



ORTOPEDİK UYGULAMALAR İÇİN POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasin AKGÜL

**2020
DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI
Doç. Dr. Ali KILIÇ**

**ORTOPEDİK UYGULAMALAR İÇİN POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİT
MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

Yasin AKGÜL

**Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI
Doç. Dr. Ali KILIÇ**

**KARABÜK
Haziran 2020**

Yasin AKGÜL tarafından hazırlanan “ORTOPEDİK UYGULAMALAR İÇİN POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI
Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Doç. Dr. Ali KILIÇ
Tez Eş Danışmanı, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. / / 2020

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu) İmzası

Başkan : Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK (BÜ)

Üye : Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI (KBÜ)

Üye : Prof. Dr. Mustafa ACARER (SÜ)

Üye : Prof. Dr. Yavuz SUN (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Ali KILIÇ (İTÜ)

Üye : Doç. Dr. Mehmet Akif ERDEN (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yüksel AKINAY (YYÜ)

..... / / 2020

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Yasin AKGÜL

ÖZET

Doktora Tezi

ORTOPEDİK UYGULAMALAR İÇİN POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasin AKGÜL

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI

Doç. Dr. Ali KILIÇ

Haziran 2020, 123 sayfa

Günümüzde, ortopedik uygulamalarda yaygın olarak metalik malzemeler kullanılmaktadırlar. Ancak, polimer matrisli kompozitler, kemiğe yakın mekanik özellikleri, yüksek korozyon dirençleri, kemik iyileşme sürecinin görüntülenmesine imkân vermeleri gibi kıyasla sahip oldukları üstün özellikler sayesinde metalik malzemelerin yerini almaya başlamışlardır. Örneğin, aşınmaya maruz kalan asetabular kaplar için UHMWPE, yük taşıyıcı bir eleman olan sabitleme plakaları için ise PEEK/CF kompozitleri ticarileşmiştir.

UHMWPE, oldukça yüksek aşınma direncine sahip olmasına rağmen işleme zorluğuna sahiptir. Uzun polimer zincirleri takviye edilmesine imkân vermemekte, dolayısıyla mevcut özelliklerinin gelişimi kısıtlanmaktadır. PEEK polimeri ise

yüksek mekanik performanslı polimerler sınıfındadır, ancak maliyeti oldukça yüksektir.

Bu tez çalışmasında, düşük maliyetli ve kolay işlenebilirliğe sahip polietilenin mekanik, tribolojik ve biyolojik özelliklerinin ortopedik uygulamalara yönelik olarak geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda; mekanik özellikleri karbon lif takviyesi ve maleik anhidrit aşılama ile, aşınma direnci çapraz bağlama ve karbon lif takviyesi ile, biyoaktivitesi ise hidroksiapatit takviyesi iyileştirilmiştir. Takviye elemanları ile polietilen çift vidalı ekstrüder içerisinde karıştırılarak kompaundlar üretilmiştir. Elde edilen kompaundlar ile plastik enjeksiyon ve basınçlı kalıplama prosesleri ile numune üretimleri gerçekleştirilmiş ve ardından karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

Sonuç olarak, ağırlıkça %15 kırılmış karbon lif takviyesi ve maleik anhidrit aşılama ile saf polietilenin çekme dayanımı 15,57 MPa'dan 45,68 MPa'a, eğme dayanımı 16,93 MPa'dan 64,98 MPa'a ve sertliği 4,36 HBN'den 12,50 HBN'a çıkarılmıştır. Ağırlıkça %2,5 kırılmış karbon lif takviyesi ve çapraz bağlama ile spesifik aşınma hızı $18 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ 'ye düşürülmüştür. Kompozitlere, ağırlıkça %10 nano boyutlu hidroksiapatit takviyesi ile biyoaktivite kazandırılabilceği tespit edilmiştir.

Anahtar Sözcükler : Kompozit, polietilen, karbon lif, çapraz bağlama, hidroksiapatit ve maleik anhidrit.

Bilim Kodu : 91512

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER MATRIX COMPOSITES FOR ORTHOPEDIC APPLICATIONS

Yasin AKGÜL

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI

Assoc. Prof. Dr. Ali KILIÇ

June 2020, 123 pages

Today, metallic materials are widely used in orthopedic applications. However, polymer matrix composites have started to replace metallic components due to their superior properties, such as their close mechanical performance with bone, high corrosion resistance. Composite structures also allow imaging techniques to follow healing process. So far, UHMWPE and PEEK/CF composites have been commercialized for acetabular cups (subjected to wear) and fixation plates (load-bearing material), respectively.

Despite having quite high wear resistance, there are processing issues for UHMWPE. Long polymer chains do not allow reinforcement, so their modification is restricted with existing properties. PEEK polymer is a class of high mechanical performance polymers but its cost is quite high.

In this thesis, it is aimed to improve the mechanical, tribological and biological properties of polyethylene that has low cost and ease of processability for orthopedic applications. In this regard, various modifications were performed via carbon fiber reinforcement and maleic anhydride grafting, crosslinking and carbon fiber reinforcement, hydroxyapatite reinforcement, respectively. Compounds were fabricated by mixing the reinforcement materials with polyethylene in a twin-screw extruder. With the obtained compounds, sample production was carried out by plastic injection and pressure molding processes. After that, characterization studies were done.

As a result, tensile strength, bending strength and hardness of polyethylene was increased from 15.57 MPa, 16.93 MPa and 4.46 HBN to 45.68 MPa, 64.98 MPa and 12.50 HBN, respectively by chopped carbon fiber reinforcement (15 wt.%) and maleic anhydride grafting. The specific wear rate was reduced to $18 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ with chopped carbon fiber reinforcement (2.5 wt.%) and crosslinking. It has been determined that composites can gain bioactivity by 10 wt.% nano-sized hydroxyapatite reinforcement.

Key Word : Composites, polyethylene, carbon fiber, crosslinking, hydroxyapatite and maleic anhydride.

Science Code : 91512

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocalarım Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI ve Doç. Dr. Ali KILIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezime vermiş oldukları maddi desteklerden dolayı KBÜ ÖYP Koordinatörlüğüne, PETKİM Petrokimya Holding A.Ş.'ye, Nanografi LTD. ŞTİ.'ye, Dow Aksa İleri Kompozit Malzemeler Sanayi LTD. ŞTİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Üretim çalışmaları boyunca desteğini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Mehmet Akif ERDEN'e, analiz çalışmalarında bilgileri ile tezimi destekleyen sayın Dr. Öğr. Üyesi Hamza ŞİMŞİR'e teşekkür ederim.

Karakterizasyon çalışmalarımı yürüttüğüm Demir Çelik Enstitüsünün değerli ekibine, üretim çalışmalarımı yürüttüğüm TEMAG Lab'ın çalışanlarına en içten teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili aileme maddi ve manevi hiçbir yardımı esirgemediğim yanımda oldukları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xix
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
POLİETİLEN VE BİYOMEDİKAL UYGULAMALARI.....	4
2.1. POLİETİLENİN ORTOPEDİK UYGULAMALARDA KULLANIMI	5
2.2. POLİETİLEN ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ	7
2.2.1. Ekstrüzyon Yöntemi	7
2.2.2. Plastik Enjeksiyon Kalıplama.....	9
2.2.3. Basınçlı Kalıplama.....	9
2.2.4. Döner Kalıplama.....	10
BÖLÜM 3	11
POLİETİLEN ÇAPRAZ BAĞLANMASI	11
3.1. KİMYASAL ÇAPRAZ BAĞLAMA YÖNTEMLERİ.....	13
3.1.1. Peroksit ile Çapraz Bağlama.....	13
3.1.2. Silan ile Çapraz Bağlama.....	14
3.1.2.1. Silan Çapraz Bağlamada Etkin Parametreler.....	15
3.2. FİZİKSEL (RADYASYON İLE) ÇAPRAZ BAĞLAMA.....	20

3.3. ÇAPRAZ BAĞLAMA YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI	21
BÖLÜM 4	23
TAKVİYE EDİLEREK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ	23
4.1. MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ	24
4.2. TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ	27
4.3. BİYOAKTİVİTENİN GELİŞTİRİLMESİ	28
BÖLÜM 5	31
MATRİS-TAKVİYE ARAYÜZEYİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ	31
5.1. POLİETİLENE MALEİK ANHİDRİT AŞILANMASI	31
5.2. KARBON LİF YÜZEYLERİNİN İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ	37
BÖLÜM 6	41
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
6.1. POLİETİLEN MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ	41
6.1.1. Basınçlı Kalıplama ile Numune Üretimi	41
6.1.1.1. Karbon Lif Takviyeli Kompozitlerin Üretimi	41
6.1.1.2. Hibrit Kompozitlerin Üretimi	43
6.1.2. Plastik Enjeksiyon Kalıplama ile Numune Üretimi	43
6.1.2.1. Karbon Lif Takviyeli Kompozitlerin Üretimi	43
6.1.2.2. Maleik Anhidrit Aşılantı Kompozitlerin Üretimi	44
6.1.2.3. Ticari Ürün ile ve Tez Kapsamında Aşılantı Kompozitlerin Üretimi	46
6.1.2.4. Çapraz Bağlı Kompozitlerin Üretimi	47
6.1.2.5. Hidroksiapatit Takviyeli Kompozitlerin Üretimi	48
6.2. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	49
6.2.1. Mekanik Testler	49
6.2.2. Aşınma Testi	50
6.2.3. Morfolojik ve Termal Testler	52
6.2.4. Biyoaktivite Testi	52
6.2.5. Kimyasal Analizler	53

BÖLÜM 7	54
BULGULAR VE TARTIŞMA	54
7.1. BASINÇLI KALIPLAMA İLE ÜRETİLEN NUMUNELERİN ANALİZİ..	54
7.1.1. Karbon Lif Takviyeli Kompozitlerin Analizi	54
7.1.1.1. Morfoloji Analizi	54
7.1.1.2. Sertlik Sonuçları.....	55
7.1.1.3. Biyotribolojik Davranışları	55
7.1.1.4. Değerlendirme.....	57
7.1.2. Hibrit Kompozitlerin Analizi.....	58
7.1.2.1. Sertlik Testi Sonuçları.....	58
7.1.2.2. Çekme Testi Sonuçları.....	58
7.1.2.3. 3-Nokta Eğme Testi Sonuçları.....	60
7.1.2.4. Tribolojik Özellikleri	61
7.1.2.5. Biyoaktivite Sonuçları	62
7.1.2.6. Değerlendirme.....	64
7.2. PLASTİK ENJEKSİYON İLE ÜRETİLEN NUMUNELERİN ANALİZİ...	65
7.2.1. Karbon Lif Takviyeli Kompozitlerin Analizi	65
7.2.1.1. Morfolojik Özellikleri	65
7.2.1.2. Termal Özellikleri	67
7.2.1.3. Mekanik Özellikleri	69
7.2.1.4. Tribolojik Özellikleri	72
7.2.1.5. Değerlendirme.....	75
7.2.2. Maleik Anhidrit Aşıl原因mış Kompozitlerin Analizi	75
7.2.2.1. Termal Özellikler	75
7.2.2.2. Kimyasal Özellikler	77
7.2.2.3. Mekanik Özellikler	79
7.2.2.4. Tribolojik Özellikler	84
7.2.2.5. Değerlendirme.....	85
7.2.3. Maleik Aşıl原因 Prosesinin Ticari Ürün ile Karşılaştırılması.....	86
7.2.4. Çapraz Bağlı Kompozitlerin Analizi	89
7.2.4.1. Kimyasal Özellikler	89
7.2.4.2. Termal Özellikler	90

	<u>Sayfa</u>
7.2.4.3. Mekanik Özellikler	92
7.2.4.4. Tribolojik Özellikler	95
7.2.4.5. Değerlendirme.....	96
7.2.5. Hidroksiapatit Takviyeli Kompozitlerin Analizi	96
7.2.5.1. Termal Özellikler	96
7.2.5.2. Mekanik Özellikler	98
7.2.5.3. Biyolojik Özellikler	101
7.2.5.4. Değerlendirme.....	103
 BÖLÜM 8	 104
SONUÇLAR	104
 KAYNAKLAR	 107
 ÖZGEÇMİŞ	 123

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Polimer malzemelerin maliyet-performans ilişkisi.....	3
Şekil 2.1. Polietilen zincirlerinin yapısı, a) LDPE, b) LLDPE, c) HDPE.....	4
Şekil 2.2. Polietilen matrisli kompozitlerin üretim aşamaları.....	7
Şekil 2.3. Tek vidalı ekstrüderin şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.4. Çift vidalı ekstrüderin şematik gösterimi	8
Şekil 2.5. Enjeksiyon kalıplamanın şematik gösterimi	9
Şekil 2.6. Basınçlı kalıplama tekniğinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 3.1. Çapraz bağlı olan ve olmayan polimer zincirleri	12
Şekil 3.2. Polietileni çapraz bağlama yöntemleri.....	12
Şekil 3.3. Peroksit ile çapraz bağlamanın şematik gösterimi.....	14
Şekil 3.4. Silan ile çapraz bağlamanın şematik gösterimi.....	15
Şekil 3.5. VTMS' nin kimyasal yapısı.....	16
Şekil 3.6. VTMS ve DCP miktarının çapraz bağlanmaya etkisi.....	17
Şekil 3.7. DCP konsantrasyonunun PEX' in jel içeriğine olan etkisi.....	17
Şekil 3.8. Karbon siyahının varlığının çapraz bağlanmaya olan etkisi.....	18
Şekil 3.9. Sıcaklığın çapraz bağlanmaya olan etkisi	19
Şekil 3.10. Sürenin çapraz bağlanmaya olan etkisi.....	20
Şekil 3.11. Radyasyonla çapraz bağlamanın şematik gösterimi	21
Şekil 4.1. Kompozitlerin ZnO miktarına bağlı olarak çekme dayanımları	25
Şekil 4.2. Karbon lif oranıyla çekme dayanımının değişimi.....	26
Şekil 4.3. Çekme dayanımının inkübasyon süresi boyunca değişimi.....	29
Şekil 5.1. Maleik Anhidritin kimyasal formülü	31
Şekil 5.2. Maleik anhidritin polietilene aşılmasının şematik gösterimi	32
Şekil 5.3. MAPE konsantrasyonu ile mekanik özelliklerin değişimi.....	32
Şekil 5.4. Çekme grafikleri, a) PE/MAPE-CNT, b) PE/CNT.....	33
Şekil 5.5. a) MAPE içeren, b) MAPE içermeyen numunelerin çekme dayanımı.....	34
Şekil 5.6. Numunelerin DSC analiz sonuçları	35
Şekil 5.7. MAPE'nin FTIR analizi.....	36
Şekil 5.8. Farklı teknikler ile fonksiyonelleştirilen karbon lif yüzeylerinin SEM görüntüsü.....	38

Şekil 5.9. Çekme testi sonrası yüzey işlemi uygulanmamış karbon lifler ile matris arayüzey görüntüsü	39
Şekil 5.10. Çekme testi sonrası yüzey işlemi uygulanmış karbon lifler ile matris arayüzey görüntüsü	40
Şekil 6.1. Köpek kemiği şeklinde üretilen numune ve ölçüleri.....	41
Şekil 6.2. Basınçlı kalıplama işleminin şematik gösterimi.	42
Şekil 6.3. Tıkanan çift vidalı ekstrüder kalıp görüntüsü.	44
Şekil 6.4. Çift vidalı ekstrüder ile karıştırma işleminin şematik gösterimi.	44
Şekil 6.5. Maleik anhidrit aşıl原因mış kompozitlerin üretiminin şematik gösterimi. .	45
Şekil 6.6. Ticari ürün ile ve tez kapsamında aşıl原因mış kompozitlerin üretimi adımlarının şematik gösteterimi.	46
Şekil 6.7. Çapraz bağı kompozitlerin üretiminin şematik gösterimi.	48
Şekil 6.8. Hidroksiapatit takviyeli kompozitlerin üretiminin şematik gösterimi.	49
Şekil 6.9. 50 kN kapasiteli Shimadzu marka çekme cihazı.....	50
Şekil 6.10. Aşınma testinin şematik gösterimi.....	51
Şekil 6.11. Yüzey pürüzlülüğü cihazında yapılan örnek bir ölçümün görüntüsü.	51
Şekil 7.1. Sırasıyla, A) %5, B) %10 C) %15 D) %20 karbon lif içeren numunelerin kesitlerinin SEM görüntüleri.....	54
Şekil 7.2. Numunelerin farklı yükler altında aşınma hızları.	56
Şekil 7.3. Sırasıyla A) %5, B) %10 C) %15 D) %20 karbon lif içeren numunelerin, E) saf HDPE'nin aşınan yüzeylerinin SEM görüntüleri.	57
Şekil 7.4. Hibrit kompozitlerin çekme grafikleri.	59
Şekil 7.5. Numunelerin eğme dayanımları.....	60
Şekil 7.6. Numunelerin aşınma hızları.	61
Şekil 7.7. SEM görüntüleri A-E) SBF'den önce, F-J) 14 gün sonra, K-O) 28 gün sonra.	63
Şekil 7.8. HDPE-% 10 SCFs-10 HAp numunesine ait SEM-EDX analiz sonucu... 64	
Şekil 7.9. PE/SCFs kompozitlerinin kesit SEM görüntüleri a) PE, b) PE-10 SCFs, c) PE-15 SCFs d) PE-20 SCFs.	65
Şekil 7.10. PE-10 SCFs numunesinin C elementi dağılımının SEM haritalama ile gösterimi.....	66
Şekil 7.11. SCFs'lerin nihai uzunlukları a) PE-5 SCFs, b) PE-10 SCFs, c) PE-15 SCFs, d) PE-20 SCFs.	67
Şekil 7.12. PE/SCFs kompozitlerinin DSC-sıcaklık eğrileri a) PE, b) PE-5 SCFs, c) PE-10 SCFs, d) PE-15 SCFs, e) PE-20 SCFs.	68
Şekil 7.13. PE/SCFs kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri a) PE, b) PE-1 SCFs, c) PE-2.5 SCFs.....	69

