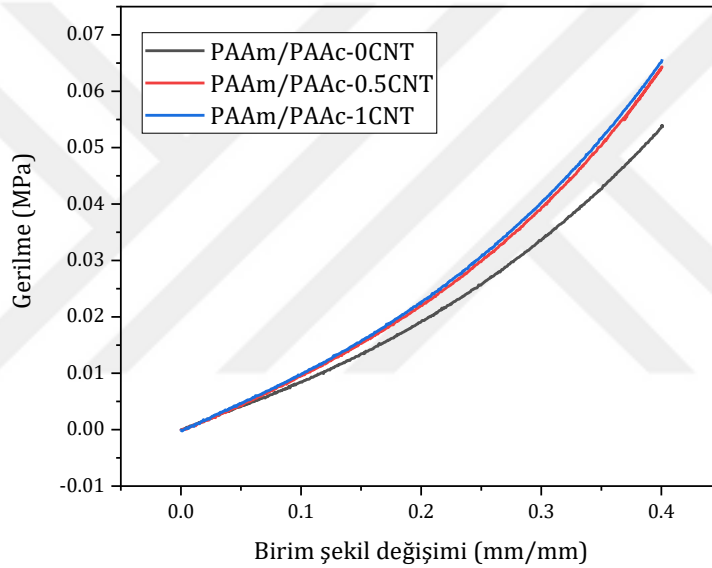
Tez çalışması kapsamında hazırlanan PAAm/PAAc-0CNT, PAAm/PAAc-0.5CNT ve PAAm/PAAc-1CNT hidrojellere ait şişme miktarları belirlenmiş ve sırasıyla 7,24±0,48; 6,39±0,74 ve 5,25±0,66 g/g olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda karbon nanotüp varlığı ve yapıdaki miktarının artması hidrojel yapının şişme kapasitesi etkilediği görülmüştür. Bu durum literatür ile uyumlu olup, karbon nanotüpün yapıya girmesiyle polimerizasyon reaksiyon tepkileri azalmış ve daha düşük şişme değerleri gözlenmiştir (Chen vd., 2019). Bununla birlikte karbon nanotüp yapısının hidrofobik karakterde olması şişme kapasitesinin düşmesine neden olduğu önceki literatür çalışmalarında yer almaktadır (Yaghoubi vd., 2021). Ayrıca, gözenekli hidrojel yapıyı işgal eden nanoparçacık takviyelerin hidrojelin şişme kapasitesini kısıtlamasını rapor eden literatür çalışmaları da bulunmaktadır (Zaragoza vd., 2015; Arjmandi & Ramezani, 2019).

Sentezlenen hidrojellerin ağ.% su içeriği  $\frac{W_{\text{şişmiş}} - W_{\text{kuru}}}{W_{\text{şişmiş}}} \times 100$  formülü kullanılarak % 84-88 olarak bulunmuştur. Bu değer insan kıkırdak dokusundaki su oranı (%65-80) (Mow vd., 1992) ile benzer bulunmuştur.



### 4.3. PAAm/PAAc-CNT Hidrojellerinin Basma Davranışı

Çok duvarlı karbon nanotüp katkılı PAAm/PAAc hibrit hidrojel oda sıcaklığında PBS sıvısında 0,4 birim şekil değişiminde (geriniminde), 1 dakika<sup>-1</sup> gerinim oranında basma deneyine maruz bırakılmıştır. 0,4 gerinim değerinde numunelerde herhangi bir hasar, çatlak veya yırtılma meydana gelmediği göz ile muayenede gözlenmiştir. Bütün hidrojel için doğrusal olmayan bir gerilim-gerinim tepkisi gözlenmiştir (Şekil 4.4). Gerinime bağlı mekanik tepki biyomedikal doku uygulamalarında istenen bir durumdur (Mostakhdemin vd., 2020). Sağlıklı oynar eklem kırıkdağı eklem sıvısına tam doymuş haldedir ve poroelastik ve gerinime bağlı davranışıyla günlük aktiviteler esnasında (yürüme, koşma, sandalyeye oturma ve kalkma, merdiven inme ve çıkma vb.) eklem sıvısının içeri dışarı hareketine imkan sağlamaktadır.

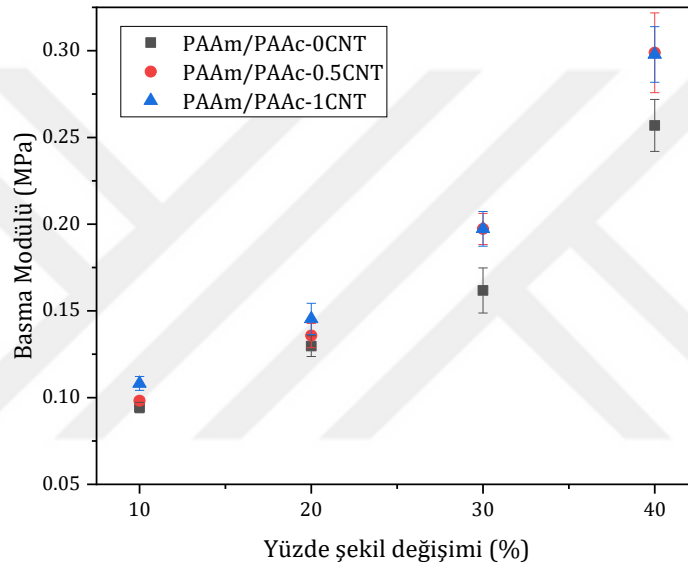


Şekil 4.4. PAAm/PAAc-CNT hidrojel hidrojel gerilme-birim şekil değişimi eğrileri.

Farklı gerinim değerlerine karşılık gelen basma modülü değerleri gerilme-birim şekil değişimi eğrisinin eğiminden hesaplanmıştır. Basma modülü değerleri test edilen malzeme grubu ve gerinime bağlı olarak değişmektedir ve bu değerler  $0,094 \pm 0,003$  ile  $0,299 \pm 0,023$  MPa aralığında bulunmuştur (Şekil 4.5). Bu sonuçlar insan eklem kırıkdağı serbest basma (unconfined compression) testi için rapor edilen anlık basma dayanımı (instantaneous compressive modulus) değerlerinin (1,63-2,75 MPa) (Bartnikowski vd. 2015; Bas vd., 2017) altında bulunmasına rağmen basma denge modülü (equilibrium modulus) değerlerinin (0,1-1 MPa) (Armstrong Mow, 1982; Korhonen vd., 2002; Jurvelin vd., 2003; Boschetti vd., 2004) alt sınırında yer almaktadır.

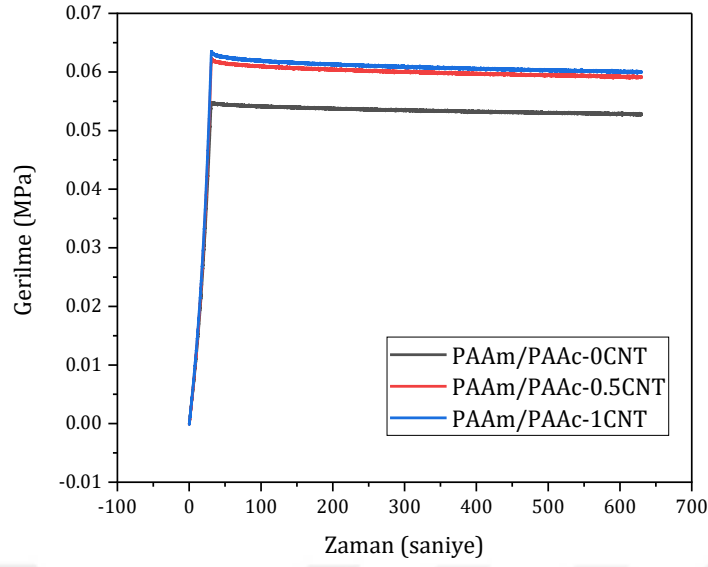
PAAm/PAAc hidrojele karbon nanotüp ilavesiyle basma modülü değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu artış test edilen bütün gerinim değerlerinde (0,1-0,4) gözlemlenmesine

rağmen gerinim değeri 0,3 ve 0,4'te kayda değer bulunmuştur. 0,1 gerinim değerinde basma modülü katkısız hidrojel için 0,094 MPa iken karbon nanotüp katkılı hidrojellerde çok az bir artış ile 0,098-0,108 MPa bulunmuştur. Öte yandan 0,4 gerinim değerinde ise basma modülü katkısız hidrojel için 0,257 MPa iken karbon nanotüp katkılı hidrojellerde kayda değer bir artış ile 0,298-0,299 MPa bulunmuştur. Klinik uygulamalarda hidrojinin 0,4 gerinim oranına ulaşması beklendiği için karbon nanotüp takviyesinin basma modülünü arttırdığı yorumlanabilmektedir. Karbon nanotüp katkı oranının %0,5'den 1'e çıkarılması basma modülü sonuçlarını kayda değer miktarda değiştirmemiştir. Katkısız ve CNT katkılı numunelerde gerinim değerinin 0,1'den 0,4'e yükselmesi basma modülünde artış göstermiştir.



**Şekil 4.5.** PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin %10-40 şekil değişimlerinde basma modülü değerleri.

Katkısız ve çok duvarlı karbon nanotüp katkılı hidrojellerin gerilme gevşeme davranışı gerinim değeri 0,4'te 600 saniye sabit tutularak incelenmiştir (Şekil 4.6). Yüklemeden hemen sonra gerilmeye ani bir düşüş ve ardından kademeli bir düşüş oluşumu gözlenmektedir. Benzer bulgular Prouvé vd. (2021) tarafından PAAm/PAAc hidrojellere yapılan gerilme gevşemesi testlerinde de rapor edilmiştir. Yapılan testler sonucunda gerilme gevşeme oranı (% 3,7–5,5) kıkırdak dokuya kıyasen (Soltz vd., 1998) çok daha düşük seviyelerde bulunmuştur. Bu tez çalışmasında kovalent çapraz bağlı hidrojeller kullanılmıştır. Kovalent çapraz bağlanmış hidrojellerde gerilme gevşemesi kıkırdak dokuya kıyasla minimum seviyede meydana gelmektedir (Mostakhdemin vd., 2021).



**Şekil 4.6.** PAAm/PAAc-CNT hidrojenlerin zamana göre gerilme gevşemesi davranışı.

Hidrojenlerde oluşan gerilme gevşemesi davranışı polimer matrisin viskoelastikliğine ve matris içi sıvının akışına atfedilmektedir (Chaudhuri vd., 2020). Gerilme gevşemesi testi esnasında polimer zincirlerinin uçlarında oluşan hareketlenme sebebiyle hidrojenler viskoelastik davranış göstermektedir (Cameron vd., 2011). Ağdaki yapısal deformasyondan kaynaklanan gevşemeye ek olarak yapıda bol miktarda bulunan interstisyel sıvı hareketi enerji kaybını ve viskoelastik tepkileri önemli ölçüde etkilemektedir (Zhao vd., 2010). İnterstisyel sıvının polimer ağ içindeki hareketi ve polimer gözenekli yapının akışkan geçişine karşı gösterdiği direnç mekanik gevşemeyi netice vermektedir (Hong vd., 2008). Bu durum poroelastisite olarak adlandırılmaktadır ve ağdaki interstisyel sıvının difüzyon katsayısı ile karakterize edilmektedir (Moeendarbary vd., 2013).