Şekil 7.14. PE/SCFs kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri a) PE, b) PE-5 SCFs, c) PE-10 SCFs, d) PE-15 SCFs, e) PE-20 SCFs.	70
Şekil 7.15. Karbon lif içeriğine bağlı olarak PE/SCFs kompozitlerinin kırılma enerjileri	70
Şekil 7.16. Karbon lif içeriğine bağlı olarak PE/SCFs kompozitlerinin eğme dayanımları.	71
Şekil 7.17. PE/SCFs kompozitlerinin kırık yüzey SEM görüntüleri a) PE-5 SCFs, b) PE-10 SCFs, c) PE-15 SCFs, d) PE-20 SCFs.	72
Şekil 7.18. Karbon lif içeriğine bağlı olarak PE/SCFs kompozitlerinin sertlik değerlerinin değişimi.	72
Şekil 7.19. %5 takviye oranına kadar PE/SCFs kompozitlerinin farklı yüklerdeki aşınma hızları	73
Şekil 7.20. %5-20 takviye oranına sahip PE/SCFs kompozitlerinin farklı yüklerdeki aşınma hızları.	74
Şekil 7.21. PE/SCFs kompozitlerinin aşınma sonrası SEM görüntüleri a) PE-5 SCFs, b) PE-10 SCFs, c) PE-15 SCFs, d) PE-20 SCFs.	74
Şekil 7.22. PE-MA numunelerinin DSC-sıcaklık eğrileri a) PE, b) PE-0,5MA, c) PE-1,5MA, d) PE-3MA, e) PE-5MA.	76
Şekil 7.23. PE/15CF-MA numunelerinin DSC-sıcaklık eğrileri a) PE/15CF, b) PE/15CF-0,5MA, c) PE/15CF-1,5MA, d) PE/15CF-3MA, e) PE/15CF-5MA.	76
Şekil 7.24. PE-MA numunelerinin artan maleik anhidrit oranıyla beraber grafting derecelerinin (%) değişimi.	78
Şekil 7.25. PE/MA numunelerinin FTIR spektrumları a) PE, b) PE-0,5MA, c) PE-1,5MA, d) PE-3MA	78
Şekil 7.26. Numunelerin gerilim-gerinim eğrileri a) PE, b) PE-0,5MA, c) PE-1,5MA, d) PE-3MA, e) PE-5MA.	79
Şekil 7.27. Saf PE'nin darbe sırasında absorbe ettiği enerjinin MA miktarına bağlı olarak değişimi.	80
Şekil 7.28. Saf PE'nin eğme dayanımının MA miktarına bağlı olarak değişimi.	80
Şekil 7.29. PE/15SCFs kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri a) PE/15CF, b) PE/15CF-0,5MA, c) PE/15CF-1,5MA, d) PE/15CF-3MA, e) PE/15CF-5MA.	81
Şekil 7.30. PE/15SCFs kompozitlerinin darbe testi sonrası kırık yüzey görüntüleri a) PE/15CF, b) PE/15CF-0,5MA, c) PE/15CF-1,5MA.	82
Şekil 7.31. PE/15CF kompozitlerinin eğme dayanımlarının MA miktarına bağlı olarak değişimi.	83
Şekil 7.32. PE/15CF kompozitlerinin darbe sırasında absorbe ettikleri enerjinin MA miktarına bağlı olarak değişimi.	83

Şekil 7.33. PE/15SCFs-MA kompozitlerinin farklı yükler altındaki aşınma hızları .	85
Şekil 7.34. PE-MA kompozitlerinin farklı yükler altındaki aşınma hızları.	85
Şekil 7.35. Darbe testi sonrası numunelerin yüzey görüntüleri a) PE/10CF-1,5 MA, b) PE/10CF-3 MA, c) PE/10CF-1,5 PEGMA, d) PE/10CF-3 PEGMA. ...	87
Şekil 7.36. PE/10CF-1,5 MA numunesi için a) SCFs yüzeyine PE tutunması, b) SCFs'nin yük sonrası matristen kopmaması.	87
Şekil 7.37. Çekme testi sonrası numunelerin yüzey görüntüleri a) PE/10CF, b) PE/10CF-1,5 MA.	88
Şekil 7.38. Kompozitlerin spesifik aşınma hızları.	88
Şekil 7.39. Çapraz bağlı numunelerin FTIR spektrumları a) PE, b) PE-0,5 VTMS, c) PE-1,5 VTMS, d) PE-3 VTMS, e) PE-5 VTMS, f) PE-7,5 VTMS....	89
Şekil 7.40. Farklı sıcaklıklarda çapraz bağlanan numunelerin FTIR spektrumları a) Saf PE b) 100 °C çapraz bağlı, c) 120 °C çapraz bağlı, d) 150 °C çapraz bağlı.....	90
Şekil 7.41. Numunelerin DSC-Sıcaklık eğrileri a) PE, b) PE-0,5 VTMS, c) PE-1,5 VTMS, d) PE-3 VTMS, e) PE-5 VTMS, f) PE-7,5 VTMS.	90
Şekil 7.42. Numunelerin DSC-Sıcaklık eğrileri a) PE/2,5CF, b) PE/2,5CF-0,5 VTMS, c) PE/2,5CF-1,5 VTMS, d) PE/2,5CF-3 VTMS, e) PE/2,5CF-5 VTMS, f) PE/2,5CF-7,5 VTMS.....	91
Şekil 7.43. Farklı oranlarda VTMS içeren çapraz bağlı numunelerin gerilim-gerinim eğrileri.	92
Şekil 7.44. %7,5 VTMS içeren numunenin a) çekme testi sonrası kırık yüzey görüntüsü, b) Si elementi haritalaması.	93
Şekil 7.45. Çapraz bağlı numunelerin kırılma enerjileri.	93
Şekil 7.46. Çapraz bağlı numunelerin eğme dayanımları.	94
Şekil 7.47. Numunelerin gerilim-gerinim eğrileri a) PE, b) PE/2,5CF-1,5VTMS, c) PE/2,5CF-3VTMS, d) PE/2,5CF-5VTMS.....	94
Şekil 7.48. Çapraz bağlı numunelerin farklı yükler altındaki aşınma direnci.....	95
Şekil 7.49. HDPE-nHAp kompozitlerinin DSC-Sıcaklık eğrileri a) HDPE, b) HDPE-0.5nHAp, c) HDPE-1.5nHAp, d) HDPE-3nHAp, e) HDPE-5nHAp, f) HDPE-10nHAp, g) HDPE-20nHAp.	97
Şekil 7.50. HDPE-mHAp kompozitlerinin DSC-Sıcaklık eğrileri a) HDPE, b) HDPE-5mHAp, c) HDPE-10mHAp, d) HDPE-20mHAp.....	97
Şekil 7.51. HDPE-nHAp kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri a)HDPE, b) HDPE-0.5nHAp, c) HDPE-1.5nHAp, d) HDPE-3nHAp, e) HDPE-5nHAp, f) HDPE-10nHAp, g) HDPE-20nHAp.....	99
Şekil 7.52. HDPE-mHAp kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri a)HDPE, b) HDPE-5mHAp, c) HDPE-10mHAp, d) HDPE-20mHAp.....	99

Sayfa

Şekil 7.53. PE-20 nHAp numunesinin a) darbe testi kırık yüzey görüntüsü b) Ca-P elementlerinin görüntü üzerinde haritalanması.	101
Şekil 7.54. Hidroksiapatit takviyeli kompozitlerin kırılma enerjileri.	101
Şekil 7.55. SBF içerisinde 1 hafta inkubasyona bırakılan numunelerin yüzey SEM görüntüleri a) HDPE-20mHAp, b) HDPE-20nHAp.	102
Şekil 7.56. SBF içerisinde 2 ay boyunca inkubasyona bırakılan numunelerin yüzey SEM görüntüleri a) HDPE-5nHAp, b) HDPE-10nHAp, c) HDPE- 20nHAp.	102
Şekil 7.57. HDPE-20nHAp numunesi için çizgisel EDX analizi.	103



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Malzemelerin elastik modülleri .	2
Çizelge 2.1. Farklı PE tiplerinin yoğunluğu ve MFI değerleri	5
Çizelge 2.2. Farklı firmaların üretim prosesleri hakkında bilgiler.....	6
Çizelge 3.1. Çapraz bağlandıktan sonra polietilenin özelliklerindeki değişiklikler	11
Çizelge 3.2. Farklı oranlarda odun tozu içeren numunelerin jel içerikleri	18
Çizelge 3.3. Çapraz bağlama yöntemlerinin karşılaştırılması.....	22
Çizelge 4.1. Kemik ile çeşitli PE türlerinin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.	23
Çizelge 4.2. Cam parçacık/HDPE kompozitlerinin mikrosertlikleri	25
Çizelge 5.1. Numunelerin termal özellikleri.....	36
Çizelge 6.1. Üretilen numunelerin kodları ve kompozisyonları	42
Çizelge 6.2. Hibrit kompozitlerin içeriği	43
Çizelge 6.3. MA içeren kompozitlerin kompozisyonları.	46
Çizelge 6.4. Kompozitlerin kompozisyonları.	47
Çizelge 6.5. Çapraz bağlı kompozitlerin kompozisyonları.	47
Çizelge 6.6. Hidroksiapatit takviyeli kompozitlerin kompozisyonları.	49
Çizelge 6.7. SBF'nin kimyasal kompozisyonu	51
Çizelge 7.1. Numunelerin sertlik sonuçları.....	55
Çizelge 7.2. Numunelerin sertlik değerleri	58
Çizelge 7.3. Numunelerin çekme testi sonuçları.....	60
Çizelge 7.4. Numunelerin ergime noktaları ve kristallikleri.....	68
Çizelge 7.5. Maleik aşılınmış kompozitlerin termal özellikleri	77
Çizelge 7.6. PE-MA ve PE/15CF-MA kompozitlerinin mekanik özellikleri	84
Çizelge 7.7. Mekanik özelliklerin karşılaştırılması	86
Çizelge 7.8. Çapraz bağlı numunelerin termal özellikleri.	91
Çizelge 7.9. Tez çalışmasında üretilen numunenin aşınma özelliklerinin ticari olarak kullanılan UHMWPE ile yapılan çalışmalarla karşılaştırılması	96
Çizelge 7.10. Numunelerin ergime dereceleri ve kristaliniteleri.	98
Çizelge 7.11. Hidroksiapatit takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri	100

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

MPa	: Megapaskal
s	: saat
N	: Newton
gr	: gram
°C	: santigrat derece
L	: litre
cm	: santimetre
mm	: milimetre
nm	: nanometre
µm	: mikrometre

KISALTMALAR

UHMWPE:	Ultra High Molecular Weight Polyethylene (Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen)
HDPE	: High Density Polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)
LDPE	: Low Density Polyethylene (Alçak Yoğunluklu Polietilen)
LLDPE	: Linear Low Density Polyethylene (Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen)
MDPE	: Medium Density Polyethylene (Orta Yoğunluklu Polietilen)
PE	: Polyethylene (Polietilen)
PEEK	: Polyether ether Ketone (Polieter Eter Keton)
PP	: Polypropylene (Polipropilen)
PMK	: Polymer Matrix Composites (Polimer Matrisli Kompozitler)
CF	: Carbon Fiber (Karbon Lif)
SCFs	: Chopped Carbon Fibers (Kırpılmış Karbon Lifler)
CNF	: Carbon Nanofiber (Karbon Nanolif)

MA	: Maleic Anhyride (Maleik Anhidrit)
HA	: Hidroksiapatit
nHAp	: Nano Boyutlu Hidroksiapatit Partikülleri
mHAp	: Mikro Boyutlu Hidroksiapatit Partikülleri
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
EDX	: Energy Dispersive X-ray (Enerji Dağılımlı X-ışını)
FTIR	: Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşümlü İnfrared)



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Ortopedik uygulamalar için implantlar, ağırlıklı olarak metalik malzemelerden üretilmektedir. Paslanmaz çelik, Co-Cr alaşımları ve Ti alaşımları diz ve kalça implantları için kullanılan malzemelerdir [1]. Ancak, Çizelge 1.1’de görüldüğü üzere metalik malzemelerin elastik modülleri kemikten oldukça yüksektir. Elastik modüllerdeki bu farklılıktan dolayı, implantın yerleştirildiği bölgede “stres kalkanı (stress shielding)” etkisi görülmektedir. Bu etki, yükün kemiğe yayılmaması ile kemikte gerilme oluşmaması, bunun sonucunda da kemiğin pasif hale gelmesi olarak açıklanabilmektedir [2]. Wolff yasasına [3] göre kemiğin güçlü kalabilmesi ve vücudu destekleyebilmesi için çevrimsel yük altında kalması gerekmektedir. Kısaca, metalik implantın maruz kalınan yükü karşılaması sonucunda, kemik pasif hale gelmekte ve bunun sonucunda da zarar görmektedir [4].

Metalik implantlarda bir diğer ana problem ise korozyon eğilimleri sebebiyle vücuda toksik etkiye sahip metalik iyonların veya parçacıkların yayılmasıdır [5]. 7,4 pH değerine ve 37 °C sıcaklığa sahip vücut sıvısı metalik implantlar için bir korozif ortamdır [6]. Dolayısıyla zamanla metalik implantlarda çukurcuklanma (pitting) korozyonu, aralık (crevice) korozyonu gibi mekanizmalarla ağırlık kaybı yaşanmaktadır. Bu sorunu minimuma indirmek amacıyla yüzey kaplama işlemleri yapılmaktadır. Ancak bu işlemler de ekstra maliyet oluşturmaktadır [7]. Bunun yanı sıra metalik implantlar, bilgisayarlı tomografi (CT) ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) gibi görüntüleme çalışmalarında önemli derecede görüntü bozulmasına neden olmaktadır [8]. Röntgen görüntüsünde yoğun gölgelerin oluşması, uzmanın teşhis sürecinde ve ameliyat sonrası muayene sırasında iyileşme sürecini takip etmesini zorlaştırmaktadır [9].

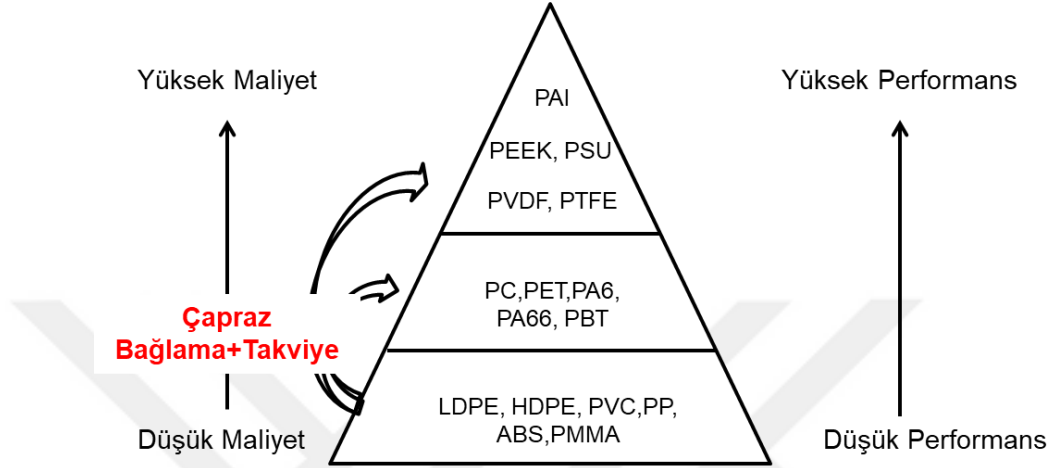
Ortopedik uygulamalar için, metal implantların bahsedilen dezavantajlarını bertaraf edebilen polimer matrisli kompozitler (PMK) üzerine çalışmalar yürütülmektedir [10,11]. Kemiğe oldukça yakın mekanik özelliklerde üretilen karbon lif takviyeli PMK, kemik-implant ara yüzeyinin gözlemlenmesine imkân vermekte ve yüksek korozyon direnci göstermektedir. PMK'nın mekanik özelliklerinin karbon lif takviyesinin hacimce oranına, oryantasyonuna ve lif boyuna bağlı olarak geniş bir aralıkta ayarlanabilmesi [8], elastik modüllerinin metallerin yaklaşık üçte biri olması (kemiğe daha yakın) en önemli artılarıdır. Dolayısıyla, son yıllarda konu üzerine yapılan akademik çalışmaların sayısı artış göstermekte ve özellikle Polieter eter keton (PEEK)/karbon lif (CF) kompozitleri ön plana çıkmaktadır [12]. Bahsedilen PEEK/CF kompozitler, ortopedik uygulamalar için ticari ürünlerin üretiminde (PEEK-OPTIMA™, OXPEEK®) kullanılmaktadırlar [13].

Çizelge 1.1. Malzemelerin elastik modülleri [14,15].

Malzeme	Elastik Modülü (GPa)
Süngerimsi kemik	3,78
Kortikal kemik	7-30
Kobalt-Krom alaşımı	50-230
Paslanmaz çelik	50-200
Titanyum	50,20
Alümina	365
HDPE	1
PEEK	3,84
PEEK/Karbon lif kompozit	17,94

Şekil 1.1'de gösterildiği üzere, PEEK yüksek performanslı polimerler arasındadır ancak maliyeti (yaklaşık 200 Euro/kg Türkiye fiyatı) yüksektir. PEEK' e göre oldukça düşük maliyetli (1,19 USD/kg) olan polietilen (PE) malzeme ise düşük mekanik özelliklere sahiptir. Dolayısıyla, sabitleme plakaları (fixation plate) gibi yüksek mekanik performans gerektiren uygulamalarda [16] kullanılamamaktadır. PE tiplerinden biri olan UHMWPE, yüksek kimyasal kararlılık ve aşınma direnci [17] sayesinde biyomedikal uygulamalarda asetabular kap (acetubular cup) gibi aşınmaya maruz kalan uygulamalar için ticari ürünlerin (Harris-Galante™ Porous, Zimmer Biomet) [18] üretiminde kullanılmaktadır. Ancak, bu malzeme yüksek viskoziteye sahiptir ve geleneksel uygulamalarla işlenmesi ve takviye edilmesi kısıtlıdır.

Bu tez çalışmasında, hem asetubular kap hem de sabitleme plakası uygulamalarına yönelik olarak, PE' nin mekanik ve tribolojik özellikleri, farklı oranlarda karbon lif takviyesi, matris-karbon lif arayüzey iyileştirmesi ve çapraz bağlama işlemi ile geliştirilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 1.1. Polimer malzemelerin maliyet-performans ilişkisi.

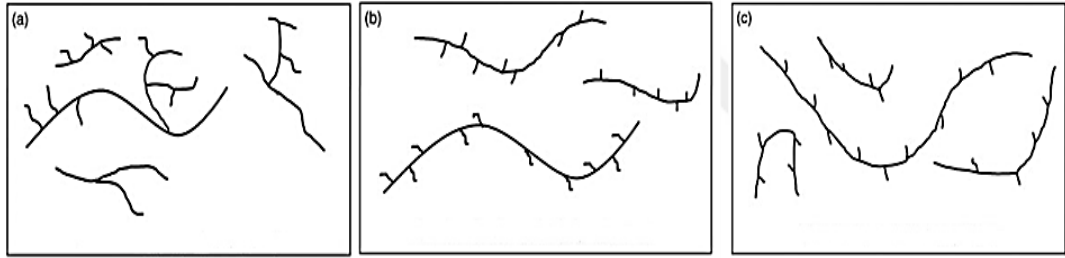
Ortopedik uygulamalar için üretilen PMK için mekanik ve tribolojik özelliklerin yanı sıra biyolojik özellikler de önem arz etmektedir. Kemik ile uyum göstermeyen PMK implantların beklenen süreden daha önce işlevini kaybettiği görülmüştür [19]. Bu minvalde, tez çalışmasında, PE kompozitlerin biyoaktivitesinin de artırılması (kemik ile uyumlu hale getirilmesi) amaçlanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, kompozitlerde hidroksiapatit takviyesi gerçekleştirilmiştir. Takviye edilen hidroksiapatitin takviye oranı ve boyutu için optimizasyon çalışması yapılmıştır.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, ortopedik uygulamalara yönelik olarak polietilen matrisli karbon lif ve/veya hidroksiapatit takviyeli kompozitler üretilmiştir. Üretilen kompozitlere çapraz bağlama işlemi ve matris-arayüzey iyileştirme çalışmaları uygulanmıştır. Her bir takviye ve/veya işlemin PE malzemenin morfolojik, termal, kimyasal, mekanik, tribolojik ve biyolojik özelliklerine olan etkisi ayrı ayrı ve kombine edilerek incelenmiştir.

BÖLÜM 2

POLİETİLEN VE BİYOMEDİKAL UYGULAMALARI

PE, petrokimyasal kaynaklardan türetilen monomer etilenden, her yıl 80 milyon tondan fazla üretilir ve $(-C_2H_4-)_n$ kimyasal formülüne sahiptir [20]. PE, tokluk, sıfıra yakın nem emme, mükemmel kimyasal inertlik, düşük sürtünme katsayısı, işleme kolaylığı ve düşük elektriksel iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı dünyada en çok kullanılan termoplastiklerden biridir [21]. PE'nin mekanik ve fiziksel özellikleri, dallanma derecesi ve türü, kristal yapısı ve moleküler ağırlığı gibi değişkenlere önemli ölçüde bağlıdır.



Şekil 2.1. Polietilen zincirlerinin yapısı, a) LDPE, b) LLDPE, c) HDPE [21].

Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), dallı bir termoplastik olup, ana moleküler zincir nispeten uzun dallara sahiptir. Bu moleküllerin birbirine yakın bir şekilde paketlenmesini önler, oluşan düzensiz paketlenme düşük kristallik içeriğine neden olur. LDPE, esnektir ve polimer zincirlerinin düzensiz paketlenmesi nedeniyle yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE)'ye kıyasla düşük çekme dayanımına sahiptir. Genel olarak, LDPE gıda ambalaj malzemeleri, plastik torbalar, film sargıları vb. plastik film uygulamalarında kullanılır. Orta yoğunluklu polietilen (MDPE), LDPE ve HDPE'nin özelliklerinin arasında kalan özelliklere sahiptir. LDPE'den daha az, HDPE'den ise daha fazla dallanmaya sahiptir. MDPE, HDPE' den daha düşük rijitlik ve sertliğe sahiptir ancak bu özellikleri LDPE' den daha düşük değildir. MDPE, tipik olarak, gaz boruları ve bağlantı parçaları, çuvallar, torbalar, ambalaj filmi, plastik

kapaklarda vb. uygulamalarda kullanılır. HDPE, ana zincirdeki 200 karbon atomu başına 1 yan zincirden az olmak üzere, büyük dallanma olmaksızın uzun zincirlerden oluşur. Uzun doğrusal zincirler, PE moleküllerinin düzenli paketlenmesi ve yüksek kristalinite ile sonuçlanır. HDPE, daha yüksek kristallik içeriği nedeniyle LDPE'den daha rijittir. HDPE, gıda paketlemesinde, deterjan şişlerinde, su borularında vb. uygulamalarda kullanılır. PE' nin lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE), çok düşük yoğunluklu polietilen (VLDPE), ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UHMWE) vb. ek alt sınıfları bulunmaktadır. Bazı PE tiplerinin özellikleri Çizelge 2.1'de, yapısı ise Şekil 2.1'de gösterilmiştir [21].

Çizelge 2.1. Farklı PE tiplerinin yoğunlukları ve MFI değerleri [14].

PE tipi	Yoğunluk (gr/cm ³)	Eriyik akış indeksi (gr/10dk)
HDPE	0.941–0.965	0.2–3.0
MDPE	0.926–0.940	1–2.0
LDPE	0.915–0.925	0.3–2.6
LLDPE	0.915–0.925	0.1–10.0
VLDPE	0.870–0.914	0.026–0.1

2.1. POLİETİLENİN ORTOPEDİK UYGULAMALARDA KULLANIMI

Biyouyumluluk, yüksek kimyasal ve aşınma direnci gibi özellikleri sebebiyle farklı biyomedikal uygulamalarda da kendine yer bulmaktadır. Bu uygulama alanlarına örnek olarak, ortopedide total diz artroplastisinde temas eden yüzeylerde yani aşınma olan parçalarda kullanılması örnek olarak verilebilmektedir [22].

HDPE ve UHMWPE, bahsedilen ortopedik uygulamalarda kullanılan PE türleridir. HDPE' ye kıyasla daha yüksek aşınma direncine sahip olması sebebiyle çalışmalar daha çok UHMWPE üzerine yoğunlaşmıştır. Ancak UHMWPE'nin sahip olduğu yüksek viskozite geleneksel şekillendirme tekniklerinde kullanımını kısıtlamaktadır [22]. Ayrıca, karbon lif takviyesi gibi güçlendirme ile mekanik özelliklerinin geliştirilmesi çok zordur. Karbon lif destekli UHMWPE' den oluşan PolyTwo™ adlı ticari ürün Zimmer firması tarafından üretilmiştir. Ancak, klinik uygulamalarda bu ürün başarısız olmuştur [23]. Yine Dupont firmasının ürettiği yüksek kristallığe sahip Hylamer® adlı ürün de in vivo testler sonucunda başarısız bulunmuştur [24]. Yapılan

çalışmalarda polietilene silan graft edilmesinin viskoziteyi arttırdığı görülmüştür [25]. Dolayısıyla, UHMWPE için takviye ile güçlendirmenin yanı sıra silan ile çapraz bağlama işlemi de oldukça zorludur.

UHMWPE sahip olduğu yüksek viskozite, klasik ekstrüzyon bazlı şekillendirme yöntemlerine imkân vermemekte ve UHMWPE' nin özelliklerini geliştirmek için ise radyasyonla çapraz bağlama dışındaki yöntemlerin uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Bu yorumu, ticari ürünlerin üretiminde izlenilen farklı yollar hakkında bilgi veren izelge 2.2 desteklemektedir. Çünkü üç farklı firmanın da radyasyonla çapraz bağlama yöntemini izlediği görülmektedir. Ayrıca, radyasyon ile çapraz bağlama sonrasında ısııl işlem ve sterilizasyon için ekstra işlemler uygulamaktadırlar.

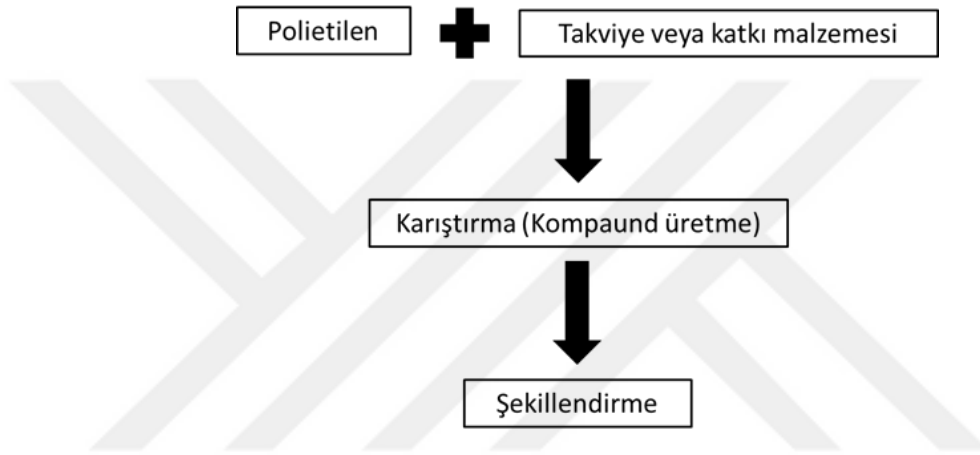
Çizelge 2.2. Farklı firmaların UHMWPE ile asetabular kap üretim prosesleri [26].

Üretici ve ürün adı	Malzeme	Radyasyon dozu	Uygulanan ısııl işlem	Sterilizasyon yöntemi
DePuy Marathon	GUR 1050	Gamma 5 milirad	Yeniden ergitme (155 °C)	Gaz plazma
Zimmer Longevit	GUR 1050	E-ışınlama 10 milirad	Yeniden ergitme (>136°C)	Gaz plazma
Osteonics Crossfire	GUR 1050	Gamma 7,5 milirad	Tavlama 120 °C <x< 136 °C	Gamma 3 milirad

HDPE'nin UHMWPE' ye kıyasla klasik şekillendirme yöntemleri ile üretilmesi daha kolaydır. 1980'lerde Bonfield vd. hidroksiapatit (HA) içeren HDPE matrisli kompozitleri biyomedikal uygulamalar için üretmişlerdir. 1990'lı yıllarda ise hacimce %40 HA içeren HDPE matrisli kompozitler HAPEX™ ticari adıyla üretilmişlerdir. Ancak, HDPE'nin düşük dayanımı ve rijitliği sebebiyle üretilen bu ürün, yüke maruz kalan uygulamalarda kısıtlı kullanıma sahip olmuştur [27]. Dolayısıyla HDPE'nin ortopedik uygulamalarda kullanılması için mekanik ve tribolojik özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir.

2.2. POLİETİLEN ŞEKİLLENDİRME YÖNTEMLERİ

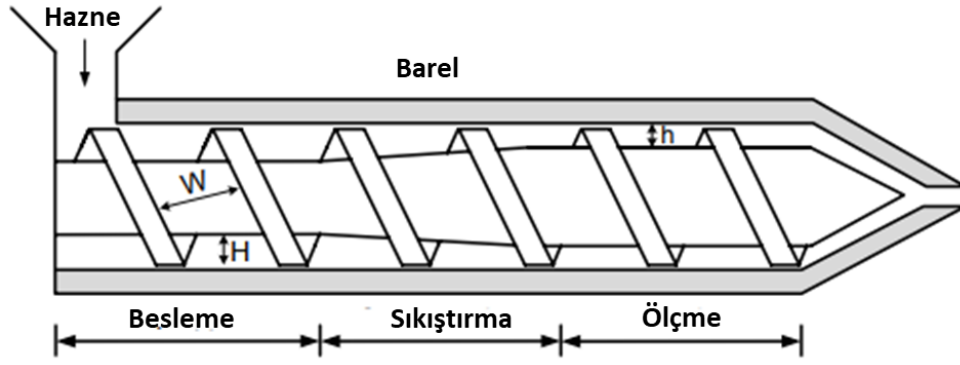
PE ürünlerinin veya PE matrisli kompozitlerin hazırlanmasında ilk adım şekillendirilmeleridir. Şekillendirme, ham polimeri istenen şekilde nihai ürünlere dönüştürme teknolojisi olarak tanımlanabilmektedir. Polietilen veya kompozitleri, ekstrüzyon, enjeksiyon kalıplama, basınçlı kalıplama ve döner kalıplama gibi birçok teknikle şekillendirilebilmektedir [21]. Şekil 2.2’de polietilen matrisli kompozitin üretim aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Polietilen matrisli kompozitlerin üretim aşamaları.