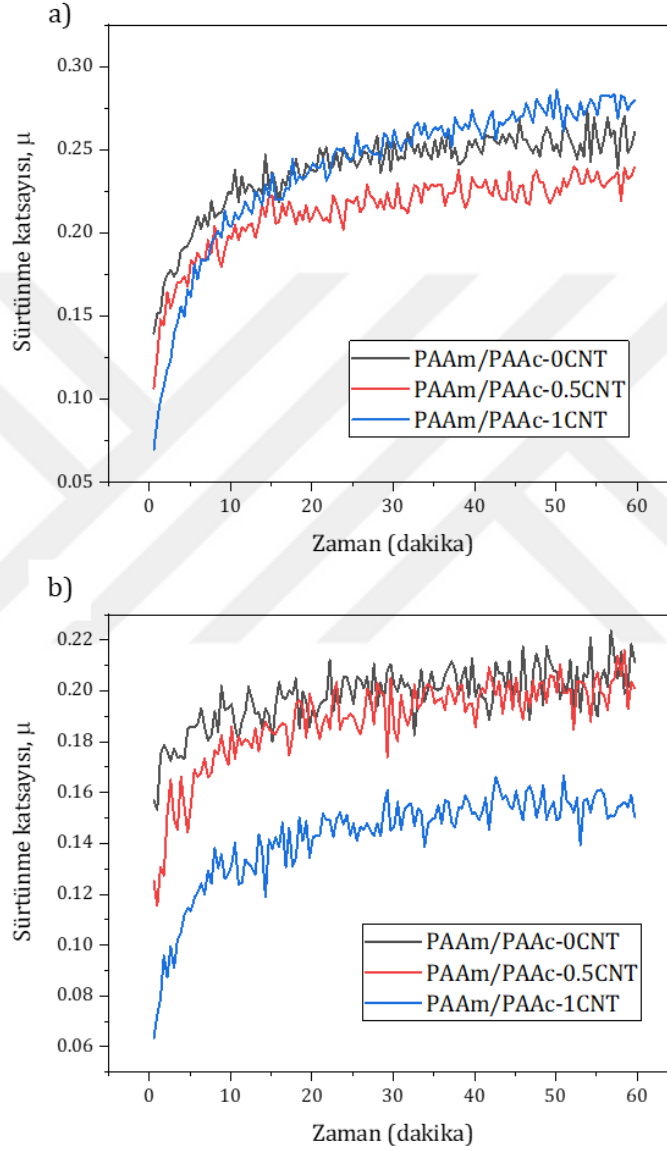
Katkısız PAAm/PAAc hidrojenin gerilme gevşeme oranı (% 3,7) çok duvarlı karbon nanotüp katkılı hidrojenlerin gerilme gevşeme oranından (% 5,2-5,5) daha düşük bulunmuştur (Tablo 4.1). Çok duvarlı karbon nanotüp yoğunluğunun gerilme gevşemesi üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

**Tablo 4.1.** PAAm/PAAc bazlı hidrojenlerin gerilme gevşemesi oranları.

Malzeme	Maksimum (Tepe) Gerilmesi, $\sigma_t$ (MPa)	Denge (Kararlılık) Gerilmesi, $\sigma_d$ (MPa)	Gevşeme oranı (%)
PAAm/PAAc-0CNT	0.055 ± 0.001	0.053 ± 0.001	3.7
PAAm/PAAc-0.5CNT	0.062 ± 0.003	0.059 ± 0.003	5.2
PAAm/PAAc-1CNT	0.064 ± 0.003	0.060 ± 0.003	5.5

#### 4.4. PAAm/PAAc-CNT Hidrojellerinin Sıvı Ortam Sürtünme Performansı

Katkısız ve farklı oranlarda CNT katkıli PAAm/PAAc hidrojellerin CoCrMo uyluk başına karşı iki farklı test sıvısında (PBS ve BCS) zamana bağlı sürtünme katsayısı grafikleri Şekil 4.7’de sunulmuştur.



**Şekil 4.7.** PAAm/PAAc-CNT hidrojellerinin PBS ve BCS sıvılarında zamana göre sürtünme katsayısı grafikleri.

Şekil 4.7.’de görüldüğü üzere PBS sıvısında yapılan deneylerde hidrojellerin sürtünme katsayısı 0,07-0,14’den başlayarak 15. dakikada hızlıca 0,20-0,24’e yükselmiştir ve sonrasında test boyunca bu değere yakın seyrederek (diğer bir ifadeyle kararlı hal alarak) test sonunda 0,24-0,28 seviyelerine ulaşmıştır. BCS sıvısında yapılan deneylerde benzer davranış daha

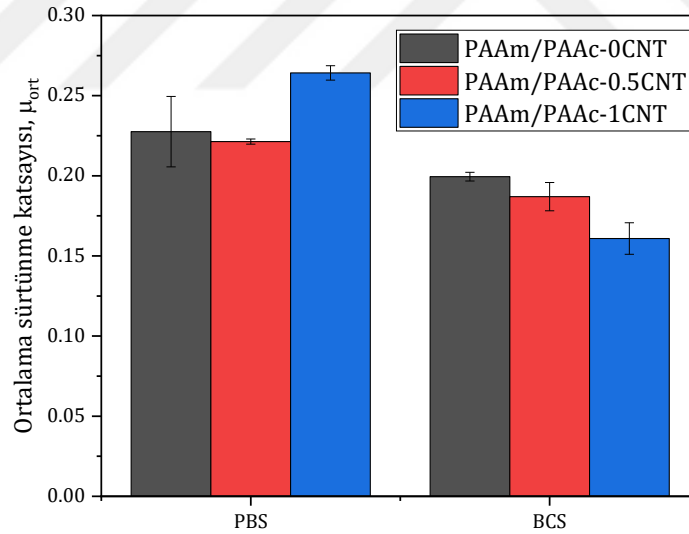
düşük sürtünme değerlerinde elde edilmiştir. BCS sıvısında hidrojellerin sürtünme katsayısı 0,06-0,15'den başlayarak 10. dakikada 0,13-0,19'a yükselmiştir ve sonrasında kararlı hal olarak test sonunda 0,15-0,21 seviyelerine ulaşmıştır. Testin ilk dakikalarında meydana gelen sürtünme katsayısındaki hızlı artış sıvıya tam doymuş olarak test edilen hidrojellerin çift fazlı (katı + sıvı) yapısına atfedilmektedir.

Sentezlenen hidrojeller kıkırdak dokuda olduğu gibi katı ve sıvı fazdan oluşan çift fazlı özellik göstermektedir. Mow vd. (1980) eklem kıkırdağının yağlama mekanizmasını açıklamak amacıyla dokunun katı ve sıvı fazdan oluştuğunu varsayan çift fazlı teoriyi ilk olarak literatüre kazandırmıştır. Bu teoriye göre sıvı faz tarafından taşınan yük eklem kıkırdağının sürtünme katsayısı ile ters orantılıdır. İlerleyen yıllarda çift fazlı teori farklı hidrojeller için araştırılmıştır (Murakami vd., 2014). Çift fazlı yağlama teorisi bu çalışmada elde edilen sonuçları açıklamada yardımcı olmaktadır. Hidrojel ağında depolanan su miktarı sürtünme sürecinde önemli bir rol oynamıştır. Hidrojel sıkıştırıldığında su temas alanına çıkarak sulu yağlama sağlamaktadır ve yük sıvı faz ile desteklenmektedir. Yükleme şiddetinin fazla olması ve uzun süre devam etmesi durumunda sıvı faz ortamdan uzaklaşarak yağlama etkisi ortadan kalkmaktadır. Bu sebeple, hidrojel ve karşıt alümina yüzey arasında katı-katı teması oluşmaktadır. Bu durum sürtünme katsayısının testin ilk dakikalarında hız bir şekilde yükselmesini netice vermektedir. Benzer bulgular literatürde rapor edilmiştir (Liu vd., 2020; Mostakhdemin vd., 2021).

Sürtünme deneylerinde statik yükün sürekli uygulanması ile belirli bir süre sonra AISI 52100 çelik bilye hidrojel yüzeyleriyle doğrudan temas etmektedir ve yük artık katı faz tarafından desteklenmektedir. Buna istinaden sürtünme katsayısı zamanla artmıştır. Testin başlangıcındaki gibi düşük sürtünme katsayıları yükün büyük kısmı sıvı faz tarafından desteklendiği durumda elde edilebilmektedir (Kanca vd., 2018a). Bu durum ise test esnasında polimer matristen ayrılan interstisyel sıvısının hidrojele yeniden emilimi ile sağlanabilmektedir. Doğal eklemler yürüyüş esnasında değişken yüklemeye maruz kaldığı için benzer yağlama mekanizmasının etkin olması ile düşük sürtünme katsayıları sergilemektedir. Bu bağlamda malzeme gruplarının sürtünme performansı test başlangıcındaki performansları ile kıyaslanmıştır. PAAm/PAAc-1CNT hidrojinin test başlangıcındaki sürtünme katsayısı (0,06) diğer test gruplarına kıyasen (PAAm/PAAc-0.5CNT için 0,11, PAAm/PAAc için 0,14) doğal eklem kıkırdağının sürtünme katsayısına (0,001-0,003) daha yakın bulunmuştur.

Şekil 4.8'de hidrojellere ait ortalama sürtünme katsayıları gösterilmektedir. Yaklaşık olarak 15. dakika kararlı hale geçiş zamanı olduğu için 15-120 dakika arasındaki sürtünme katsayısı verilerinin ortalaması alınarak test gruplarının ortalama sürtünme katsayıları rapor edilmiştir. Ortalama sürtünme katsayısı PBS ortamında 0,22-0,26 bulunurken BCS'de daha düşük seviyelerde 0,16-0,20 olarak bulunmuştur. BCS sıvısında yapılan deneylerde sürtünme katsayısının daha düşük bulunması PBS'de bulunan tuz iyonlarına ilave olarak BCS'de protein gibi makromoleküllerin (Albumin ve Globulin proteinleri vb.) hidrojel yüzeyine adsorbe olarak sınır yağlamanın daha etkin olmasına atfedilmektedir (Chen vd., 2013; Kanca vd., 2018a-b).