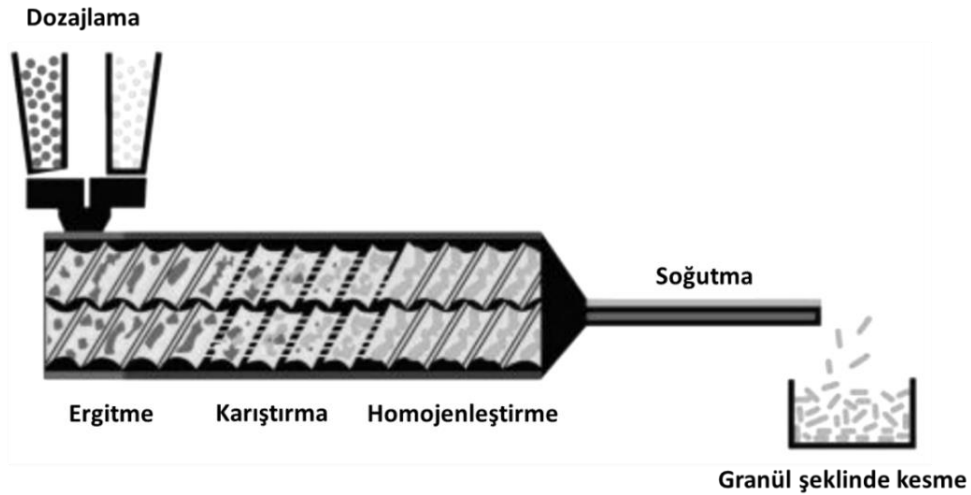
2.2.1. Ekstrüzyon Yöntemi

Ekstrüder, boru, hortum, tel ve kablo gibi homojen bir kesite sahip termoplastik ürünlerin üretiminde kullanılan çok yönlü bir makinedir. Ekstrüder vidaları, beslenecek polimerler için özel olarak tasarlanmaktadır. Şekil 2.3’te gösterildiği üzere tek vidalı bir ekstrüderde vida besleme, sıkıştırma ve ölçme olarak üç bölümden oluşmaktadır. Besleme kısmında, hazneden beslenen polimer sıkıştırma bölümüne taşınmaktadır. Sıkıştırma bölümünde, erimiş polimer sıkıştırılır ve katkı maddesi ile (gerekirse) karıştırılmaktadır. Ölçme bölümünde homojen bir polimer eriyiği elde edilmektedir. İstenen ürün kesitini üretmek için ölçüm bölümü gerekmektedir. Çift vidalı ekstrüder ve tek vidalı konfigürasyonları vardır [21].



Şekil 2.3. Tek vidalı ekstrüderin şematik gösterimi [28].

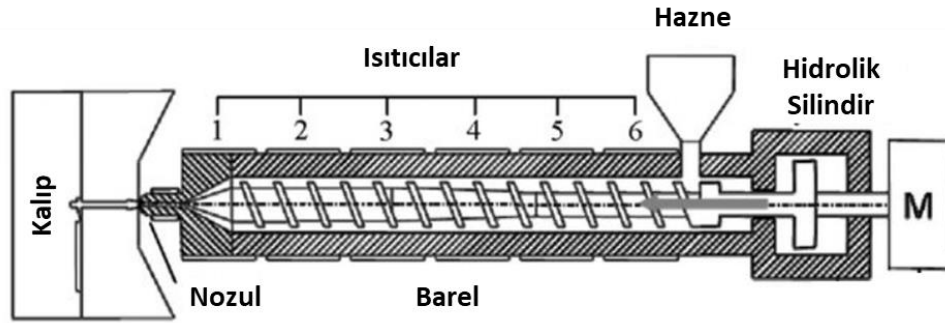
Şekil 2.4'te şematik gösterimi verilen çift vida ekstrüder ile ekstrüzyon işlemi kompaund üretimi için de kullanılabilmektedir. Polietilen granüller, fiber/dolgu maddesi ile birlikte istenen karışım oranına bağlı olarak dozajlanarak vidaya beslenmektedir. Daha sonra karışımlar vida boyunca ergitilmekte, karıştırılmakta ve homojen halde dışarı şarj edilmektedirler. Akabinde ise soğutma ve kırma işlemleri ile granüller elde edilmektedirler. Elde edilen kompaundlar, enjeksiyon kalıplama makinesi veya sıcak pres kalıplama makinesi ile test numuneleri olarak hazırlanarak mekanik özellikleri karakterize edilmektedirler [21].



Şekil 2.4. Çift vidalı ekstrüderin şematik gösterimi [29].

2.2.2. Plastik Enjeksiyon Kalıplama

Enjeksiyon kalıplama ile çok sayıda ürün üretilmekte, seri üretime uygun bir metottur. Enjeksiyon kalıplama işleminde, kompaundlar, silindirik hazne içerisinde akabileceği bir sıcaklığa önceden ısıtılır ve daha sonra eriyik, hidrolik olarak uygulanan oldukça yüksek basınç vasıtasıyla soğuk, kapalı bir kalıp boşluğuna doldurulmaktadır (Şekil 2.5).

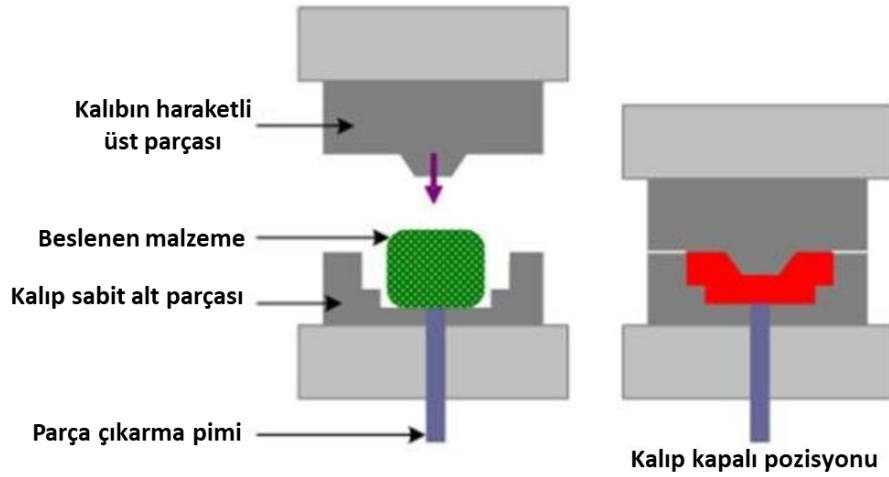


Şekil 2.5. Enjeksiyon kalıplama cihazının şematik gösterimi [30].

Yöntemde, vidaya PE kompaundlar beslenir, vida dönerken hem polimer eritmekte hem de karıştırılmaktadır. Vida daha sonra erimiş polimerin sabit bir hacmini kapalı kalıba zorlamak için ileriye doğru hareket ettirilmektedir. Erimedenden sonra, soğuk kalıpta katılaşır, vida döner ve bir sonraki döngü için polimeri şarj etmek için geriye doğru hareket etmektedir [21].

2.2.3. Basınçlı Kalıplama

Basınçlı kalıplama, PE kompozitlerinin hazırlanması için şekillendirme tekniklerinden biridir (Şekil 2.6). Kompaund kalıbın arasına yerleştirilir ve daha sonra kalıp kapatılır, homojen şekilli bir kompozit elde etmek için ısı ve basınç uygulanarak belirli bir süre tutulmaktadır. Uygulanan basınç ve ısı, polimerin termal ve reolojik özelliklerine bağlıdır. Tutma süresini azaltmak için ön ısıtma süresi gereklidir. Yavaş soğutma veya hızlı soğutma tutma süresinin sonunda uygulanabilmektedir [21].



Şekil 2.6. Basınçlı kalıplama tekniğinin şematik gösterimi [31].

2.2.4. Döner Kalıplama

Döner kalıplama, içi boş plastik malzemeler üretmek için en önemli polimer işleme yöntemlerinden biridir. Bu işlemde, PE kalıbın yarısı kadar doldurulur ve 200–400 °C arasında bir sıcaklıkta, çift eksenli dönüşü tabi tutulur. Merkezkaç kuvvetinin etkisiyle malzeme kalıp boşluğunun cidarlarına düzgün şekilde yayılır. Polimer eridikten sonra, kalıp iki eksenli rotasyon ile fırından çıkarılır. Kalıbı soğutmak için su veya hava fanı kullanılabilir. PE kalıp içinde soğutulduktan sonra kalıp açılır ve ürün çıkarılır. Nispeten kısa üretim süresi ve düşük maliyet gibi avantajlara rağmen, bu işleme yönteminde polimer seçiminde kısıtlama vardır. Polietilen sahip olduğu düşük ergime noktası, düşük üretim maliyeti ve yüksek termal kararlılığı sayesinde döner kalıplamada kullanılabilmektedir. Döner kalıplama işlemi, içi boş ürünler, stressiz ürünler gibi ürün tasarımı açısından ön plana çıkmaktadır [21].

BÖLÜM 3

POLİETİLEN ÇAPRAZ BAĞLANMASI

Polietilenin düşük Vicat yumuşama noktasına (90-120 °C) sahip olması, 100 °C'ye kadar (örneğin sıcak su borularında) sıcaklıklarda, sürekli yükler altında kullanım gerektiren uygulamalar için kullanımını kısıtlamaktadır. Bir başka kullanımını kısıtlayan duruma örnek vermek gerekirse, kablolarda aşırı elektriksel yüklenmeler (90 °C çalışma sıcaklığı) için saf PE uygun değildir [32]. Polietilenin çapraz bağlanması, bahsedilen olumsuz özelliklerinin giderilmesi amacıyla ortaya çıkmış bir çalışma konusudur [32].

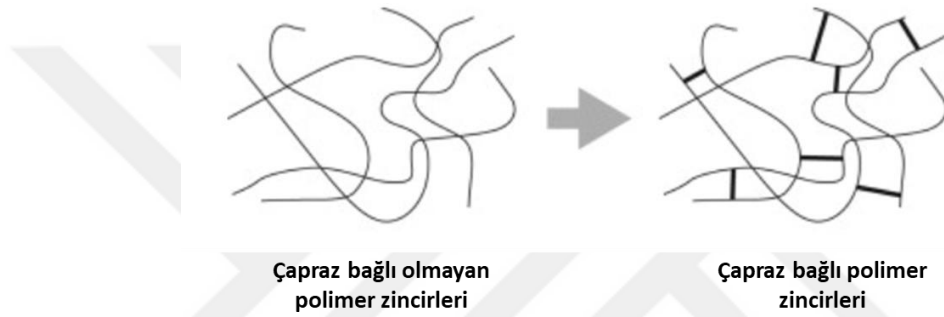
Çizelge 3.1. Çapraz bağlandıktan sonra polietilenin özelliklerindeki değişimler [32].

Özellik	Değişim
Yoğunluk	Değişmez /az düşer
Moleküler ağırlık	Artar
Çekme dayanımı	Değişmez / az artar
Yüzde uzama	Düşer
Darbe dayanımı	Artar
Aşınma dayanımı	Oldukça artar
Elastik özellikleri	Oldukça artar
Isıl direnç	Oldukça artar
Kimyasal direnç	Artar

Çapraz bağlı polietilenin bir diğer avantajı ise, dolgu malzemelerinin takviye edilmesiyle kırılğan hale gelen saf polietilene göre daha yüksek miktarlarda dolgu maddeleri (örneğin, karbon siyahı) ile takviye edilebilmektedir. Bunun nedeni, çapraz bağların oluşumuyla, parçacıkların polimer matrisinin içine hapsolmesidir. Böylece polimerin kırılğan olmasına neden olan dolgu maddeleri, çapraz bağlanmış

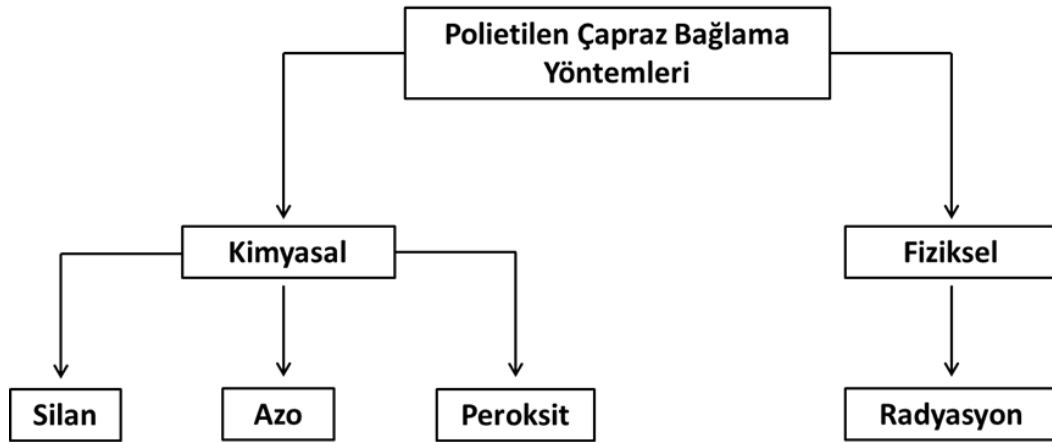
polietilende daha az olumsuz etkiye sahip olarak mekanik özellikleri geliştirecektir. Çizelge 3.1’te gösterildiği üzere çapraz bağlama ile PE’ nin biyomedikal uygulamalar için önem arz eden aşınma direnci de oldukça artmaktadır [32].

XLPE ve PEX, çapraz bağlanabilir ve çapraz bağlanmış polietilen için kullanılan terimlerdir. Çapraz bağlar, doğrudan karbon-karbon bağlarını veya siloksanlar gibi köprü türlerini içerebilmektedir. Çapraz bağlantılar, zincirler boyunca rastgele aralıklarla meydana gelmektedir (Şekil 3.1) [32].



Şekil 3.1. Çapraz bağlı olan ve olmayan polimer zincirleri [33].

Polietilenin çapraz bağlanması için geliştirilen yöntemler: 1) kimyasal yöntemler olarak azo, peroksit ve silan 2) fiziksel bir yöntem olarak da radyasyon ile çapraz bağlamadır (Şekil 3.2) [32].



Şekil 3.2. Polietileni çapraz bağlama yöntemleri [32].

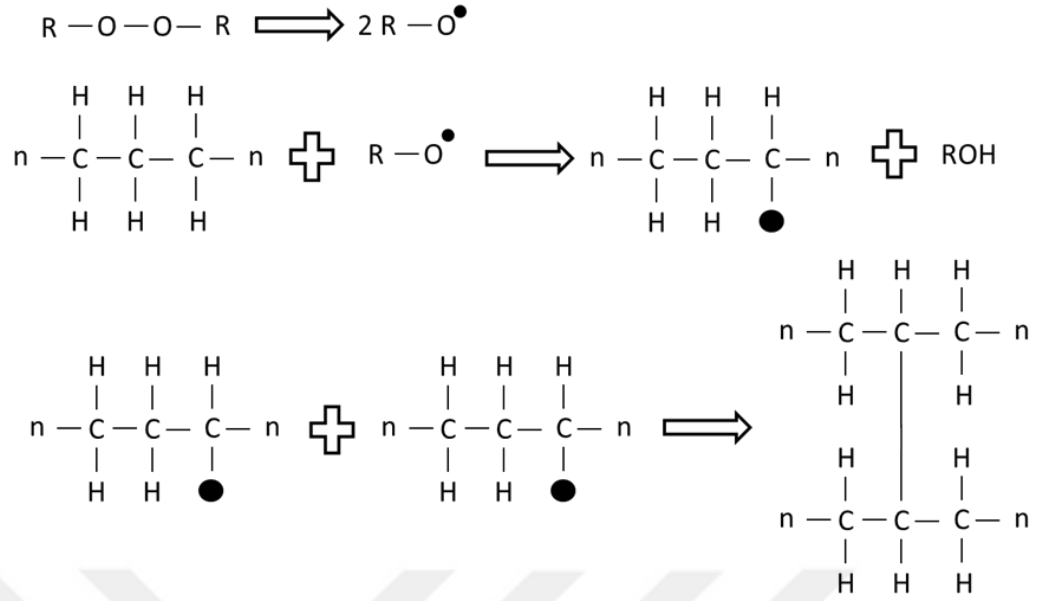
3.1. KİMYASAL ÇAPRAZ BAĞLAMA YÖNTEMLERİ

Peroksit ile çapraz bağlama, silan ile çapraz bağlama ve azo ile çapraz bağlama kimyasal çapraz bağlama yöntemleridir. Azo ile çapraz bağlama üzerine oldukça az çalışma bulunmakta hatta bazı kaynaklarda [34] çapraz bağlama yöntemleri arasında gösterilmemektedir. Kimyasal çapraz bağlama yöntemlerinde başlatıcılar kullanılarak serbest radikaller oluşturulur. Daha sonrasında ise serbest radikallere sahip zincirler karbon-karbon bağı oluşturarak çapraz bağlanırlar [32]. Kimyasal çapraz bağlama yöntemleri fiziksel çapraz bağlamaya göre daha yüksek derecelerde çapraz bağ imkânı ve daha homojen bir yapı elde edilmesine olanak sağlar. Radyasyon çapraz bağlama ile genel olarak maksimum %75 jel içeriğine ulaşılırken kimyasal çapraz bağlamada jel içeriği %90'a çıkabilmektedir [35].