Ayrıca, BCS'nin viskozitesinin PBS'den daha yüksek olması hidrojel sıkıştırıldığında hidrojel-karşıtop arasında daha yüksek yük taşıma kapasitesi sağlamaktadır (Liu vd., 2020). Öte yandan, PAAm/PAAc hidrojele ilave edilen CNT nanoparçacıklar polimer zincirler arasındaki boşluklara yerleşeceği için zincirler arası boşluğun azalmasıyla yapının daha az su emmesine (daha az şişmesine) (Şekil 4.3) ve basma modülünün artmasına (Şekil 4.5) sebep olmuştur. Daha fazla intertisyel sıvıya sahip bir hidrojel sıkıştırıldığında gerilmenin büyük bir kısmı sıvı faz tarafından karşılanmaktadır. Yükün sıvı faz tarafından desteklenmesi sürtünme katsayısının düşmesine sebep olmaktadır. Öte yandan, daha fazla su emerek hidrojel yapının dayanımı azaldığında hidrojin yük altında elastik deformasyonu ve sürtünme testi esnasında elastik enerji kaybı (energy dissipation) artmaktadır. Bu durum ise sürtünme katsayısının artmasına sebep olmaktadır (Liu vd., 2020). Şekil 4.8 incelendiğinde, PBS'de yapılan deneylerde PAAm/PAAc hidrojele ağırlık % 0,5 CNT ilave edilmesi ile hidrojel yapıya emilen su miktarı azalsa bile hidrojin elastik deformasyonu azaldığı için sürtünme katsayısı da azalmıştır. CNT katkı oranı ağırlık % 1 olduğu durumda (hidrojeldeki sıvı faz oranı en düşük olduğu durumda) ise en yüksek sürtünme katsayısı bulunmuştur. Öte yandan BCS'de yapılan deneylerde sürtünme yüzeyinde oluşan sınır tabaka yağlama ve CNT ilavesi ile basma dayanımının artmasının sinerjistik etkisine istinaden sürtünme katsayısının azaldığı düşünülmektedir.



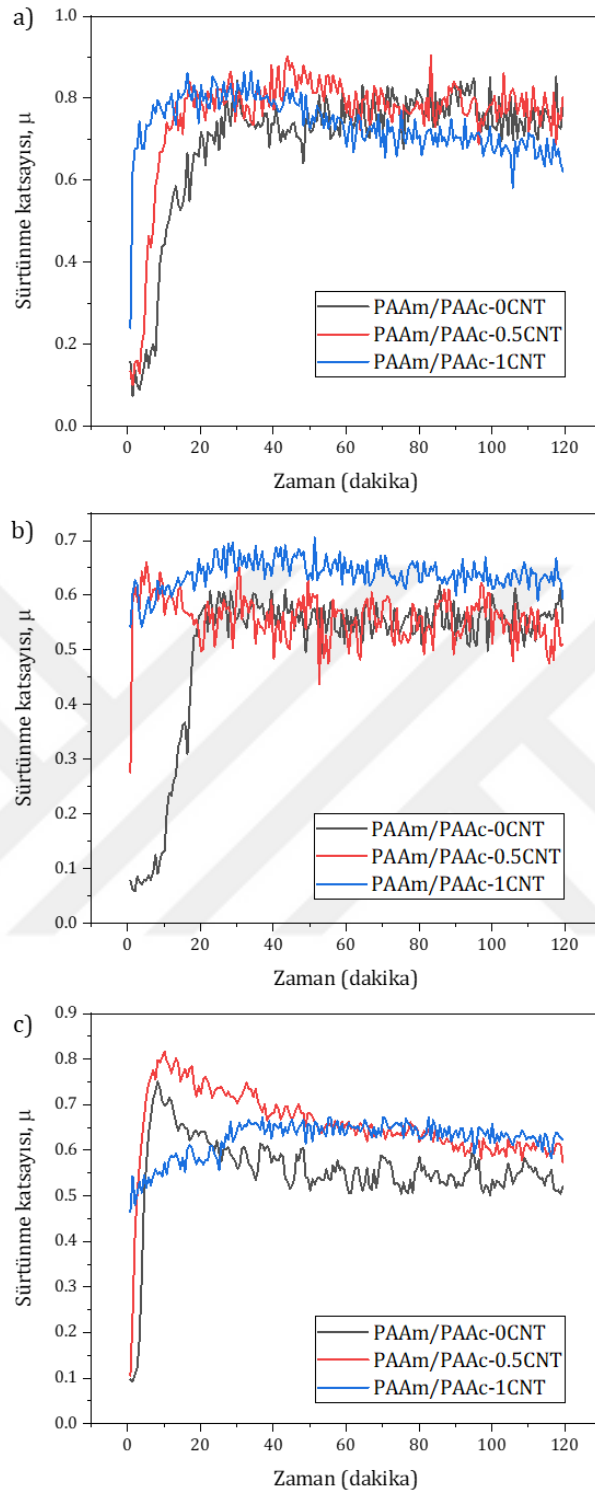
**Şekil 4.8.** PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin 2 N yük altında PBS ve BCS sıvılarında ortalama sürtünme katsayısı.

Hidrojel numune kalınlığı, triboloji testlerinde kullanılan yük, kayma hızı, yağlama ortamı gibi birçok faktörün hidrojellerin sürtünme özellikleri üzerinde büyük etkisi bulunmaktadır (Deng vd., 2020; Chan vd., 2021; Ujah vd., 2023). Bu sebeple farklı deneysel koşullardan elde edilen hidrojellerin sürtünme katsayısını karşılaştırmak zordur. Bu çalışmada sentezlenen PAAm/PAAc hidrojellerin sürtünme katsayısı Liu & Xiong (2020) ile kıyaslandığında uyumlu

bulunmuştur. Liu ve Xiong (2020) farklı oranlarda polimer ve kovalent çapraz bağlayıcı ajanı kullanarak kovalent ve fiziksel çapraz bağlı PAAm/PAAc hidrojel sentezlemiştir. Yazarlar bu hidrojellerin aşınma ve sürtünme performansı doğrusal git-gel test düzeneği kullanarak, 6 mm çapında paslanmaz çelik top karşısında, 2 mm strok mesafesinde, 2 mm/s kayma hızında, 2-8 N yük altında ve oda sıcaklığında değerlendirmiştir. Destile su ortamında yapılan deneylerde mol% 0,05 N,N'- metilenbisakrilamid (MBAA) kovalent çapraz bağlayıcı PAAm/PAAc molar oranı 3:1 olarak sentezlenen hidrojel için sürtünme katsayısı 0,24, 4:1 olarak sentezlenen hidrojel için ise 0,14 bulunmuştur. Bu çalışmada PAAm/PAAc ağırlık oranı yaklaşık 3,5:1 olarak sentezlenen hidrojel için PBS'te ortalama sürtünme katsayısı 0,25 bulunmuştur.

#### **4.5. PAAm/PAAc-CNT Hidrojellerinin Kuru Ortam Tribolojik Performansı**

Katkısız ve farklı oranlarda CNT katkılı PAAm/PAAc hidrojellerin AISI 52100 çeliğine karşı kuru ortamda farklı yükler altında zamana bağlı sürtünme katsayıları Şekil 4.9'da sunulmuştur.



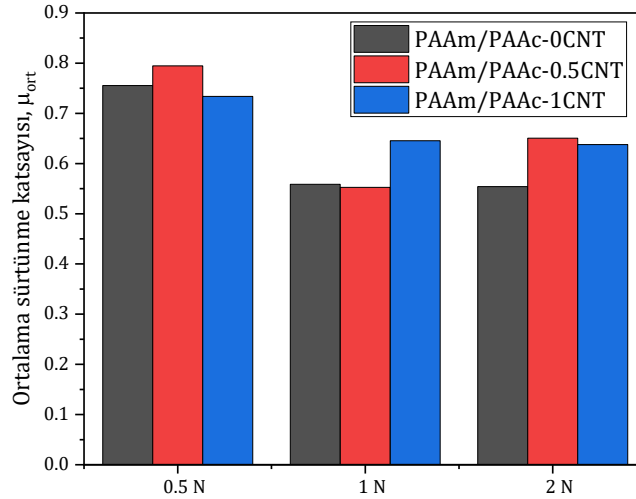
**Şekil 4.9.** PAAm/PAAc-CNT hidrojenlerin kuru ortamda a) 0.5 N, b) 1 N, ve c) 2 N altında zamana göre sürtünme katsayısı.

Şekil 4.9.'da görüldüğü üzere kuru ortamda yapılan deneylerde hidrojenlerin sürtünme katsayısı testin ilk dakikalarında hızlı bir şekilde artarak sonrasında kararlı duruma ulaşmıştır.



Yükün 0,5 N'dan 2 N'a çıkarılmasıyla kararlı hale geçiş süresi 20-30 dakikadan 8-10 dakikaya düşmüştür.

Şekil 4.10'da kuru ortamda test edilen hidrojelere ait ortalama sürtünme katsayıları verilmiştir. Yaklaşık olarak 20. dakika kararlı hale geçiş zamanı olduğu için 20-120 dakika arasındaki sürtünme katsayısı verilerinin ortalaması alınarak test gruplarının ortalama sürtünme katsayıları rapor edilmiştir. Ortalama sürtünme katsayısı 0,5 N yük altında 0,73-0,79 bulunurken yükün 1 N'a çıkmasıyla 0,55-0,65 aralığında bulunmuştur. Yükün artması polimer zincirler arasındaki çapraz bağın gevşemesine ve kısmen parçalanmasına neden olmaktadır. Bu durum bir ucu polimer ağa bağlı olmayan, karşıt yüzeye yapışma eğiliminde olmayan ve hidrojel yüzeyler üzerinde yağlayıcı olarak işlev görebilen sarkan polimer zincirleri (dangling chains) oluşturmaktadır. Neticede sürtünme katsayısı azalmıştır. Bu bulgular literatür tarafından desteklenmektedir (Gong, 2006; Arjmandi & Ramezani, 2019; Liu & Xiong, 2020). Ayrıca, Gong vd., (2000) tarafından açıklanan yüksek yük altında parçalanarak sürtünme yüzeyine dahil olan polimer zincirlerin viskoz bir tabaka oluşturması ile sürtünme katsayısını azalttığı düşünülmektedir. Yükün daha da artarak 2 N'a çıkarılması sürtünme katsayılarında kayda değer bir değişim ortaya koymamıştır. Aynı yük altında CNT katkısız veya katkılı malzeme gruplarının sürtünme katsayıları arasında kayda değer bir fark gözlenmemiştir. Bu bulguları destekler nitelikte Arjmandi & Ramezani (2019) silika nanoparçacık takviyeli aljinat/akrilamid hidrojellerin kuru ortam sürtünme katsayıları arasında istatistiksel bir fark bulmamıştır.