3.1.1. Peroksit ile Çapraz Bağlama

Bu yöntemde, işlenmemiş organik peroksit başlatıcı olarak kullanılır. Polietilen ve peroksit, peroksitin bozunma sıcaklığından daha düşük bir sıcaklıkta kompaund haline getirilir. Çapraz bağlama işlemi “downstream” adı verilen ekipmanda yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilir. Yüksek sıcaklık peroksitin bozunmasına neden olur, bozunan peroksit, polimer zincirinden hidrojen atomu kopararak serbest radikal açığa çıkarır. Başka zincirlerde de aynı reaksiyon gerçekleşir ve serbest radikallere sahip zincirlerin birbirlerinin bağlanmasıyla çapraz bağlanma tamamlanır. Peroksit ile çapraz bağlanma Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmiştir. Peroksit tükenene kadar veya sıcaklık peroksitin bozunma sıcaklığının altına düşene kadar çapraz bağlama devam eder [35].

Dikümil peroksit (DCP) daha etkin sonuç vermesinden dolayı termoplastiklerin çapraz bağlama işleminde daha yaygın olarak kullanılmaktadır. DCP kullanılması durumunda çapraz bağlama reaksiyonunda %98 oranında metan içeren gaz açığa çıkar. DCP'nin yanı sıra di-tert-butil peroksit, di-tert-amil peroksit, 2,5-dimetil-2,5-di-tert-butil peroksi hekzan, 2,5-dimetil-2,5-di-tert-butil peroksi heksin, benzoil peroksit gibi farklı peroksit tipleri de kullanılmaktadır [35].

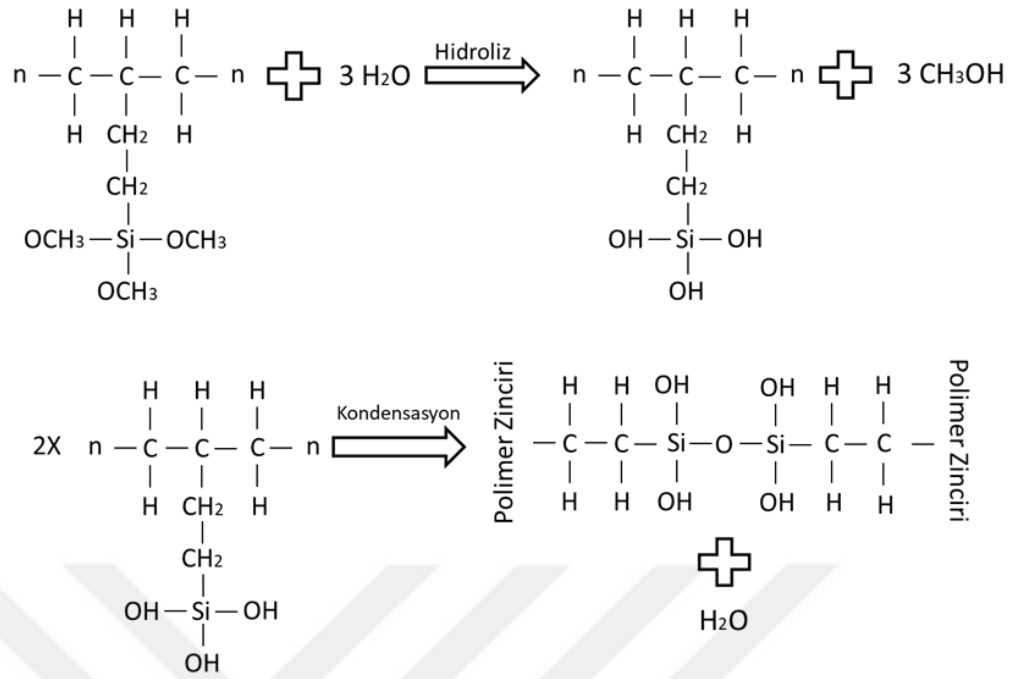


Şekil 3.3. Peroksit ile çapraz bağlamanın şematik gösterimi [35].

3.1.2. Silan ile Çapraz Bağlama

Silan çapraz bağlama yöntemi, vinilsilanın polimer zincirine aşılmasını, ardından polimerin nihai ürün olarak işlenmesi/şekillendirilmesini ve son olarak da nihai ürünün nemli veya sulu ortamda çapraz bağlanmasını içerir. Silan ile çapraz bağlamada siloksan bağları oluşur ve bunlar polimer zincirlerini birbirine bağlar [36].

Silan ile çapraz bağlama işlemi, birlikte yapılabilecek en az iki aşamadan oluşur. İlk aşamada, peroksitler (reaksiyon başlatıcı) ve vinil alkoksisisilanlar (çapraz bağ ajanı) kullanılarak silan aşılı bir polimer hazırlanır ve ikinci aşamada silan aşılı polimer nemli bir ortama maruz bırakılarak çapraz bağlanır. Çapraz bağlanma reaksiyonu, alkoksi gruplarının nem ile hidrolizini ve ardından Şekil 3.4'te gösterildiği gibi kararlı siloksan bağlantıları üretmek için oluşan hidroksil gruplarının kondensasyonunu içerir [37].



Şekil 3.4. Silan ile çapraz bağlamanın şematik gösterimi [37].

3.1.2.1. Silan Çapraz Bağlamada Etkin Parametreler

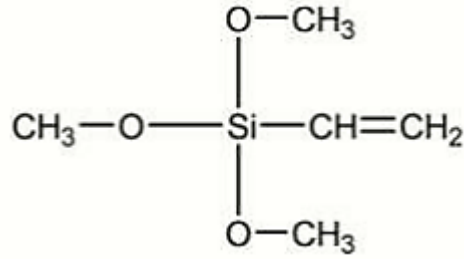
Silan çapraz bağlamada, çapraz bağ ajanı (silan) konsantrasyonu, peroksit miktarı, kompozitteki takviye oranı etkin malzeme parametreleri iken, neme maruz bırakma işlemindeki sıcaklık ile süre ise etkin proses parametrelerdir. Ayrıca bu parametrelere ek olarak, kullanılması durumunda, antioksidan ve katalizör miktarları da çapraz bağlama işleminin verimliliğini etkilemektedirler.

Silan Konsantrasyonu ve Peroksit Miktarının Etkisi

Şekil 3.5'te kimyasal yapısı gösterilen vinil trimetoksisilan (VTMS) silanlama işleminde en çok tercih edilen silan türü iken [38], dikünil peroksit (DCP) ise reaksiyon başlatıcı olarak peroksitler içerisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [39].

Şekil 3.6'da VTMS ve DCP miktarının çapraz bağlanmış polietilenin jel içeriğine olan etkisi incelenmiştir. Örneklerin jel içeriği, VTMS konsantrasyonunun artması ile artış göstermiştir. Barzin vd. bu sonucu, daha fazla $-\text{Si}-\text{OCH}_3$ gruplarının ve makro

radikallerin oluşumu sonucunda –Si-O-Si- bağlantılarının sayısının artmasıyla açıklamışlardır [25].



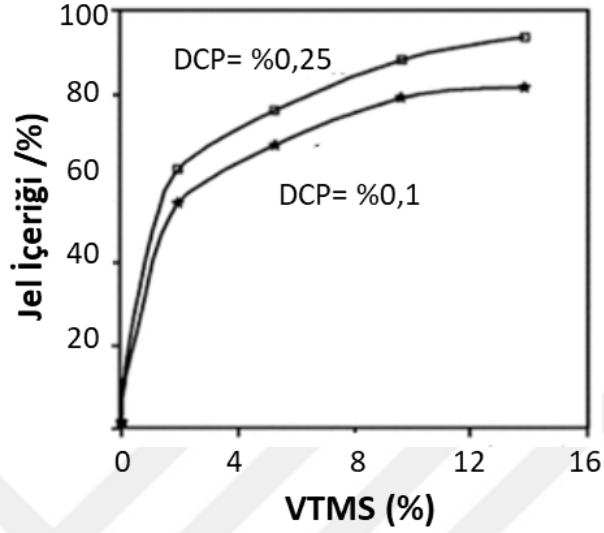
Şekil 3.5. VTMS' nin kimyasal yapısı [40].

Benzer sonuçlar Grubbström vd. yaptıkları çalışmada da görülmüştür. %3 ve %1 olmak üzere iki farklı oranda VTMS içeren numuneleri oda sıcaklığında 9 gün beklettikten sonra jel içeriklerini karşılaştırmışlardır. Sonuç olarak, %1 VTMS içeren numunenin jel içeriği yaklaşık %40 iken, %3 VTMS içeren numunenin jel içeriği %70'dir. Yine bu çalışmada %3 silan içeren numuneler için VTMS:DCP oranı 12:1 ve 25:1 iken sırasıyla jel içerikleri yaklaşık olarak %70 ve %55'tir [41].

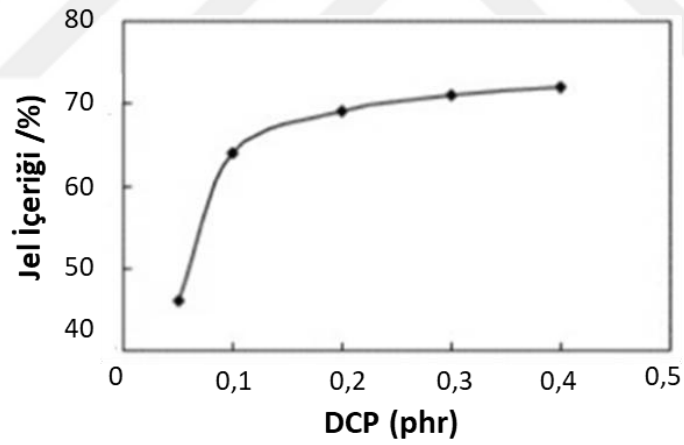
Şekil 3.7'de DCP konsantrasyonunun çapraz bağlı polietilen (PEX)' in jel içeriğine olan etkisi gösterilmektedir. Grafiğe göre başlangıçta DCP konsantrasyonu artışı ile birlikte jel içeriği artmaktadır. Ancak, optimum değerden (%0,3) sonra jel içeriğinde kayda değer bir değişim görülmemiştir. Jiao vd. yaptıkları bu çalışmada VTMS oranının %3 olduğu belirtilmektedir. Dolayısıyla, silanlama işlemi için VTMS:DCP oranı için 10/1 değerinin ideal olduğu söylenebilmektedir [34].

Özetle, yapılan çalışmalarda [42–44], DCP ve VTMS miktarlarının belirli oranlara kadar jel içeriğini arttırdıkları, ancak optimum orana ulaştıktan sonra miktarları artsa dahi jel içeriğinde kayda değer bir değişimin olmadığı görülmüştür. Dolayısıyla, kullanılması gereken yeterli miktarda silanın tespit edilmesi ve fazlasının kullanılmasından kaçınılması gerektiği söylenebilmektedir. Örneğin, yalıtım malzemesi üretmek için, çapraz bağlanmış polimer normalde yaklaşık% 65-90 olan yüksek bir çapraz bağ (jel) içeriğine sahiptir. Yüksek çapraz bağlanmış bir jel içeren

bu ürünleri elde etmek için, aşılınmış polimerlerde yeterli miktarda silan kullanımı esastır [36].



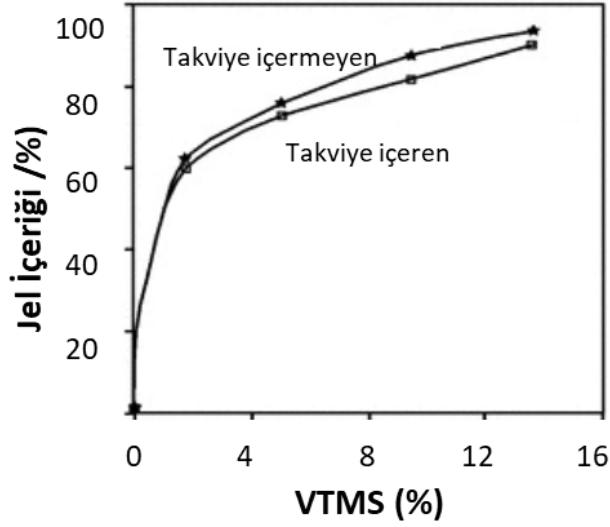
Şekil 3.6. VTMS ve DCP miktarının çapraz bağlanmaya etkisi [25].



Şekil 3.7. DCP konsantrasyonunun PEX' in jel içeriğine olan etkisi [34].

Takviye Miktarının Etkisi

Şekil 3.8'de görüldüğü üzere karbon siyahı içeren numunelerin jel içeriği, karbon siyahı içermeyen numunelere göre daha azdır. Sonuç olarak, karbon bazlı bir takviyenin yapıda bulunmasının çapraz bağlanmayı düşük oranlarda dahi olsa olumsuz etkilediği söylenebilir [25].



Şekil 3.8. Karbon siyahının varlığının çapraz bağlanmaya olan etkisi [25].

Bengtsson ve Oksman'ın yaptıkları çalışmada ise kompozitler, silan ile çapraz bağlamanın yanı sıra %29-44 arasında odun tozu içermektedir. Odun tozu miktarı değişkenlik göstermesine rağmen Çizelge 3.2'de gösterildiği üzere numunelerin jel içeriklerinde düzenli bir artış veya azalış gözlemlenmemiştir [45].

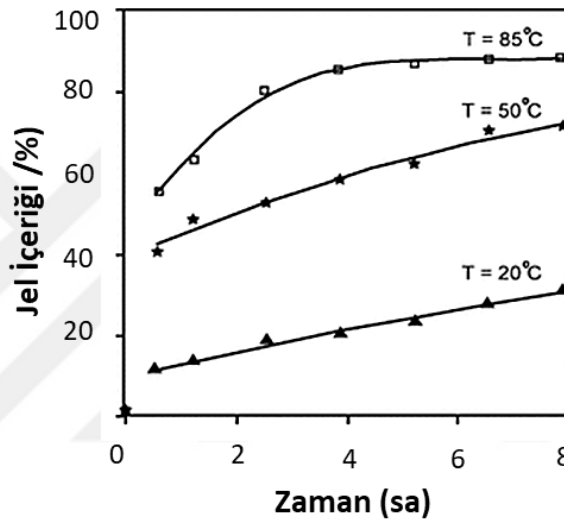
Çizelge 3.2. Farklı oranlarda odun tozu içeren numunelerin jel içerikleri [45].

Saunada bekletme süresi (saat)	Odun tozu içeriği (%)	Jel içeriği (%)
24	29	71
24	39	72
24	44	79
72	29	78
72	39	77
72	44	77
120	29	83
120	39	78
120	44	80

Sıcaklığın ve sürenin etkisi

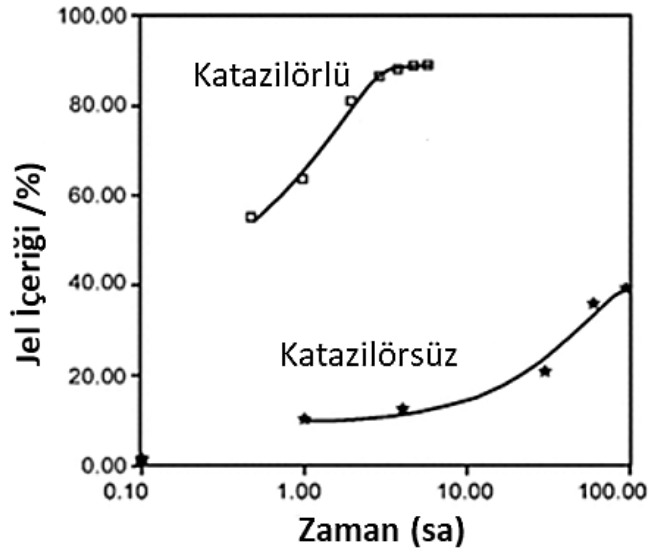
Şekil 3.9'da görüldüğü üzere sıcaklık çapraz bağlama işleminde dikkat çekici etkiye sahip parametrelerden biridir. 8 saat sonunda sıcaklığın 20°C' den 85 °C çıkmasıyla beraber çapraz bağlanma miktarında (jel içeriğinde) 4 kat artış gözlemlenmiştir [25].