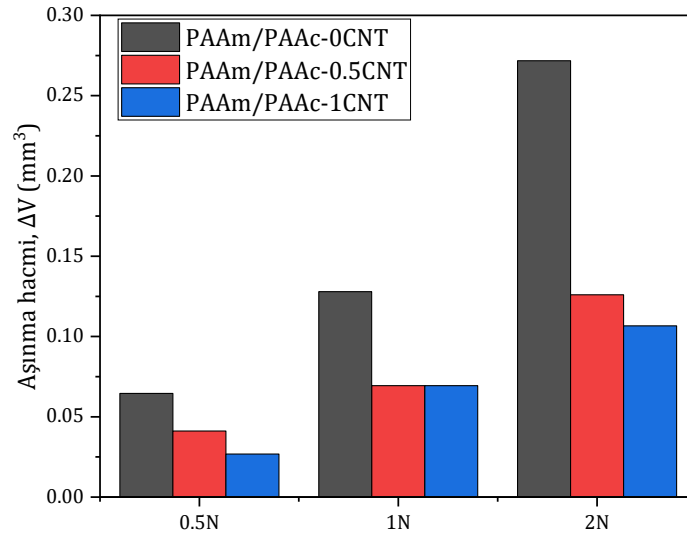


**Şekil 4.10.** PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin kuru ortamda 0.5-2 N altında ortalama sürtünme katsayısı.

Aynı yük altında (2 N) kuru ortamda yapılan testler (Şekil 4.10) sıvı ortamda (PBS ve BCS) yapılan testler (Şekil 4.8) ile kıyaslanmıştır. Kuru ortamda yapılan testlerde 0,55-0,65 olarak

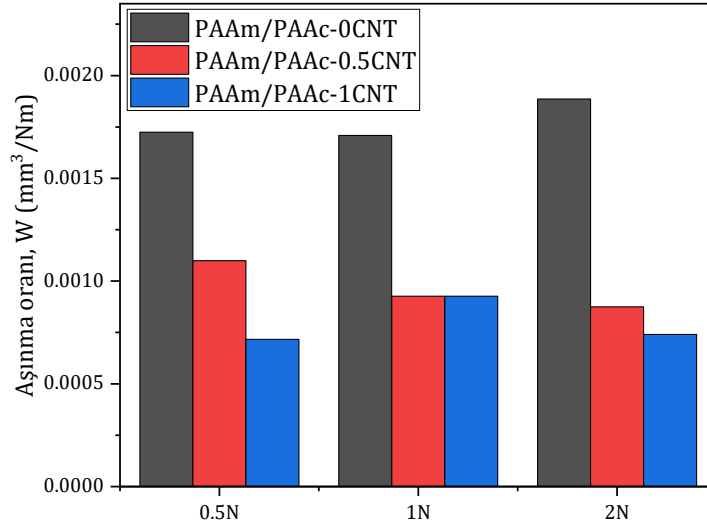
bulunan sürtünme katsayısı PBS'de bulunan tuz iyonlarına adsorbe olan su moleküllerinin hidrojel yüzeyinde sınır yağlama oluşturması ile (Zhang vd., 2016) 0,22-0,26 seviyelerine düşmüştür. BCS sıvısı kullanımı ile sürtünme katsayısı daha da düşmüştür. Sıvı ortamda yapılan deneylerde kullanılan hidrojeller deney öncesi PBS'de şişirildiği için rijitliği kuru ortamda kullanılan hidrojellere göre daha düşük olacaktır. Böylece karşıt top ile hidrojel arasında sıvı ortamda yapılan testlerde kuru ortama göre daha geniş temas alanı oluşacaktır. Temas alanının artması sürtünme katsayısını arttırdığı bilinmektedir. Ayrıca temas alanı artması yüzey basıncını azaltarak sürtünme katsayısını değiştirebilir. Bu koşullara rağmen sıvı ortamın kuru ortama kıyasen sürtünme katsayısını azalttığı bu durum bir sınırlama olarak ortaya çıkmaktadır.

Kuru ortamda test edilen PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin yüzeyinde oluşan aşınma izleri göz ile muayenede görülebilmektedir. Şekil 4.11'de hidrojellere ait Bölüm 3.2.5.2'de açıklanan yöntemle hesaplanan aşınma hacimleri verilmiştir. Bütün yükleme koşullarında PAAm/PAAc hidrojellere CNT ilavesiyle aşınma hacminde kayda değer bir azalma meydana gelmiştir. Örnek olarak, 0,5 N yük altında katkısız PAAm/PAAc hidrojelde 0,065 mm<sup>3</sup> olan aşınma hacmi ağ.% 0,5 CNT ilavesiyle %37'lik bir azalma ile 0,041 mm<sup>3</sup>'e ve ağ.% 1 CNT ilavesiyle %58'lik bir azalma ile 0,027 mm<sup>3</sup>'e düşmüştür. 2 N yük altında ise en yüksek aşınma hacmi katkısız PAAm/PAAc hidrojelde 0,272 mm<sup>3</sup> iken en düşük aşınma hacmi ise PAAm/PAAc-1CNT hibrit hidrojelde %61'lik bir azalma ile 0,107 mm<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Sentezlenen hidrojellerin aşınma direncini değerlendirirken CNT ilavesi ile ilişkili yapısal değişikliklerin dikkate alınması gerekmektedir. Nispeten düşük dayanıma sahip PAAm/PAAc polimer matris içine ilave edilen sert CNT nano parçacıkların yapıda homojen dağılmasıyla oluşan hibrit yapı plastik deformasyona karşı direncin artmasını netice vermiştir (Şekil 4.4 ve 4.5). CNT nano parçacıkların yapıda homojen dağılımı SEM görüntüleri ile desteklenmiştir (Şekil 4.2). Aşınma hacminin azalması plastik deformasyon direncinin artmasına ilave olarak CNT'ler tarafından koruyucu bir yağlama filmi oluşturulmasına atfedilmektedir (Awasthi vd., 2020). Öte yandan, yükün artması bütün malzeme gruplarında hacim kaybını arttırmıştır. Örnek olarak PAAm/PAAc-1CNT hibrit hidrojin hacim kaybı yükün 0,5 N'dan 1 N' a çıkarılması ile 1,55 kat artarken 2 N'a çıkması durumunda 2,96 kat artmıştır. Bu durum artan yük ile meydana gelen plastik deformasyon miktarının artışına atfedilmektedir.



**Şekil 4.11.** PAAm/PAAc-CNT hidrojellerin kuru ortamda 0.5-2 N altında aşınma hacmi.

Mevcutta hidrojellerin aşınma davranışını tahmin etmek için kullanılan bir aşınma yasası yoktur. Fakat farklı malzemelerin farklı yükleme parametreleri altında aşınma davranışını değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan Archard eşitliği (Denklem 3.4) hidrojeller için de kullanılmaktadır (Bonyadi & Dunn, 2020a; Awasthi vd., 2020). CNT katkısız ve ağ.% 0,5 ve 1 CNT katkılı PAAm/PAAc hidrojellere farklı yükler altında yapılan aşınma testleri sonucunda Archard eşitliği ile hesaplanan aşınma oranları Şekil 4.12’de verilmiştir. Aşınma oranı değerleri PAAm/PAAc-0CNT için  $171-189 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  iken PAAm/PAAc-0,5CNT için  $87-110 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  ve PAAm/PAAc-1CNT için ise  $72-93 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  hesap edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur. Awasthi vd. (2020) ise CNT katkılı nikel nanopartiküller ile gömülü PAAm hidrojinin aşınma oranını  $170 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  bulmuştur. Yükün artmasıyla birlikte aşınma oranları benzer değerlerde seyretmektedir. Bu durum deneylerde uygulanan kayma mesafesi sabit olduğu için yükün artış oranı ile polimer ağ yapısında meydana gelen plastik deformasyona bağlı aşınma hacmi artış oranı arasında doğrusala yakın bir ilişki varlığını ortaya koymaktadır. SEM görüntüleri aşınma izinde plastik deformasyon oluşumunu doğrulamaktadır (Şekil 4.13, 4.14, 4.15).



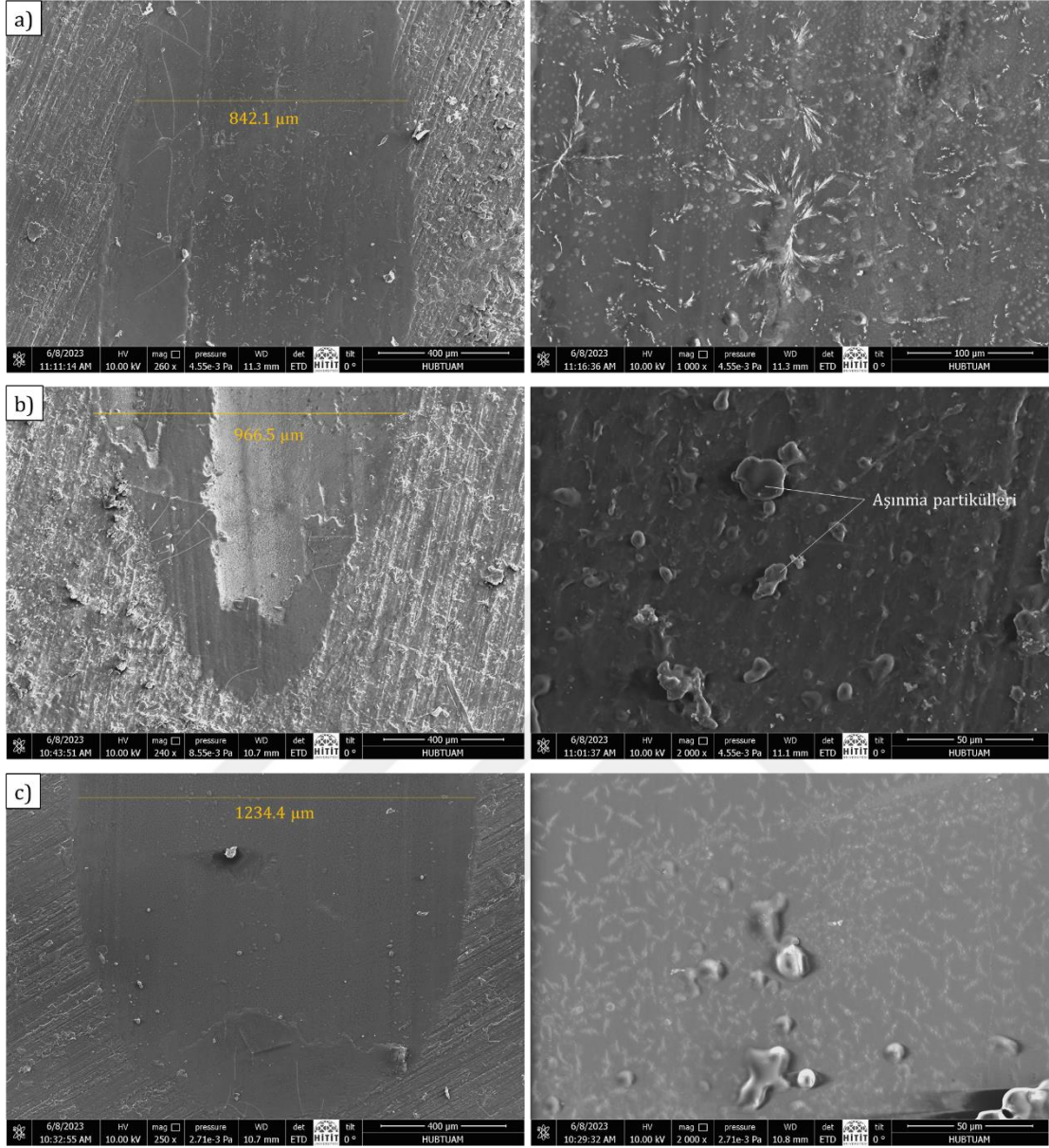
**Şekil 4.12.** PAAm/PAAc-CNT hidrojenlerin kuru ortamda 0,5-2 N altında aşınma oranı.