Bengtsson vd. yaptıkları çalışmada numunelerin bir kısmını 48 saat oda sıcaklığında, bir kısmını da %100 nemli 90 °C sıcaklıkta bekleterek çapraz bağlanma miktarlarını kıyaslamışlardır. Sonuç olarak, oda sıcaklığındaki numunelerin jel içeriği %33 iken sauna ortamında bekletilenlerin jel içeriği %59 olarak tespit edilmiştir [46]. Yine benzer bir çalışmada, Grubbström vd. %3 VTMS içeren numuneleri oda sıcaklığında ve sauna ortamında 9 gün boyunca bekletmişlerdir. Sauna ortamında bekleyen numunelerin jel içerikleri yaklaşık olarak %80 iken oda sıcaklığında bekleyen numuneler ise %70 jel içeriğine sahiptirler [41].



Şekil 3.9. Sıcaklığın çapraz bağlanmaya olan etkisi [25].

Şekil 3.10'da görüldüğü üzere süre de sıcaklık gibi çapraz bağlama işleminde dikkat çekici etkiye sahiptir. Numuneyi neme maruz bırakma süresi arttıkça jel içeriği artmaktadır. Ancak, bir süre sonra sürenin artmasına rağmen jel içeriğinde değişim gözlemlenmemektedir. Dolayısıyla, çapraz bağlanma için optimum bir sürenin olduğu söylenebilmektedir. Eğer silanlama işlemi sırasında katalizör kullanıldıysa daha erken sürelerde maksimum jel içeriğine ulaşılmaktadır [25].



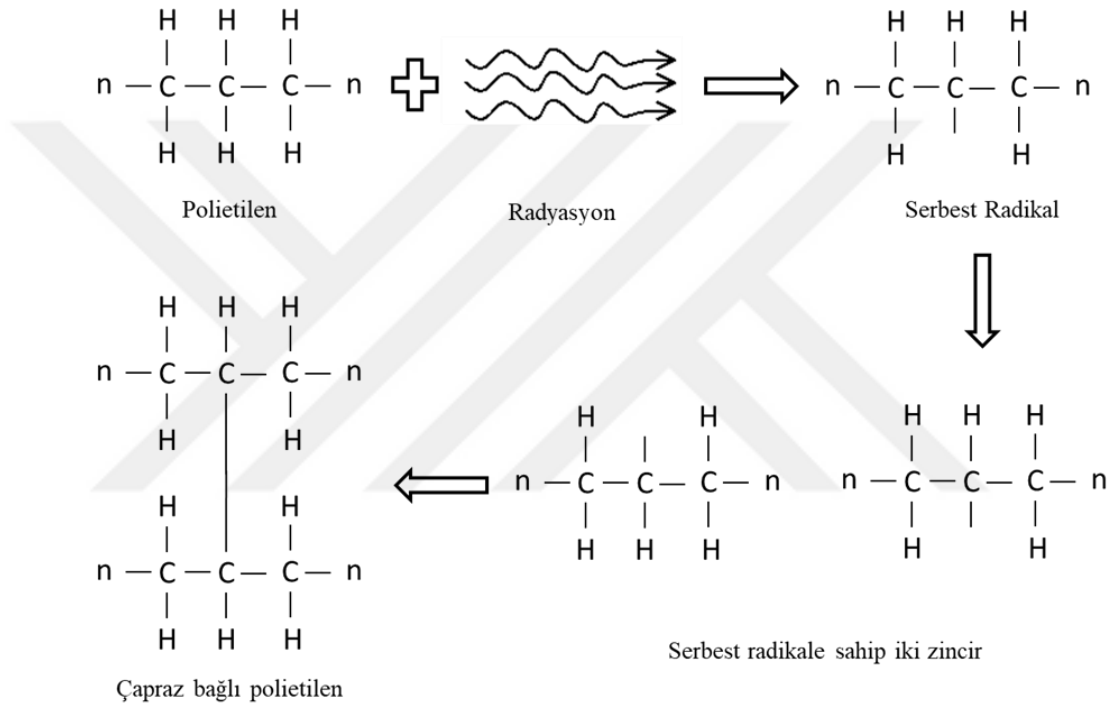
Şekil 3.10. Sürenin çapraz bağlanmaya olan etkisi [25].

3.2. FİZİKSEL (RADYASYON İLE) ÇAPRAZ BAĞLAMA

1948 yılında Dole, LDPE'yi yüksek enerji radyasyonuna maruz bırakmıştır. Bunu yaparken, polietilenin radyasyon çapraz bağlanması için elektron ışını, gama ışınları veya ultraviyole radyasyon kullanılmıştır. Bu yöntemde, uyarılmış elektronlar kullanılarak, zincirden serbest hidrojen atomları açığa çıkarılır. Bu şekilde serbest radikale sahip iki zincirin birbirine bağlanması ile de çapraz bağlanma oluşur (Şekil 3.11) [32].

Radyasyon ile çapraz bağlama katı formdaki malzemelere, oksitlenmeyi engellemek için inert atmosfer altında uygulanır. Polimerin amorf faz miktarına göre radyasyon dozu ayarlanır ve bu da çapraz bağ yoğunluğunu etkilemektedir. Az yer kaplayan cihazların kullanılması, tek basamaklı bir işlem olması, saniyeler içinde işlemin bitmesi, ekstrüzyon yöntemindeki gibi sıcaklık kısıtlamasının olmaması veya istenmeyen artık ürünlerin (peroksitler gibi) kalmaması, erken çapraz bağlanma riskinin olmaması ve yüksek çapraz bağlanma oranı yöntemin avantajlarıdır [32], [35]. Ancak, belirli bir kalınlık sınırlaması olup, kalın malzemelerde düzensiz çapraz bağlanmalar oluşabilir. Bunun yanında, yüksek ilk yatırım ve işletme maliyetleri, kalın kesitlerin çapraz bağlanması için gerekli yüksek gerilimler, karmaşık şekiller için işlem zorluğu ve teknisyenlerin radyasyondan korunması gerekliliği ve gerekli

hükümet izni, bu yöntemin diğer önemli dezavantajlarından bazılarıdır [32],[35]. Endüstriyel uygulamalarda, hızlandırılmış elektronların radyasyon kaynağı olarak kullanılması yaygındır, çünkü diğer kaynaklarla karşılaştırıldığında birim zaman başına yüksek dozda enerjiye ulaşabilirler ve ayrıca ekipman kontrolü daha kolaydır [32]. Eğer γ -ışınları ışınlama kaynağı olarak kullanılıyorsa, nükleer bir işlemle üretilir ve bu nedenle kontrol edilmesi veya gerektiğinde emisyonu kesmek zordur [32].



Şekil 3.11. Radyasyonla çapraz bağlamanın şematik gösterimi.

3.3. ÇAPRAZ BAĞLAMA YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Çizelge 3.3'te başlıca tercih edilen çapraz bağlama yöntemlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Peroksit ile çapraz bağlama işleminde ön kürleşme riski olması, radyasyonla çapraz bağlamada ise uzman personel gereksinimi ve personelin ışınlardan korunması ihtiyacı sebebiyle bu iki teknikte işlem nispeten daha zordur. Yine ön kürleşme riskinden dolayı peroksit ile çapraz bağlamada özel bir ekstrüder tasarımına ihtiyaç vardır ve üretim hızı düşüktür. Ayrıca, hurda malzeme miktarı da peroksit ile çapraz bağlamada diğerlerine göre daha fazladır. Yöntemin diğerlerine

göre üstünlüğü ise ekstra işlem gerektirmemesidir. Silan ile çapraz bağlama işleminde neme maruz bırakma gerekli iken radyasyon ile çapraz bağlamada ise ısı işlem uygulanmaktadır. Radyasyonla çapraz bağlamada elektronların penetrasyonunun gerçekleşmesi için kalınlık limitlidir. Peroksit ile çapraz bağlamada ise çıkış hızının düşük olmasından dolayı büyük çaplarda üretim yapmak zordur. Silan ile çapraz bağlamada ise çap için limit yok iken, daha kısa çapraz bağlanma süresi için kalınlığın daha ince olması gerekmektedir.

Çizelge 3.3. Çapraz bağlama yöntemlerinin karşılaştırılması [32].

Kriter	Silan ile çapraz bağlama	Peroksit ile çapraz bağlama	Radyasyon ile çapraz bağlama
Proses esnekliği	Çok iyi	Düşük	Çok iyi
İşlem kolaylığı	Kolay	Zor	Zor
Ekstrüder	Standart	Özel	Standart
Üretim hızı	Yüksek	Düşük	Yüksek
Ekstra işlem maliyeti	Düşük	-	Yüksek
Yatırım maliyeti	Düşük	Yüksek	Yüksek
Çap/Kalınlık	Orta	Düşük	Limitli
Hurda miktarı	Düşük	Yüksek	-
Ham madde maliyeti	Biraz yüksek	Düşük	Düşük

Diğer yöntemlere göre nispeten daha yüksek hammadde maliyeti gerektirse de silan ile çapraz bağlama sağladığı önemli üstünlükler sebebiyle endüstriyel uygulamalar için kullanılan en yaygın yöntemdir.

BÖLÜM 4

TAKVİYE EDİLEREK PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİ

Termal olarak PE, çeşidine bağlı olarak 80-180 °C aralığında ergime noktasına sahiptir. Dolayısıyla, düşük ergime sıcaklığı çeşitli uygulamalar için işlem kolaylığı sağlamaktadır. Ayrıca, bahsedildiği üzere PE, çok yönlü mekanik, kimyasal ve termal özelliklere sahiptir ve çok farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, yüksek sünekliliğine karşın PE düşük mukavemet, rijitlik ve sertliğe sahiptir. Ortopedik uygulamalarda malzeme tasarımı kemiğe göre yapılmaktadır. Çizelge 4.1’de çeşitli PE türlerinin ve insan kemiğinin mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. PE’nin ortopedik uygulamalarda kullanımı genişletmek için kemiğe göre düşük mekanik özelliklerini iyileştirilmesi gerekmektedir. Bunun için de polimerin katkı maddeleri takviye edilmesi üretilen çözüm yollarındandır [20].

Çizelge 4.1. Kemik ile çeşitli PE türlerinin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması.

Malzeme	Çekme/Basma* Dayanımı (MPa)	Elastik Modülü (GPa)	Referans
Kemik*	72-154	3-20	[5,47]
HDPE	15-36	0,66-1,02	[48-50]
LDPE	11	0,08	[51]
LLDPE	13-20	0,12-0,19	[52-54]
UHMWPE	12-33	0,6-0,86	[55,56]

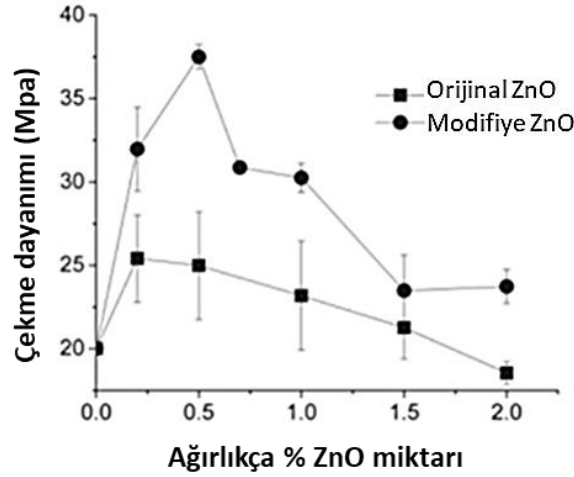
İmplantlar için, kemiğe yakın mekanik özellikler elde etmenin yanı sıra biyoaktif olması da istenmektedir. Polimer matrisli implantların kemik ile biyouyumlu olması için iki alternatif yol literatürde önerilmiştir: Öncelikle kemik gözenekli bir morfolojiye sahiptir ve implant yüzeyini de gözenekli hale getirmek biyouyumluluğu

arttıracaktır [57]. Spector vd. [58] gözenekli yüksek yoğunluklu polietilen (PHDPE) implantların gözeneklerini kemik dokusunun doldurma sürecini incelemişlerdir. Köpek femurlarına 4 mm çapında ve 1 cm uzunluğunda PHDPE (450 fi gözenek boyutu) pelet yerleştirmişlerdir. Sonuçlar, implantasyondan yaklaşık 14 gün sonra PHDPE peletinde belirgin miktarda kemik oluştuğunu göstermiştir [58]. Firmalar da gözenekli polietilen ürünler SynPor® (DuPuy), Medpor® (Stryker) üretmişlerdir, ancak bu ürünler kulak, göz, burun gibi yüke maruz kalmayan implant uygulamaları için kullanılmaktadırlar [59]. Çünkü implantın yüzeyini gözenekli hale getirmek başta aşınma direnci olmak üzere mekanik özelliklerin düşmesine yol açmaktadır. İkinci yöntem ise matris içerisine hidroksiapatit ilave etmektir. Bu yöntem ile mekanik özelliklerde nispeten daha az düşüş ile implantı biyouyumluluk hale getirmek mümkündür. Nitekim kırılan kemiklerin iyileşmesinde kullanılan sabitleme plakalarını (yüke maruz kalan uygulama) PMK'lerden üreten İnviso firması, PEEK-OPTIMA™ ticari ürününde PEEK/CF kompozitine hidroksiapatit ilave ederek biyouyumluluğu artırma yolunu seçmiştir [60].

4.1. MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

PMK, sünek bir matris ve sert takviye malzemesinin birleştirilmesiyle oluşturulurlar. Böylece, yeni oluşturulan malzemeler, başlangıç malzemelerine kıyasla üstün mekanik özelliklere sahip olabilmektedirler. Bu yaklaşımla PE, lif ve/veya partiküllerle (parçacıklarla) takviye edilerek mekanik özellikleri geliştirilebilmektedir [21].

Mohan ve Kanny [61], % 5 nano kil ilavesi ile HDPE'nin çekme dayanımı 20,3MPa' dan 23 MPa' a çıkartmışlardır. Bir başka çalışmada ise % 0,25 nano ZnO ilavesi ise HDPE'nin çekme dayanımı yaklaşık %20 artış göstermiştir. Ancak Şekil 4.1'de görüleceği üzere % 0,25 oranından daha fazla ilave edildiğinde olumsuz etki göstermeye başlamıştır. Bunun sebebi, nano malzemelerin topaklanmaya başlaması ve matris-arayüzey etkileşiminin olumsuz etkilenmesi olarak açıklanmıştır [62]. Nitekim yüzey modifikasyonuna tabi tutulan numuneler daha iyi dağılım göstererek, daha yüksek dayanımların elde edilmesini sağlamışlardır.



Şekil 4.1. Kompozitlerin ZnO miktarına bağlı olarak çekme dayanımları [62].

Wang vd. [63] cam parçacık miktarının HDPE' nin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çizelge 4.2'de gösterildiği üzere hacimce cam parçacık miktarı arttıkça sertlik artış göstermiştir.

Çizelge 4.2. Cam parçacık/HDPE kompozitlerinin mikrosertlikleri [63].

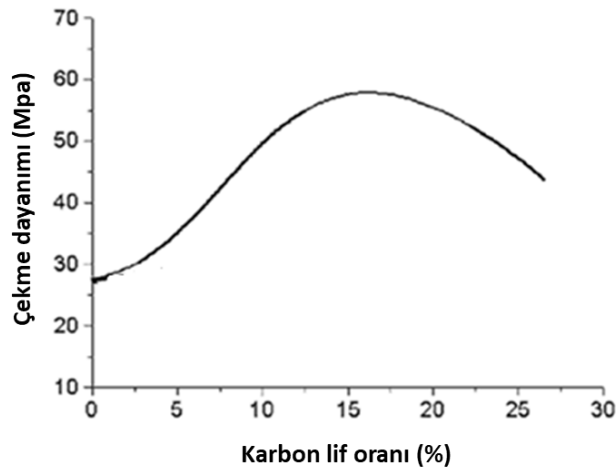
Hacimce cam parçacık oranı (%)	Mikrosertlik (HVN)
0	7,1±0,4
10	7,6±0,5
20	7,8±0,8
40	8,8±0,9

Akademik çalışmalarda, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs), kompozitlerde çok yaygın olarak kullanılan partikül güçlendiricilerden biri olduğu görülmüştür. Tang vd. [64] HDPE' nin çekme mukavemetini sırasıyla ağırlıkça % 1, % 3 ve % 5 MWCNTs ilave ederek % 5,4, % 8,61 ve % 12,92 oranında arttırmışlardır. Karbon siyahı ve grafen, PMK için takviye malzemeleri olarak kullanılan diğer önemli karbon bazlı malzemelerdir. Liu vd. [65] PE' i karbon siyahı ile takviye ettiklerinde, darbe mukavemetinin azalırken çekme mukavemetinin arttığını gözlemlemişlerdir. Grafenin ise takviye olarak kullanılması durumunda çekme mukavemetini arttırdığı, ancak bu artışın, yüzey modifikasyonu gerçekleştirildiğinde daha da belirginleştiği

yapılan çalışmalarda görülmektedir [66–68]. Bunun sebebi, mikro partiküller de dâhil olmak üzere özellikle grafen, karbon nanotüp, nano selüloz vb. nano partikül takviyesinde homojen dağılımının mekanik özellikler açısından kritik öneme sahip olmasıdır [69].

Partiküllerin yanı sıra karbon [70], cam [71] ve doğal lifler [72] polietilenin mukavemetini arttırmak için güçlendirici olarak kullanılmaktadırlar. Joseph vd. [73] kısa sisal lif (doğal lif) takviyeli LDPE kompozitlerin viskoelastik özelliklerini araştırmışlardır. Ağırlıkça % 30 rastgele yönlendirilmiş lif içeren kompozitlerin saf LDPE'den % 60 daha fazla mukavemete sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, doğal lifler, karbon lifleri gibi diğer takviyelerle beraber de kullanılabilir [74]. Guo vd. [75] karbon ve çam kozalağı liflerinin matrise eklenmesiyle PE'nin bükülme mukavemetinin yaklaşık % 23 arttığını tespit etmişlerdir.

Karbon lifler, doğal ve cam liflere göre sahip oldukları yüksek dayanım ve rijitlik sebebiyle PMK için güçlendirici malzeme olarak daha ilgi çekici olmuşlardır [76]. Ancak, PE/CF kompozitlerinin zayıf arayüzeye sahip olmaları nedeniyle, arayüzey iyileştirmesi yapılmadan üretilen PE/CF kompozitleri üzerine çok az çalışma bulunmaktadır. Bunun sebebi hem karbon lifin inert bir yüzeye sahip olması [77] hem de PE'nin karbon lif yüzeyi etkileşime girecek fonksiyonel grubu olmamasıdır [78].



Şekil 4.2. Karbon lif oranıyla çekme dayanımının değişimi [79].

Miranov vd. [79] HDPE/CF kompozitlerinde karbon lif oranının mekanik özelliklere olan etkisini incelemişlerdir. Şekil 4.2’de görüldüğü üzere %15 takviye oranına kadar karbon lif oranının artması ile kompozitlerin çekme dayanımı yaklaşık olarak %100 artmıştır. Bu artışın sebebi, matrise oranla daha rijit ve dayanımlı olan takviye oranının eklenmesidir [80]. Karbon lif-polietilen arayüzeyi iyileştirilerek çekme dayanımı daha arttırılabilir [81].

4.2. TRIBOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Polietilen (PE), mükemmel aşınma ve kimyasal direnci nedeniyle biyomedikal uygulamalarda triboloji için en çok kullanılan malzemelerden biridir [17]. Ancak, yaygın kullanımına rağmen, beklenen tribolojik performansı tam olarak sağlayamamaktadır [82]. Bu nedenle, PE matris kompozitlerin aşınma direncini de artırmak için çalışmalar yapılmaktadır [83].

Çeşitli seramik [84],[85], metal [86],[87] ve karbon bazlı takviyeler [88],[89] PE’nin aşınma direncini geliştirmek için kullanılmaktadırlar. Örneğin, Akıncı vd. [90] bazalt dolgulu LDPE kompozitlerin aşınma davranışlarını incelemişlerdir. %30 bazalt ve %70 LDPE içeren kompozitin 20 N yük altında saf LDPE ile karşılaştırıldığında %90 daha az aşınma hızına sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, takviye oranı %30 ile %70 arasında değiştirildiğinde artan takviye oranına karşın aşınma direncinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Benzer bir çalışmada, Gogoleva vd. [91] bazalt lifleri kullanarak UHMWPE kompozitlerinin tribolojik özelliklerini geliştirmek istemişlerdir. %5 bazalt elyaf takviyeli kompozitlerin aşınma direncinin, saf UHMWPE’den yaklaşık 7 kat daha yüksek olduğu görülmüştür.

Karbon bazlı takviyeler sahip oldukları yağlayıcı etki ile kompozitler için seramik ve metal takviyelere göre daha düşük bir sürtünme katsayısına sahip olmalarını sağlarlar [92]. Johnson vd. [93] artan karbon nanotüp (CNT) miktarı ile HDPE’ nin aşınma direncinin arttığını rapor etmişlerdir. % 5 CNT içeren numune saf HDPE’ ye göre %50 daha yavaş aşınmaya uğramıştır. Fouad ve Elleithy [94] ise saf HDPE’nin tribolojik özelliklerinin, grafen takviyesinin ağırlıkça %4 ’e kadar yapılması durumunda geliştiğini gözlemlemişlerdir. Liu vd. [83] organosilan ile modifiye

edilmiş grafen ilavesinin HDPE'nin aşınma direncini %97 arttırdığını tespit etmişlerdir. Yine bir başka çalışmada ise ağırlıkça %3'e kadar karbon nanolif ilavesinin aşınan parçacıkların boyutunu azalttığı görülmüştür [17]. Lahiri vd. [95] grafen takviyeli UHMWPE kompozitlerin tribolojik davranışını araştırmışlardır. Sonuçlar, UHMWPE'nin sürtünme katsayısının grafen ilavesiyle %68 oranında azaldığını göstermektedir.

Karbon lifler de diğer karbon bazlı takviyeler gibi yağlayıcı etkiye sahip olmanın yanı sıra sahip oldukları yüksek spesifik dayanım sebebiyle [96] aşınma direncini geliştirmek için de polimer matrisli kompozitlerde takviye olarak kullanılmaktadırlar. Karbon lifler, uzun/sürekli (long) veya kısa/kırpılmış (chopped) formda [97] termoplastiklere çift vidalı ekstrüzyon veya ergiyik polimerin emdirilmesi (melt impregnation process) ile karıştırılabilmektedirler [98]. Kısa karbon lifler (SCFs)'in nispeten daha kolay işlenebilmeleri [99] sebebiyle üzerlerine daha yoğun çalışmalar yapılmıştır [100].

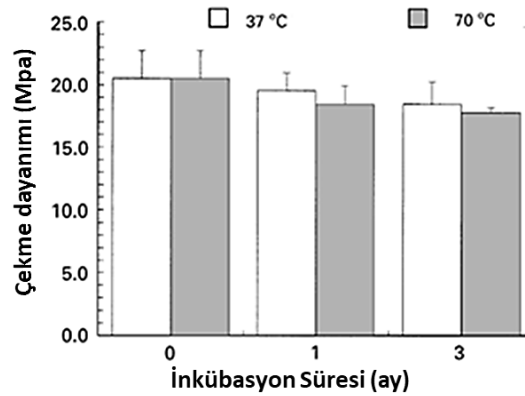
Hanchi ve Eiss [101] yaptıkları çalışmada, ağırlıkça %30 SCFs takviyeli PEEK'in saf PEEK'e kıyasla önemli ölçüde daha iyi aşınma performansına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Başka bir çalışmada, Xian ve Zhang [102], SCFs'lerin yağlama etkisi nedeniyle SCFs takviyesi ile PE'nin spesifik aşınma hızında yaklaşık 60 kat gibi ciddi bir azalma gözlemlemişlerdir. PE/SCFs kompozitlerinin aşınma direnci üzerine çok az çalışma olup, bunlardan biri Sclipa ve Piekarski [103] tarafından raporlanmıştır. Çalışmada, ağırlıkça %20 SCFs içeren kompozitlerin saf HDPE'ye göre daha yüksek aşınma direncine sahip olduğu görülmüştür. Ancak, test yalnızca tek yük altında ve karbon oranı sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya benzer olarak, Cohen ve Rae [104]'nin yaptığı çalışmada da çok kısıtlı parametrelerle çalışılmıştır.

4.3. BİYOAKTİVİTENİN GELİŞTİRİLMESİ

Dişlerin ve kemiklerin ana mineral bileşeni olan hidroksiapatit parçacıkları (HAp) sert dokularla mükemmel biyouyumluluk gösterir [105]. Dolayısıyla, hidroksiapatit (HA), sentetik kemik grefti, implant fiksasyonu ve kemik büyümesi veya doku

mühendisliği iskeleleri de dâhil olmak üzere çeşitli ortopedik uygulamalarda kompozitlerin biyoaktivitesini arttırmak için kullanılabilmektedirler [106]. Kompoziterin biyoaktivitesi in vitro veya in vivo çalışmalar ile belirlenebilmektedir. In vitro testler, in vivo testler gibi kompleks olmadan ve in vivo testlerin sonuçları ile benzer bir korelasyona sahip olacak şekilde doku-implant etkileşimlerinin incelenmesine izin vermektedirler. In vitro testler, osteoblast hücreleri kullanarak, osteoblastların malzemelere verdikleri tepkiler değerlendirilerek gerçekleştirilebilir [107]. In vitro test olarak bir başka yöntemde ise numune, yapay vücut sıvısı (SBF) içerisine daldırılarak inkübasyona bırakılmaktadır. Yüzeyinde Ca-P katmanı oluşturan veya daha büyük kristallerin oluşumu gözlemlenen numunenin biyoaktivesinin daha iyi olduğu şeklinde sonuçlar yorumlanmaktadır [108].

Silvio vd. [107] %20 ve %40 hidroksiapatit içeren HDPE matrisli kompozitlerin biyoaktivitelerini osteoblast hücrelerinin büyümesini gözlemleyerek kıyaslamışlardır. Sonuçlar göstermiştir ki her iki kompozit de hücre büyümesine imkân tanımaktadır. Ancak, daha az HA içeren numunede hücre büyümesi oranı daha fazladır. Bu da biyoaktivite için HA miktarı kadar, HA'nın dağılımının da ne kadar önemli olduğunu ortaya koymuştur. Zhang vd. [109] ise 37 °C ve 70 °C sıcaklıklarda inkübasyona bırakılan HDPE/HA kompozitlerinin mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Şekil 4.3 görüldüğü üzere in vitro yapılan testler sonucunda numunelerin çekme dayanımında kayda değer bir değişim görülmemiştir. Bu da numunelerin servis koşullarında uzun süre hizmet vermeleri adına umut vericidir.



Şekil 4.3. Çekme dayanımının inkübasyon süresi boyunca değişimi [109].

Hidroksiapatit içeren polimer matrisli kompozitler yukarıda bahsediliği üzere içerdikleri HA sayesinde biyoaktiviteye sahip olmaktadır. Ancak, HAPEx™ örneğinde olduğu gibi düşük dayanıma sahip olmaları sebebiyle yük taşıyan uygulamalar için kullanımları kısıtlıdır [110]. Bu problemin çözümüne yönelik olarak yapılan çalışmalarda, HA içeren numunelerde oluşan çekme dayanımındaki düşüşün karbon lif ilavesiyle bertaraf edilebileceği görülmüştür [111]. Liao vd. [112] ağırlıkça % 20 nano hidroksiapatit içeren polipropilen (PP) matrisli kompozitlere %2 karbon nanolif (CNF) ilave ederek çekme dayanımını yaklaşık % 10 arttırmışlardır. Ayrıca, CNF ilavesi dayanımda artış, yüzde uzama ve darbe tokluğunda düşüş görülmeden gerçekleştirilmiştir. Bir başka çalışmada ise, % 4 CF ve % 8 HAp içeren hibrit kompozitlerin, eğme dayanımlarının (128,12 MPa) saf polimetil metakrilat (PMMA)'a göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir [113]. Zhao vd. [114] ise CF takviyesi ile HAp/epoksi kompozitlerinin eğme dayanımlarını yaklaşık 5 kat arttırmışlardır.

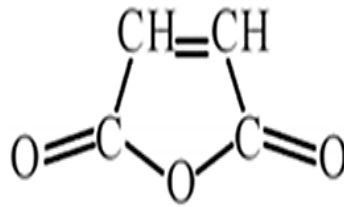
BÖLÜM 5

MATRİS-TAKVİYE ARAYÜZEYİNİN İYİLEŞTİRİLMESİ

Kompozit malzemelerin kırılma tokluğu, basma dayanımı, kopma uzaması, yorulma direnci ve darbe dayanımı gibi birçok önemli mekanik özelliği matris-lif (takviye) arasındaki arayüzey etkileşimine bağlıdır [80]. Bu arayüzey etkileşimi karbon lif üzerinde yüzey işlemi yapılarak [81] veya matrise uyumlaştırıcı ilave edilerek geliştirilebilmektedir [16].

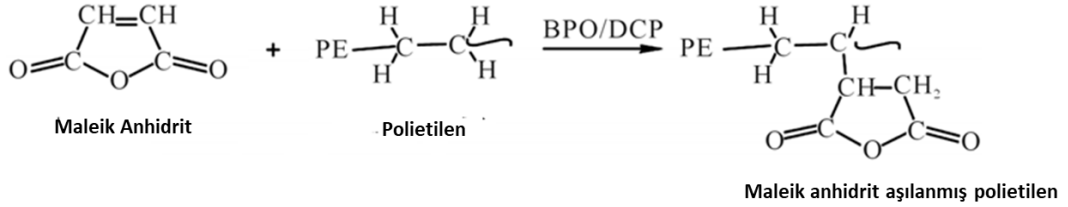
5.1. POLİETİLENE MALEİK ANHİDRİT AŞILANMASI

Uyumlaştırıcı ajanlarının kullanımı, kompozitlerin fazlar arasındaki uyumluluğunu geliştirmek için etkili bir yaklaşımdır. Uyumlaştırıcı ajanlar, takviye ile matris arasındaki arayüzeyde bir köprü oluşturmak kullanılan kimyasallardır. Yaygın olarak kullanılan uyumlaştırıcılar, etileneakrilik asit (EAA), maleik anhidrit (MA) ve etilen vinil alkoldür (EVA). EVA hidrofilik yapısı sebebiyle nem almaya, dolayısıyla da mekanik özellikleri düşürme riskine sahiptir. Yüksek miktarlarda EAA gereksinimi de yüksek maliyet oluşturmaktadır. Dolayısıyla, bu ajanların içerisinde Şekil 5.1’de kimyasal formülü gösterilen maleik anhidrit öne çıkmaktadır [115].



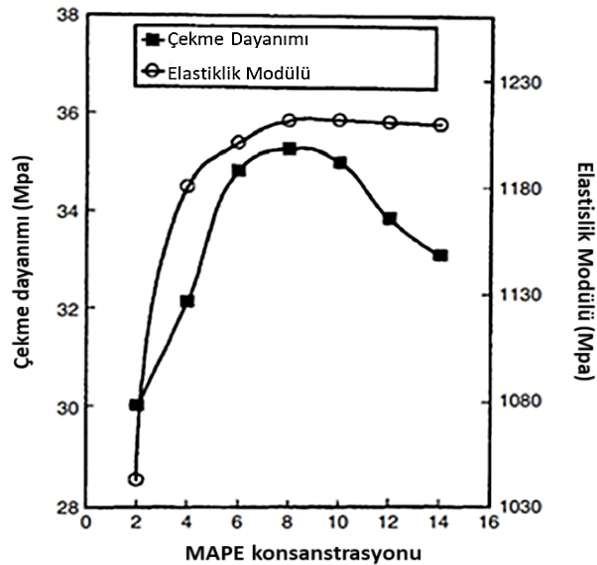
Şekil 5.1. Maleik Anhidritin kimyasal formülü [115].

Maleik anhidrit, Şekil 5.2’de gösterildiği üzere bir reaksiyon başlatıcının varlığı ile beraber matris ile reaksiyona girer ve diğer uçları da takviye yüzeyine bağlandığında arayüzey etkileşimini geliştirmektedir [116].



Şekil 5.2. Maleik anhidritin polietilene aşılmasının şematik gösterimi [115].

Kalaprasad vd. [117] yaptıkları çalışmada LDPE’yi sisal/cam elyaf ile takviye ederek hibrit kompozitler üretmişlerdir ve ürettikleri bu kompozitlerin arayüzey etkileşimini geliştirmek amacıyla kompozitlere farklı oranlarda maleik anhidrit aşılanmış polietilen (MAPE) ilave etmişlerdir. Şekil 5.3’te görüldüğü üzere MAPE ilavesi %8’e kadar çekme dayanımı arttırırken, bu orandan sonra ise olumsuz etki göstermiştir. Başlangıçtaki bu artışın sebebi cam elyaf yüzeyinde mevcut olan -OH grupları ile MAPE’nin anhidrit arasında etkileşimin meydana gelmesi ile açıklanmıştır [117].