Şekil 4.13'te, 4.14'te ve 4.15'te sırasıyla PAAm/PAAc, PAAm/PAAc-0.5CNT ve PAAm/PAAc-1CNT hidrojenlerin üç farklı yük altında (0,5, 1 ve 2 N) aşındırılması sonucunda oluşan aşınma izlerinin SEM resimleri verilmiştir. Uygulanan yükün artmasıyla aşınma izi genişliği artmıştır. Aşınma izi genişliği PAAm/PAAc hidrojel için 0,5 N'da 842,1  $\mu\text{m}$ , 1 N'da 966,5  $\mu\text{m}$  ve 2 N'da 1234,4  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. PAAm/PAAc hidrojenlere CNT takviye elemanı katılması aşınma izi genişliğinin azalmasını netice vermiştir. Aşınma izi profilinin şekli aşınma mekanizmaları hakkında bilgi sağlayan özelliklerden biridir. Sentezlenen hidrojenlerin aşınma izi profili U-şekline yakın bir profile sahiptir (Şekil 3.2). U-şeklinde oluşan aşınma izi profili testin başlangıcında meydana gelen önemli plastik deformasyon nedeniyle daha yüksek yükler ile ilişkilendirilmiştir (Bonyadi & Dunn, 2020b). Profilmere sonuçlarını destekler nitelikte SEM analizlerinde hasar mekanizması olarak plastik deformasyon oluşumu dikkat çekmektedir.

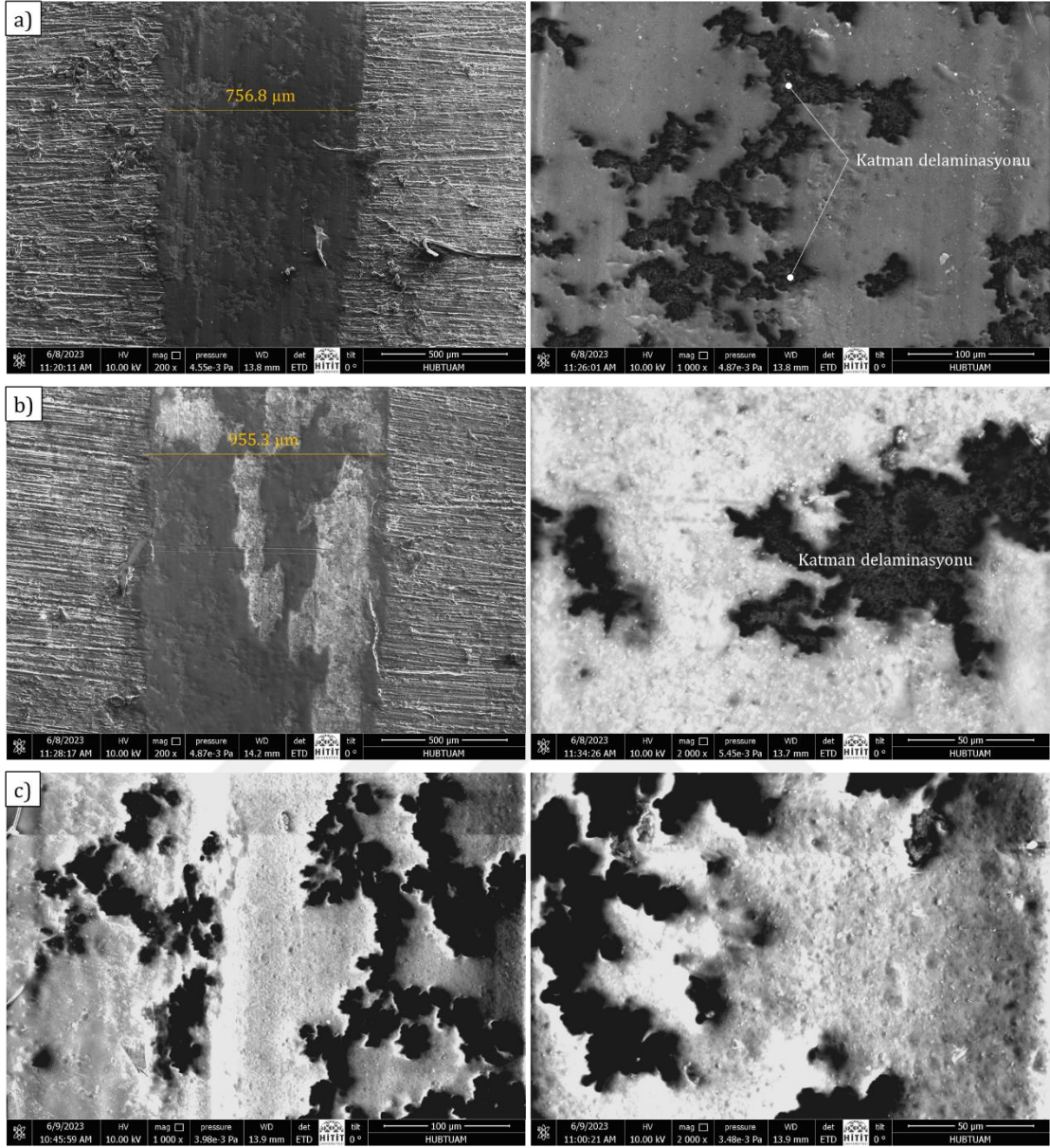
PAAm/PAAc hidrojelde baskın olarak adesiv ve az miktarda abraziv aşınma mekanizması etkin olmuştur. Adesiv aşınma mekanizmasının bir göstergesi olarak plastik deformasyon oluşumu dikkat çekmektedir. Bu bulguları destekler nitelikte önceki çalışma poliakrilamid hidrojenlerin adhesiv ve abraziv aşınma mekanizmalarının kombinasyonu ile aşındırıldığını ortaya koymuştur (Bonyadi & Dunn, 2020b). Adesiv aşınma temas halinde olan yüzeyler arasındaki sürtünme katsayısı artışı ile ilişkilidir (Stachowiak & Batchelor, 2013). Sürtünme direnci birbirine temas eden pürüzlerin yapışmasından kaynaklanmaktadır. Arjmandi vd., (2018) tarafından belirtildiği gibi katı ve pürüzsüz bir karşıt yüzey hidrojel üzerinde kaydığında adesiv sürtünme oluşarak polimer zincirlerin elastik deformasyonu ile sürtünme katsayısı artmaktadır (Şekil 4.10). Abraziv aşınma ise aşındırıcı sert topun nispeten yumuşak hidrojel yüzeyinde kayma yönü boyunca bazı çizikler oluşturmasıyla meydana gelmiştir. Abraziv aşınmanın en önemli kısmı teğetsel kayma hareketlerinden ve mikroskobik pürüzlerin giderilmesinden kaynaklanmaktadır.

PAAm/PAAc hidrojele CNT nanoparçacık takviyesi abraziv aşınma etkisini azaltmıştır. Bu bulgular literatürde rapor edilen nanoparçacık takviyeli hidrojelilerin aşınma mekanizmaları ile uyumlu bulunmuştur (Wei vd., 2019). PAAm/PAAc-0.5CNT hidrojelde adesiv aşınmanın etkisiyle meydana gelen katman delaminasyonu meydana getirmiştir. PAAm/PAAc-1CNT hidrojel yüzeyinde kayma yönü boyunca mikro oluklanma (microplowing) olduğu görülmektedir. Mikro oluklanma sünek malzemelerle ilişkilidir ve sığ oluklar ve plastik birikimi ile karakterize edilmektedir. Uygulanan yükün artması mikrooluklanma derecesini arttırmıştır. Adesiv oluklar (adhesive grooves) yüzeysel tabakanın ayrılmasına ve yakınlarda bir miktar aşınma kalıntısına (wear debris) yol açmıştır. Aşınma kalıntısının varlığı aşınma sırasında delaminasyon mekanizması ile malzeme yüzeyinin koptuğunu kanıtlar (Awasthi, 2020). Ayrıca yüksek yükte yüzeylede sıvanma (smearing) oluşumu gözlenmiştir. Arjmandi vd. (2018) aljinat/poliakrilamid hidrojellerde kuru koşulda yaptığı aşınma deneyi sonrasında adesiv aşınma mekanizmasının baskın olduğunu ve uygulanan yükün artmasıyla yüzey oyuklaşması (pitting) ile yorulma aşınmasının oluştuğunu bildirmiştir. Aşınmış yüzey morfolojisi düşük yükte hafif oluklanma çizgileri (ploughing grooves), yüksek yükte ise önemli ölçüde yüzey oyulması (pitting) ile daha şiddetli deformasyona geçildiğini göstermektedir.

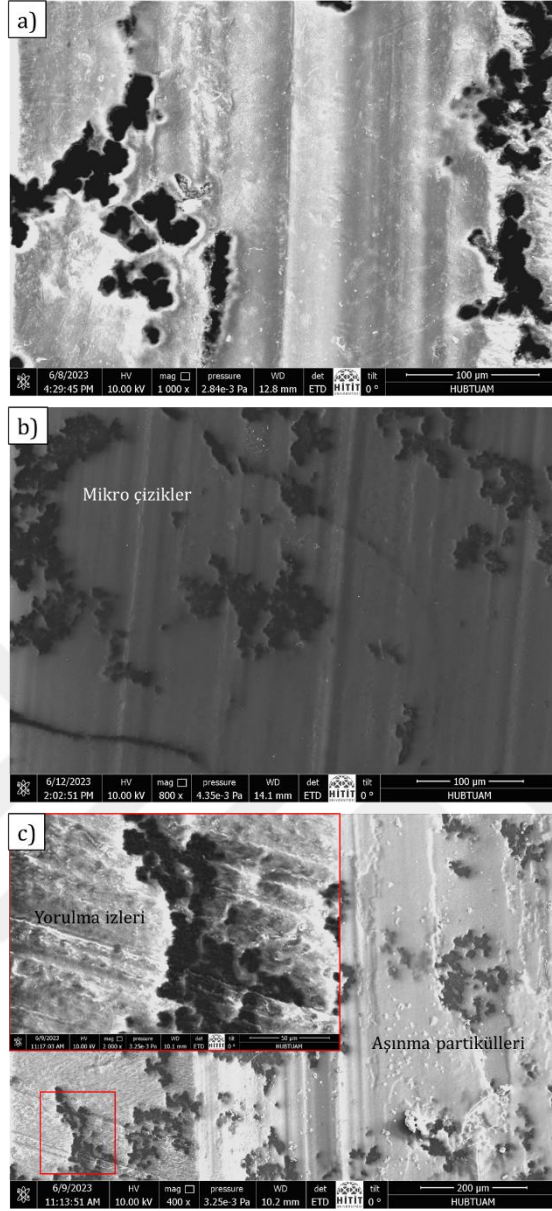
Eklem kırırdağı aşınması proteoglikan kaybı ve kolajen ağı değişiminden kaynaklanmaktadır (Wu vd., 2019) ve aşınma mekanizması adesiv, abraziv ve yorulma aşınması olarak kategorize edilmektedir (Mow & Soslowsky, 1991).



Şekil 4.13. PAAm/PAAc hidrojenlerin kuru ortamda a) 0,5, b) 1 ve c) 2 N yük altında aşınma izi SEM görüntüleri.



**Şekil 4.14.** PAAm/PAAc-0.5CNT hidrojenlerin kuru ortamda a) 0,5, b) 1 ve c) 2 N yük altında aşınma izi SEM görünüşleri.



**Şekil 4.15.** PAAm/PAAc-1CNT hidrojenlerin kuru ortamda a) 0,5, b) 1 ve c) 2 N yük altında aşınma izi SEM görünümüleri.



## SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada katkısız ve farklı oranlarda (ağ.% 0,5 ve 1) CNT katkılı PAAM/PAAc hidrojeller sentezlenerek yapısal, mekanik ve tribolojik karakterizasyonu yapılmıştır. Aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir;

- FTIR analizi sonucunda, PAAM/PAAc hidrojellerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği bununla birlikte karbon nanotüpün yapıya katıldığı doğrulanmıştır.
- SEM ile görüntüleme analizinde, hidrojellerin artan karbon nanotüp miktarı ile hafif oranda çatlaklar görülmesine rağmen karbon nanotüpün yapıya homojen bir şekilde dağıtıldığı gözlemlenmiştir.
- Şişme deneyleri sonucunda, karbon nanotüp içermeyen hidrojellerin daha yüksek oranda şiştikleri belirlenmiştir. Buna ilaveten yapıda hidrofobik karakterdeki karbon nanotüp miktarının artması ile şişme miktarının azaldığı tespit edilmiştir.
- Basma deneylerinde test edilen bütün numuneler lineer olmayan bir gerilim-gerinim tepkisi göstermiştir. Basma modülü değerleri test edilen malzeme grubu ve gerinime bağlı olarak değişmektedir.
- Bu çalışma kapsamında geliştirilen hidrojellerde 0,094-0,299 MPa aralığında bulunan basma modülü eklem kırırdağı için rapor edilen basma modülü (0,1-2 MPa) aralığında bulunmuştur.
- PAAM/PAAc hidrojele karbon nanotüp ilavesiyle basma modülü değerlerinde artış gözlenmiştir. Karbon nanotüp katkı oranının %0,5'den 1'e çıkarılması basma modülü sonuçlarını kayda değer miktarda değiştirmemiştir.
- Katkısız PAAM/PAAc hidrojin gerilme gevşeme oranı (% 3,7) çok duvarlı karbon nanotüp katkılı hidrojellerin gerilme gevşeme oranından (% 5,2-5,5) daha düşük bulunmuştur.
- Sıvı ortamda sürtünme katsayısının testin ilk 10-20 dakikasında hızlı bir şekilde artış gösterip sonra kararlı bir hal aldığı görülmektedir. Bu durum çift fazlı yapıya sahip hidrojelden interstisyel sıvısının uygulanan yükün etkisiyle zamanla uzaklaşmasına atfedilmektedir.
- Ortalama sürtünme katsayısı PBS ortamında 0,22-0,26 bulunurken BCS'de daha düşük seviyelerde 0,15-0,20 olarak rapor edilmiştir. BCS sıvısında yapılan deneylerde sürtünme katsayısının daha düşük bulunması PBS sıvısında bulunan elektrolitlere ilave olarak BCS sıvısında Albumin ve Globulin proteinlerinin yer alması ile sınır yağlamının daha etkin olmasına atfedilebilir.
- Kuru ortamda yapılan deneylerde ortalama sürtünme katsayısı 0,55 ile 0,65 arasında bulunmuştur. Ortalama sürtünme katsayısı sıvı ortamda yapılan deneylere kıyasen önemli ölçüde artmıştır.

- PAAM/PAAc hidrojele CNT katılması ile aşınma hacmi kayda değer miktarda azalmıştır. En düşük hacim kaybı ağırlık % 1 CNT katkılı hidrojelden elde edilmiştir. Aşınma hacmi ağırlık % 1 CNT katkılı nanokompozitte katkısız hidrojele kıyasen %58-61 azalmıştır.
- CNT ilavesi ile aşınma hacmindeki azalma yüksek sertlik ve dayanıma sahip CNT'nin yapıya homojen dağılımı sonucunda artan plastik deformasyon direncine ve CNT tarafından oluşturulan koruyucu yağlama filme atfedilebilir.
- Aşınma deneylerinde uygulanan yükün 0,5 N'dan 2 N'a çıkarılması bütün malzeme gruplarında plastik deformasyon miktarını artırarak hacim kaybını arttırmıştır. Uygulanan yükün 3 kat artması hacim kaybında 2,06-3,21 kat artışa sebep olmuştur.
- Katkısız ve CNT katkılı PAAM/PAAc hidrojellerin aşınma izi SEM analizleri plastik deformasyon, abrasyon ve adesyon aşınma mekanizmalarının baskın olduğunu göstermektedir.

Bu tez çalışması sonrasında yapılabilecek potansiyel çalışmalara yönelik öneriler aşağıda sunulmuştur;

- Geliştirilen hidrojellerin mekanik dayanımı insan vücudunda oynar eklemlerdeki yük karşılayan uygulamaların gereksinimlerini yerine yerine getirmek için yeterli değildir. Klinik uygulamalar için önerilmeden önce hidrojellerin sentezleme yönteminin daha da geliştirilmesi gerekmektedir.
- Bu çalışmada yapılan aşınma ve sürtünme deneylerinde kayma hızı yürüyüş döngüsü esas alınarak seçilmiştir. Günlük yaşamda ise sadece yürüyüş değil aynı zamanda tempolu yürüyüş, koşu gibi daha yüksek eklem hızları içeren aktiviteler bulunmaktadır. Geliştirilen malzemelerin sürtünme ve aşınma performansı kayma hızının yüksek olduğu durumlar için incelenebilir.
- İnsan vücudunda yer alan oynar eklemler (el parmağı, dirsek, diz vb.) farklı ebatlarda olduğu için birbirine göre izafi hareket yapan oynar eklem elemanları arasında kayma mesafesi farklılık göstermektedir. Bu çalışmada kayma mesafesi 5 mm'de sabit tutulmuştur. Bu mesafe azaltılarak/arttırılarak kayma mesafesinin geliştirilen hidrojellerin tribolojik performansına etkileri irdelenebilir.
- Bu çalışmada CNT katkı oranı ağırlık % 0,5 ve 1 olarak seçilmiştir. Bu oran arttırılarak geliştirilecek malzemenin topaklanma eğilimi, basma ve tribolojik özellikleri incelenebilir.
- Kıkırdak onarımı için geliştirilen hidrojellerin mekanik ve tribolojik özellikleri farklı takviye elemanları (grafen, silisyum karbür ve nitrür vb.) ile arttırılabilmektedir. Bu çalışmanın temelini oluşturan PAAM/PAAc hidrojele bahsi geçen takviye elemanları ilave edilerek geliştirilecek PAAM/PAAc esaslı hidrojellerin aşınma performansı değerlendirilebilir.
- Literatüre bakıldığında kıkırdak onarımı için geliştirilen hidrojellerin sürtünme performansı PBS ve BCS'ye ek olarak hayvanlardan elde edilen eklem sıvısında

değerlendirilmektedir. Yüksek maliyetten dolayı mevcut çalışmada kullanılmayan hayvan eklem sıvısı ilerleyen çalışmalarda kullanılarak bu sıvının geliştirilen hidrojelin tribolojik performansına etkisi araştırılabilir.

- Hidrojellerde yükleme durumunda meydana gelen enerji kaybı (energy dissipation) etkisini azaltmak amacıyla daha düşük kalınlıkta (1-2 mm) sentezlenecek hidrojellerin polieter eter keton (PEEK) gibi yük karşılayabilen taban biyomalzeme üzerine entegrasyonu ile geliştirilecek malzemeler üzerinde sürtünme deneyleri yapılabilir.
- Geliştirilen kompozit hidrojellerin tribolojik performansı eklem simülatörü çalışmalarını kapsayan in-vitro testlerle ve sonrasında hayvansal çalışmaları kapsayan in-vivo testlerle detaylıca değerlendirilebilir.



## KAYNAKÇA

- Alakbarov, V. (2013). *Kıkırdak Defektlerinin onarımında yağ Grefti kullanımı* (Doctoral dissertation, Bursa Uludag University (Turkey)).
- Archard, J.F., 1980. *Wear Theory and Mechanisms*. New York, NY, ASME. New York, NY.
- Arjmandi M., Ramezani M., Nand A., Neitzert T., 2018, Experimental study on friction and wear properties of interpenetrating polymer network alginate-polyacrylamide hydrogels for use in minimally invasive, *Wear* 406–407, 194-204
- Arjmandi, M., & Ramezani, M. (2019). Mechanical and tribological assessment of silica nanoparticle-alginate-polyacrylamide nanocomposite hydrogels as a cartilage replacement. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 95, 196-204.
- Armstrong, C. G., & Mow, V. C. (1982). Variations in the intrinsic mechanical properties of human articular cartilage with age, degeneration, and water content. *JBJS*, 64(1), 88-94.
- Athanasίου, K. A., Darling, E. M., Hu, J. C., DuRaine, G. D., & Reddi, A. H. (2017). *Articular cartilage*. Crc Press.
- Aydoğan S., 2015, Kontrollü ilaç salım sistemleri için polimer kompozit malzemelerin geliştirilmesi, karakterizasyonu ve uygulaması.
- Awasthi, S., Gaur, J. K., & Bobji, M. S. (2020). Advanced ferrogels with high magnetic response and wear resistance using carbon nanotubes. *Journal of Alloys and Compounds*, 848, 156259.
- Awasthi, S., Gaur, J. K., Bobji, M. S., & Srivastava, C. (2022). Nanoparticle-reinforced polyacrylamide hydrogel composites for clinical applications: a review. *Journal of Materials Science*, 57(17), 8041-8063.
- Baipai, S.K., Sonkusley, J., 2002, Hydrogels for oral drug delivery of peptides: synthesis and characterization, *J. App. Polym. Sci.*, 83:1717-1729
- Bartnikowski, M., Wellard, R. M., Woodruff, M., & Klein, T. (2015). Tailoring hydrogel viscoelasticity with physical and chemical crosslinking. *Polymers*, 7(12), 2650-2669.
- Bas, O., De-Juan-Pardo, E. M., Meinert, C., D'Angella, D., Baldwin, J. G., Bray, L. J., ... & Hutmacher, D. W. (2017). Biofabricated soft network composites for cartilage tissue engineering. *Biofabrication*, 9(2), 025014.
- Bauhofer, W., & Kovacs, J. Z. (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites science and technology*, 69(10), 1486-1498.
- Beddoes C. M., Whitehouse M. R., Briscoe W: H., Su B., 2016, Hydrogels as a Replacement Material for Damaged Articular Hyaline Cartilage, *Materials*, 9, 443.
- Behabtu, N., Young, C. C., Tsentalovich, D. E., Kleinerman, O., Wang, X., Ma, A. W., ... & Pasquali, M. (2013). Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *science*, 339(6116), 182-186.
- Bodugoz-Senturk H., Macias C.E., Kung J.H., Muratoglu O.K., 2009, Poly(vinyl alcohol)-acrylamide hydrogels as load-bearing cartilage substitute, *Biomaterials* 30, 589–596.
- Bonyadi, S. Z., & Dunn, A. C. (2020)a. Compositional dependence of polyacrylamide hydrogel abrasive wear resistance. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(12), 5444-5451.

- Bonyadi, S. Z., & Dunn, A. C. (2020)b. Brittle or Ductile? Abrasive wear of polyacrylamide hydrogels reveals load-dependent wear mechanisms. *Tribology Letters*, 68, 1-14.
- Boschetti, F., Pennati, G., Gervaso, F., Peretti, G. M., & Dubini, G. (2004). Biomechanical properties of human articular cartilage under compressive loads. *Biorheology*, 41(3-4), 159-166.
- Buxton, A. N., Zhu, J., Marchant, R., West, J. L., Yoo, J. U., & Johnstone, B. (2007). Design and characterization of poly (ethylene glycol) photopolymerizable semi-interpenetrating networks for chondrogenesis of human mesenchymal stem cells. *Tissue engineering*, 13(10), 2549-2560.
- Byrme, M. E., Park, K., Peppas N.A., 2002, Molecular imprinting within hydrogels, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54:149-161
- Cameron, A. R., Frith, J. E., & Cooper-White, J. J. (2011). The influence of substrate creep on mesenchymal stem cell behaviour and phenotype. *Biomaterials*, 32(26), 5979-5993.
- Cascone S., Lamberti G., 2020, Hydrogel-based commercial products for biomedical applications: A review, *International Journal of Pharmaceutics*, 573, 118803.
- Chan, J. X., Wong, J. F., Petrú, M., Hassan, A., Nirmal, U., Othman, N., & Ilyas, R. A. (2021). Effect of nanofillers on tribological properties of polymer nanocomposites: A review on recent development. *Polymers*, 13(17), 2867.
- Chaudhuri, O., Cooper-White, J., Janmey, P. A., Mooney, D. J., & Shenoy, V. B. (2020). Effects of extracellular matrix viscoelasticity on cellular behaviour. *Nature*, 584(7822), 535-546.
- Chen, K., Zhang, D., & Wang, S. (2013). Start-up friction properties of poly (vinyl alcohol)/nano-hydroxyapatite/silk composite hydrogel. *Materials Express*, 3(3), 265-272.
- Chen, C., Wang, Y., Meng, T., Wu, Q., Fang, L., Zhao, D., Zhang, Y., Li, D. 2019, Electrically conductive polyacrylamide/carbon nanotube hydrogel: reinforcing effect from cellulose nanofibers, *Cellulose*, 26, 8843-8851.
- Çayır, T. (2018). Hareketli eklem kıkırdağının yapısal ve elementel karakterizasyonun yapılması.
- Çırak, Z. D., & Yakıncı, D. B. (2020). Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyouyumlu biyomalzemeler. İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi, 8(2), 515-526.
- De Volder, M. F., Tawfick, S. H., Baughman, R. H., & Hart, A. J. (2013). Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *science*, 339(6119), 535-539.
- Deng, Y., Sun, J., Ni, X., & Xiong, D. (2020). Multilayers of poly (ethyleneimine)/poly (acrylic acid) coatings on Ti6Al4V acting as lubricated polymer-bearing interface. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 108(5), 2141-2152.
- Ebihara, G., Sato, M., Yamato, M., Mitani, G., Kutsuna, T., Nagai, T., ... & Mochida, J. (2012). Cartilage repair in transplanted scaffold-free chondrocyte sheets using a minipig model. *Biomaterials*, 33(15), 3846-3851.
- Faturechi, R., Karimi, A., Hashemi, A., Yousefi, H., & Navidbakhsh, M. (2015). Influence of Poly (acrylic acid) on the Mechanical Properties of Composite Hydrogels. *Advances in Polymer Technology*, 34(2).
- Gizawy, M. A., Aydia, M. I., Monem, I. M. A., Shamsel-Din, H. A., Siyam, T. 2019, Radiochemical separation of reactor produced Sc-47 from natural calcium target using Poly(acrylamide-acrylic acid)/multi-walled carbon nanotubes composite, *Applied Radiation and Isotopes*, 150, 87-94.

- Gong, J. P., Iwasaki, Y., & Osada, Y. (2000). Friction of gels. 5. Negative load dependence of polysaccharide gels. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(15), 3423-3428.
- Gong, J. P. (2006). Friction and lubrication of hydrogels—its richness and complexity. *Soft matter*, 2(7), 544-552.
- Güven, Ş. (2014). Biyouyumluluk ve biyomalzemelerin seçimi. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi*, 2(3), 303-311.
- Hong, W., Zhao, X., Zhou, J., & Suo, Z. (2008). A theory of coupled diffusion and large deformation in polymeric gels. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56(5), 1779-1793.
- Huang, S., Wang, B., Zhao, X., Li, S., Liang, X., Zeng, R., ... & Wang, X. (2022). Phospholipid reinforced P (AAm-co-AAc)/Fe<sup>3+</sup> hydrogel with ultrahigh strength and superior tribological performance. *Tribology International*, 168, 107436.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348), 56-58.
- Iozzo, R. V., & Schaefer, L. (2015). Proteoglycan form and function: A comprehensive nomenclature of proteoglycans. *Matrix biology*, 42, 11-55.
- Jaiswal, M. K., Xavier, J. R., Carrow, J. K., Desai, P., Alge, D., & Gaharwar, A. K. (2016). Mechanically stiff nanocomposite hydrogels at ultralow nanoparticle content. *ACS nano*, 10(1), 246-256.
- Jurvelin, J. S., Buschmann, M. D., & Hunziker, E. B. (2003). Mechanical anisotropy of the human knee articular cartilage in compression. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine*, 217(3), 215-219.
- Lee, J. K. Y., Chen, N., Peng, S., Li, L., Tian, L., Thakor, N., & Ramakrishna, S. (2018). Polymer-based composites by electrospinning: Preparation & functionalization with nanocarbons. *Progress in Polymer Science*, 86, 40-84.
- Levin, M., Sonn-Segev, A., & Roichman, Y. (2019). Structural changes in nanoparticle-hydrogel composites at very low filler concentrations. *The Journal of Chemical Physics*, 150(6).
- Lim, D. S., You, D. H., Choi, H. J., Lim, S. H., & Jang, H. (2005). Effect of CNT distribution on tribological behavior of alumina–CNT composites. *Wear*, 259(1-6), 539-544.
- Kanca Y., 2017, Tribological Testing of Potential Hemiarthroplasty Materials Using a Custom-designed Multi-directional Reciprocating Rig, A thesis submitted to Imperial College London for the degree of Doctor of Philosophy and the Diploma of Imperial College London.
- Kanca, Y., Milner, P., Dini, D., & Amis, A. A. (2018a). Tribological evaluation of biomedical polycarbonate urethanes against articular cartilage. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 82, 394–402.
- Kanca, Y., Milner, P., Dini, D., & Amis, A. A. (2018b). Tribological properties of PVA/PVP blend hydrogels against articular cartilage. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 78, 36-45.
- Karadağ, E., Sarayaydin, D., Güven, O., 1997, Interaction of nicotine and its pharmaceutical derivatives with acrylamide/itaconic acid hydrogels, *J. App. Polym. Sci.*, 66:733-739.
- Korhonen, R. K., Laasanen, M. S., Töyräs, J., Rieppo, J., Hirvonen, J., Helminen, H. J., & Jurvelin, J. S. (2002). Comparison of the equilibrium response of articular cartilage in unconfined compression, confined compression and indentation. *Journal of biomechanics*, 35(7), 903-909.

- Kuettner, K. E., & Cole, A. A. (2005). Cartilage degeneration in different human joints. *Osteoarthritis and cartilage*, 13(2), 93-103.
- Li, W., Buschhorn, S. T., Schulte, K., & Bauhofer, W. (2011). The imaging mechanism, imaging depth, and parameters influencing the visibility of carbon nanotubes in a polymer matrix using an SEM. *Carbon*, 49(6), 1955-1964.
- Liao I., Moutos F.T., Estes B.T., Zhao X., Guilak F., 2013, Composite three-dimensional woven scaffolds with interpenetrating network hydrogels to create functional synthetic articular cartilage, *Adv. Funct. Mater.* 23, 5833–5839.
- Liu, Y., Xiong, D., & Zhao, X. (2020). Improved biotribological properties of polyetheretherketone composites for artificial joints with a 'soft-on-hard' structure and brushlike molecules. *Tribology International*, 145, 106165.
- Liu, Y., & Xiong, D. (2020). Self-healable polyacrylic acid-polyacrylamide-ferric ion dual-crosslinked hydrogel with good biotribological performance as a load-bearing surface. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(13), 48499.
- McNary, S. M., Athanasiou, K. A., & Reddi, A. H. (2012). Engineering lubrication in articular cartilage. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, 18(2), 88-100.
- Mehmet, K. A. Y. A. Gözenekli ti- esasli biyomalzeme üretilmesi ve biyoyumluluğunun incelenmesi.
- Meng, Y., Ye, L., Coates, P., & Twigg, P. (2018). In situ cross-linking of poly (vinyl alcohol)/graphene oxide-polyethylene glycol nanocomposite hydrogels as artificial cartilage replacement: intercalation structure, unconfined compressive behavior, and biotribological behaviors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(5), 3157-3167.
- Miao, Y., Chen, Q., Li, Y., Zhuo, D., & Wang, R. (2023). Tribological properties of carbon nanotube/polymer composites: A mini-review. *Frontiers in Materials*, 10, 1129676.
- Milner, P. E., Parkes, M., Puetzer, J. L., Chapman, R., Stevens, M. M., Cann, P., & Jeffers, J. R. (2018). A low friction, biphasic and boundary lubricating hydrogel for cartilage replacement. *Acta biomaterialia*, 65, 102-111.
- Mindivan, H., Efe, A., Kosatepe, A. H., & Kayali, E. S. (2014). Fabrication and characterization of carbon nanotube reinforced magnesium matrix composites. *Applied surface science*, 318, 234-243.
- Moeendarbary, E., Valon, L., Fritzsche, M., Harris, A. R., Moulding, D. A., Thrasher, A. J., ... & Charras, G. T. (2013). The cytoplasm of living cells behaves as a poroelastic material. *Nature materials*, 12(3), 253-261.
- Mostakhdemin, M., Nand, A., Arjmandi, M., & Ramezani, M. (2020). Mechanical and microscopical characterisation of bilayer hydrogels strengthened by TiO<sub>2</sub> nanoparticles as a cartilage replacement candidate. *Materials Today Communications*, 25, 101279.
- Mostakhdemin, M., Nand, A., & Ramezani, M. (2021). A novel assessment of microstructural and mechanical behaviour of bilayer silica-reinforced nanocomposite hydrogels as a candidate for artificial cartilage. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 116, 104333.
- Mostakhdemin, M., Nand, A., & Ramezani, M. (2022). Tribological evaluation of silica nanoparticle enhanced bilayer hydrogels as a candidate for cartilage replacement. *Polymers*, 14(17), 3593.
- Mow V.C., Kuei S., Lai W.M., Armstrong C.G., 1980, Biphasic creep and stress relaxation of articular cartilage in compression: theory and experiments, *J. Biomech. Eng.* 102, 73–84.
- Mow, V. C., & Soslowsky, L. J. (1991). Friction, lubrication and wear of diarthrodial joints. *Basic orthopaedic biomechanics*, 100, 254-291.

- Mow, V. C., Ratcliffe, A., & Poole, A. R. (1992). Cartilage and diarthrodial joints as paradigms for hierarchical materials and structures. *Biomaterials*, 13(2), 67-97.
- Muniz, E. C., & Geuskens, G. (2001). Compressive elastic modulus of polyacrylamide hydrogels and semi-IPNs with poly (N-isopropylacrylamide). *Macromolecules*, 34(13), 4480-4484.
- Murakami, T., Yarimitsu, S., Nakashima, K., Yamaguchi, T., Sawae, Y., Sakai, N., & Suzuki, A. (2014). Superior lubricity in articular cartilage and artificial hydrogel cartilage. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 228(10), 1099-1111.
- Nordin, M., & Frankel, V. H. (4<sup>th</sup> Ed.). (2012). *Basic biomechanics of the musculoskeletal system*. Lippincott Williams & Wilkins.
- Obitayo, W., & Liu, T. (2012). A review: Carbon nanotube-based piezoresistive strain sensors. *Journal of Sensors*, 2012.
- Omanović-Miklićanin, E., Badnjević, A., Kazlagić, A., & Hajlovac, M. (2020). Nanocomposites: A brief review. *Health and Technology*, 10, 51-59.
- Özmen, M. (2012). Hidroksiapatit zirkonya kompozitlerinin üretim ve karakterizasyonu.
- Park, K., Shalably, S. W. W., Park, H., 1993, Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery, Technomic Publishing Co. Inc., 2-3.
- Pearle, A. D., Warren, R. F., & Rodeo, S. A. (2005). Basic science of articular cartilage and osteoarthritis. *Clinics in sports medicine*, 24(1), 1-12.
- Pei, X., Hu, L., Liu, W., & Hao, J. (2008). Synthesis of water-soluble carbon nanotubes via surface initiated redox polymerization and their tribological properties as water-based lubricant additive. *European Polymer Journal*, 44(8), 2458-2464.
- Peppas N.A., Merrill E.W., 1977, Development of semicrystalline poly(vinyl alcohol) hydrogels for biomedical applications, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* 11, 423-434
- Prouvé, E., Drouin, B., Chevallier, P., Rémy, M., Durrieu, M. C., & Laroche, G. (2021). Evaluating Poly (Acrylamide-co-Acrylic Acid) Hydrogels Stress Relaxation to Direct the Osteogenic Differentiation of Mesenchymal Stem Cells. *Macromolecular Bioscience*, 21(6), 2100069.
- Remanan, M., Kannan, M., Rao, R. S., Bhowmik, S., Varshney, L., Abraham, M., et al. (2017). Microstructure development, wear characteristics and kinetics of thermal decomposition of hybrid nanocomposites based on poly aryl ether ketone, boron carbide and multi walled carbon nanotubes. *J. Inorg. Organomet. P* 27, 1649-1663. doi:10.1007/s10904-017-0626-5
- Sabir, N., & Tanrıverdi, B. (2016). Diz Eklemleri: Kıkırdak.
- Sennakesavan G., Mostakhdemin M., Dkhar L.K., Seyfoddin A., Fatihhi S.J., 2020, Acrylic acid/acrylamide based hydrogels and its properties - A review, *Polymer Degradation and Stability* 180, 109308
- Shi, A., Dai, X., Jing, Z. 2020, Tough and Self-Healing Chitosan/Poly(acrylamide-co-acrylic acid) double network hydrogel, *Polymer Science, Series A*, 62, 228-239.
- Soltz, M. A., & Ateshian, G. A. (1998). Experimental verification and theoretical prediction of cartilage interstitial fluid pressurization at an impermeable contact interface in confined compression. *Journal of biomechanics*, 31(10), 927-934.
- Sophia Fox, AJ, Bedi, A. ve Rodeo, SA (2009). Eklem kıkırdağının temel bilimi: yapı, bileşim ve işlev. *Spor sağlığı*, 1 (6), 461-468.
- Stachowiak, G., & Batchelor, A. W. (2013). *Engineering tribology*. Butterworth-heinemann.



- Suciu A.N., Iwatsubo T., Matsuda M., Nishino T., 2004, A study upon durability of the artificial knee joint with PVA hydrogel cartilage, *JSME Int. J. Ser. C Mech. Syst. Mach. Elem. Manuf.* 47, 199–208.
- Surya, K. P., Mukhopadhyay, R., Naskar, K., and Bhowmick, A. K. (2022). A comparative study on the effect of different fibrous nanofillers on the properties of natural rubber nanocomposites. *Polym. Compos.* doi:10.1002/pc.27169
- Şenol, M. S., & Özer, H. (2020). Architecture of cartilage tissue and its adaptation to pathological conditions. In *Comparative Kinesiology of the Human Body* (pp. 91-100). Academic Press.
- Tanriverdi, F. (2007). *Bazı hidrojellerin sentezi ve şişme özelliklerinin incelenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Ujah, C. O., & Kallon, D. V. V. (2022). Trends in aluminium matrix composite development. *Crystals*, 12(10), 1357.
- Ujah, C. O., Kallon, D. V. V., & Aigbodion, V. S. (2023). Tribological Properties of CNTs-Reinforced Nano Composite Materials. *Lubricants*, 11(3), 95.
- Umlauf, D., Frank, S., Pap, T., & Bertrand, J. (2010). Cartilage biology, pathology, and repair. *Cellular and molecular life sciences*, 67, 4197-4211.
- Wang, C., Bai, X., Guo, Z., Dong, C., & Yuan, C. (2021). A strategy that combines a hydrogel and graphene oxide to improve the water-lubricated performance of ultrahigh molecular weight polyethylene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 141, 106207
- Wang, Q., Zheng, Y. P., Leung, G., Lam, W. L., Guo, X., Lu, H. B., ... & Mak, A. F. T. (2008). Altered osmotic swelling behavior of proteoglycan-depleted bovine articular cartilage using high frequency ultrasound. *Physics in Medicine & Biology*, 53(10), 2537.
- Wang, Y., Yu, W., & Liu, S. (2022). Physically cross-linked gellan gum/hydrophobically associated polyacrylamide double network hydrogel for cartilage repair. *European Polymer Journal*, 167, 111074.
- Wei, Q., Wang, Y., Rao, Y., Jiang, A., Zhang, K., Lu, T., & Chen, X. (2019). Evaluating the effects of nanosilica on mechanical and tribological properties of polyvinyl alcohol/polyacrylamide polymer composites for artificial cartilage from an atomic level. *Polymers*, 11(1), 76.
- Wu, P. J., Masouleh, M. I., Dini, D., Paterson, C., Török, P., Overby, D. R., & Kabakova, I. V. (2019). Detection of proteoglycan loss from articular cartilage using Brillouin microscopy, with applications to osteoarthritis. *Biomedical optics express*, 10(5), 2457-2466.
- Yaghoubi, A., Ramazani, A., Ghasemzadeh, H. 2021, Synthesis of physically crosslinked PAM/CNT flakes nanocomposite hydrogel films via a destructive approach, *RSC Adv.*, 11, 39095-39107.
- Yu, M., & Liu, M. (2019). Adsorption of dyes using multi-walled carbon nanotube hydrogel. *Chemical Research in Chinese Universities*, 35, 311-318.
- Zaragoza, J., Babbadiashar, N., O'Brien, V., Chang, A., Blanco, M., Zabalegui, A., ... & Asuri, P. (2015). Experimental investigation of mechanical and thermal properties of silica nanoparticle-reinforced poly (acrylamide) nanocomposite hydrogels. *PloS one*, 10(8), e0136293.
- Zhang, C., Liu, Z., Liu, Y., Cheng, Q., Yang, C., & Cai, L. (2016). Investigation of the mechanisms for stable superlubricity of poly (vinylphosphonic acid)(PVPA) coatings affected by lubricant. *Friction*, 4, 303-312.
- Zhang, H., Cheng, Y., Hou, X., Yang, B., Guo, F. 2018a, Ionic effects on the mechanical and swelling properties properties of a poly(acrylic acid/acrylamide) double crosslinking hydrogel, *New Journal of Chemistry*, 11, 42, 9151-9158.

Zhang, H., Yan, Q., Horvat, J., Lewis, R. A. 2021, Piezoresistive and Electrical Properties of a Catecholic Amino Acid-Polyacrylamide Single-Walled Carbon Nanotube Hydrogel Hybrid Network, *ACS Appl. Polym. Mater.* 3(2), 671-678.

Zhang, L., Shi, T., Wu, S., Zhou, H. 2014, Synthesis of carbon nanotubes/polyacrylamide nanocomposited with improved load-carrying capacity and antiwear ability, *High Performance Polymers*, 26(8), 970-977.

Zhang, M., Ren, X., Duan, L., Gao, G. 2018b, Joint double-network hydrogel with excellent mechanical performance, *Polymer*, 153, 607-615.

Zhao, B., Jiang, H., Lin, Z., Xu, S., Xie, J., Zhang, A. 2019, Preparation of acylamide/acrylic acid cellulose hydrogels for the adsorption of heavy metal ions, *Carbohydrate Polymer*, 224, 115022.

Zhao, L., Yao, P., Zhou, H., Gong, T., Deng, M., Zhang, Z., ... & Luo, F. (2019). Effect of CNTs in copper matrix on mechanical characteristics and tribological behavior under dry sliding and boundary lubrication conditions. *Materials*, 12(13), 2203.

Zhao, X., Huebsch, N., Mooney, D. J., & Suo, Z. (2010). Stress-relaxation behavior in gels with ionic and covalent crosslinks. *Journal of applied physics*, 107(6).

<https://www.medikalakademi.com.tr/hucredeki-cinko-duzeyi-osteoartrit-tedavisindeki-eksik-halka/>

## EKLER



EK-1. Aşındırıcı top teknik resmi.