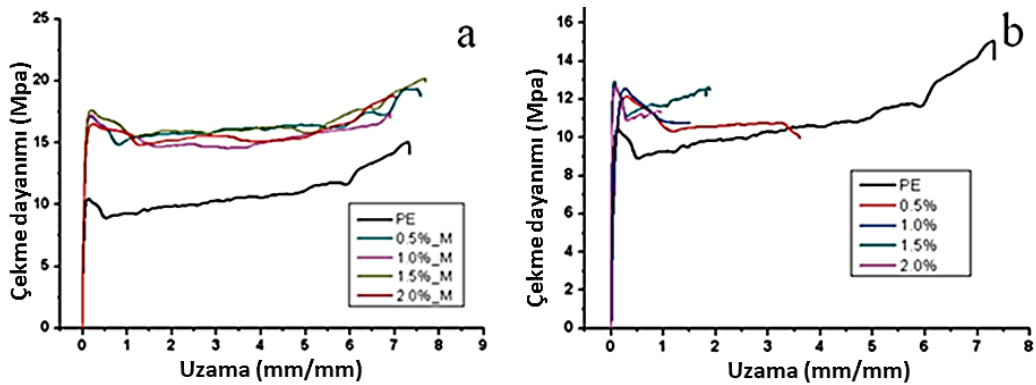


Şekil 5.3. MAPE konsantrasyonu ile mekanik özelliklerin değişimi [117].

Bir başka çalışmada ise Lu vd. [118] MAPE kullanarak odun lifi/HDPE kompozitlerini modifiye etmişlerdir. MAPE'nin kompozit ara yüzeyinde rastgele dağıtıldığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, SEM analizinde, modifiye edilmemiş kompozitler için, odun lifinin temel olarak termoplastik matrise fiziksel olarak tutunduğu görülürken, MAPE takviyeli kompozitler için ara yüzeyde kimyasal bağlantıların olduğu görülmüştür [118].

George vd. [119] nano kaolin kili takviyeli PS (polistiren)/HDPE kompozitleri üretmişlerdir. Mekanik özellikler optimum olarak ağırlıkça %2 kil oranında artış göstermiştir. Kaolin kili takviyesi ile mekanik özelliklerde iyileşme görülse de asıl çarpıcı iyileştirme, ağırlıkça %10-15 seviyesinde uyumlaştırıcı ajan kullanıldığında görülmüştür. Uyumlaştırıcı ajan içeren kompozitlerin çekme dayanımı ve modülü, saf matrise kıyasla sırasıyla %18 ve %10 artmıştır.

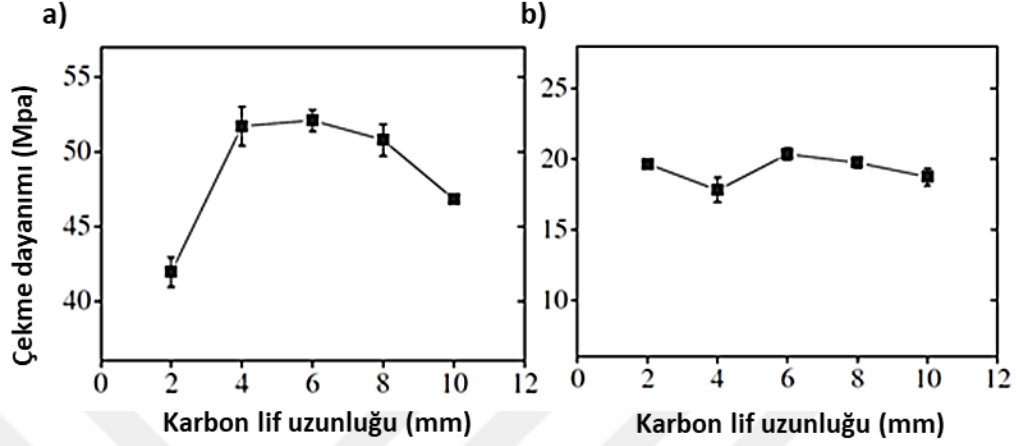
Yang vd. [120] yaptıkları çalışmada, Şekil 5.4'te görüldüğü üzere MA ilavesinin PE-CNT kompozitlerinde dayanımın yanı sıra % uzamayı da olumlu etkilediğini gözlemlemişlerdir. Sadece CNT ilavesi de PE'nin dayanımı arttırmıştır ancak % uzamayı ciddi oranda olumsuz etkilemiştir. Dolayısıyla MA ilavesinin özellikle % uzama üzerindeki pozitif etkisi kayda değerdir [120].



Şekil 5.4. Çekme grafikleri, a) PE/MAPE-CNT, b) PE/CNT [120].

Zhou vd. [121] sırasıyla ağırlıkça %50/35/10/4/1 oranında odun tozu, HDPE, karbon lif, MAPE ve vaks içeren kompozitleri üretmişlerdir. Şekil 5.5'te gösterildiği üzere

MAPE içeren kompozitlerin dayanımı MAPE içermeyen kompozitlere göre 2 kat daha fazladır [121].



Şekil 5.5. a) MAPE içeren, b) MAPE içermeyen numunelerin çekme dayanımı [121].

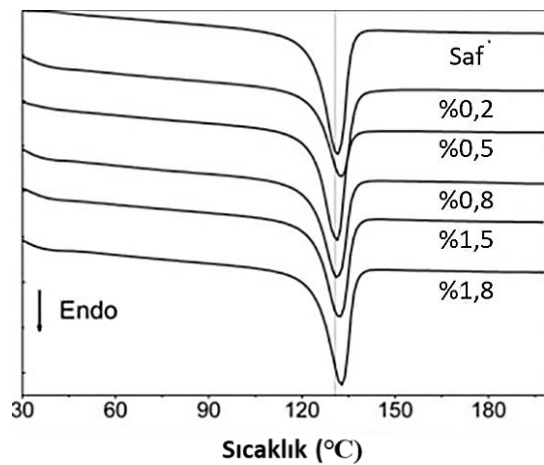
Savas vd. [16] farklı uyumlaştırıcılar kullanarak HDPE ile karbon lif arayüzey etkileşimini arttırmayı hedeflemişlerdir. Saf polietilenin çekme dayanımı %30 karbon lif ilavesiyle $16,5 \pm 1,5$ ’ den $40,3 \pm 2,6$ ’ya çıkarken, %30 karbon lif içeren kompozitin çekme dayanımı ise PE-g-MA (polietilen graft maleik anhidrit) ilavesiyle $40,3 \pm 2,6$ ’dan $48,8 \pm 2,3$ ’e çıkmıştır [16].

Maleik anhidritin polietilen matris içerisinde yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biri de doğal polimerle olan karışımlarıdır. Doğal polimer ile polietilen polimer karışımı, yeni özelliklere sahip malzemeleri üretmenin basit ve pratik bir yoludur. Sentetik polimer olan polietilen kolayca elde edildiğinden ve düşük üretim maliyetlerine sahip olduğundan, doğal polimerlerle karışımı, üretilen yeni ürünlerin maliyet-performans oranını arttırabilmektedir. En önemli avantajları ise sentetik polimerlerin bozunurlukları doğal polimer ilavesiyle geliştirilebilmektedir. Ancak, doğal polimeri sentetik polimere dâhil etmenin en büyük dezavantajı uyumluluklarıdır. Doğal polimerler hidrofilik iken sentetik polimerler hidrofobiktirler. Dolayısıyla, bu iki farklı tip polimerin karışması oldukça zordur. Bu problemi çözmek için de polietilen-doğal polimer karışımlarında maleik anhidrit kullanılmaktadır ve mekanik özelliklerde iyileştirme sağlanan çalışmalar yapılmıştır [122].

Quiroz-Castillo vd. yaptıkları çalışmada polietilen-kitozan kompozit filmlerini maleik anhidrit uyumlaştırıcı kullanarak ekstrüzyon yöntemiyle üretmişlerdir. FTIR analizinde maleik anhidrit ile kitozan arasında etkileşim olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda da SEM analizine göre %20' ye varan oranlarda polietilen içerisine kitozan homojen olarak eklenebilmiştir [122]. Bir başka benzer çalışmada ise S. Wang vd. katalizör olarak DCP kullanarak maleik anhidrit ilavesinin nişasta/LLDPE karışımlarına olan etkisini incelemişlerdir. MA içeren karışımlar, MA içermeyen karışımlarinkinden daha yüksek çekme dayanımı, kopma uzaması ve termal stabilite göstermiştir [123].

Bahsedilen uygulamaların yanı sıra MA'nın PE'ye aşılması saf PE'nin termal, kimyasal ve mekanik özellikleri üzerinde de etkiye sahiptir. Gunning vd. [124] yaptıkları çalışmada MA aşılamanın HDPE'nin eğme özelliklerine olan etkisini incelemişlerdir. Aşılama derecesine bağlı olarak da, MA aşıllı kompozitlerin eğme dayanımı aşısız olanlara göre daha yüksek çıkmıştır.

MA'ın PE'e aşılmasının termal özelliklere olan etkisi incelediğinde, Chen vd. [125] yaptıkları çalışmada aşılama oranı arttıkça, erime sıcaklığının daha düşük bir sıcaklığa doğru geçtiğini ve ardından başlangıç durumuna göre biraz arttığını gözlemlemişlerdir (Şekil 5.6).



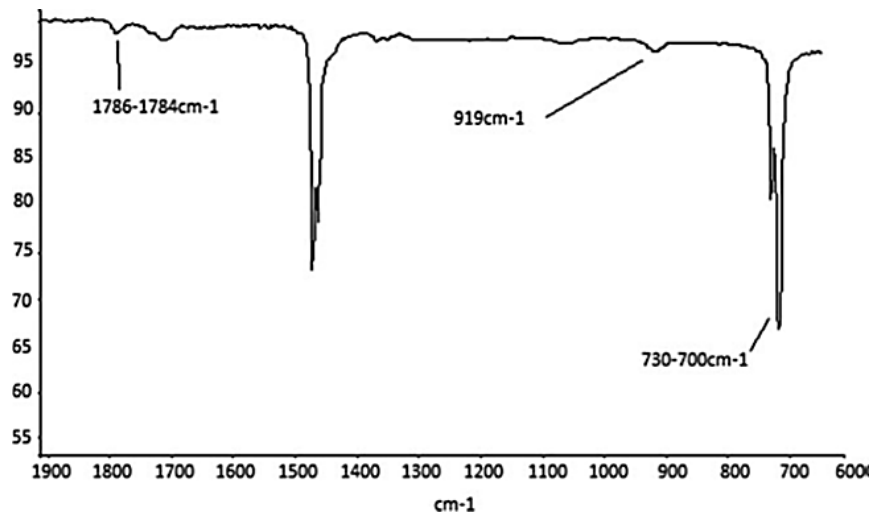
Şekil 5.6. Numunelerin DSC analiz sonuçları [125].

Çalışmanın bir diğer bulgusu ise Çizelge 5.1’de gösterildiği üzere %kristallik ve ergime entalpisi ise aşılama miktarı arttıkça ters orantılı olarak azalmıştır. Ayrıca, MAPE viskozitesinin zamanla azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni olarak, MAPE’nin polimer zincirinin termomekanik işlemlerle kesilmesinden kaynaklandığı söylenmektedir [125].

Çizelge 5.1. Numunelerin termal özellikleri [125].

Grafting Derecesi (ağırlıkça %)	Ergime derecesi (°C)	Ergime Entalpisi (J/g)	Kristallinite (%)
0	131,7	149,2	50,9
0,2	132,9	112,8	35,5
0,5	131,4	124,1	42,4
0,8	130,9	123	42
1,5	131,6	123,6	42,2
1,8	132,8	139,7	47,7

Gunning vd. [124] MAPE’nin FTIR analizini yaptıklarında, karbonil C=O’nun simetrik gerilmesi sonucunda 1786-1784 cm^{-1} ’de bir absorpsiyon piki gözlemlenmiştir (Şekil 5.7). Ayrıca, yazarlara göre 919 cm^{-1} ’de bir pik görülmesi de yapıda aşılınmış MA’nın varlığını ispatlamaktadır. Son olarak da, aşılınmış MA içeriğinin, 1790-1784 cm^{-1} (MA) aralığındaki pikin alanının, 730 cm^{-1} ’deki absorpsiyon pikinin alanına olan oranından belirlenebildiği belirtilmiştir [124].



Şekil 5.7. MAPE’nin FTIR analizi [124].

5.2. KARBON LİF YÜZEYLERİNİN İŞLEVSELLEŞTİRİLMESİ

Karbon lif (CF), sahip olduğu yüksek spesifik mukavemet ve elastik modülü sayesinde kompozit malzemeler için dikkat çekici bir takviye malzemesi olmuştur. Saf haliyle, tüm karbon atomları, altıgen halkalar halinde düzenlenmiştir. 2-7 GPa çekme dayanımına (çelikten oldukça fazla), 200-900 GPa elastiklik modülüne, 3 GPa'a varan basma dayanımına sahiptir. Bu mükemmel mekanik özelliklerinin yanı sıra düşük yoğunluğa ($1,75-2,18 \text{ gr/cm}^3$), yüksek elektriksel-termal iletkenliğe ve iyi derecede kimyasal dirence sahiptir [126].

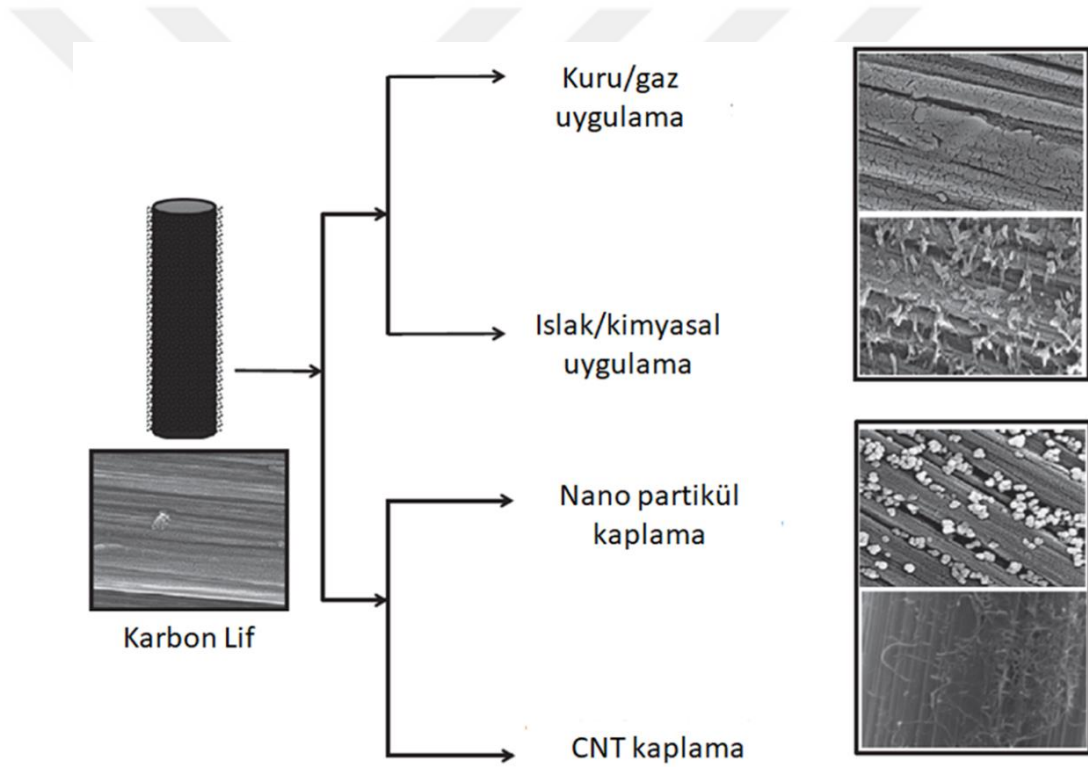
Havacılık, uzay teknolojileri gibi gelişmiş uygulamalar için termoplastik ve epoksi bazlı kompozitlerde, düşük yoğunluğu ve yüksek mukavemeti sayesinde karbon lifler takviye malzemesi olarak yaygın kullanıma sahiptirler. Karbon lif takviyeli termoplastik kompozitler, hafifliğin ve dayanımın aynı anda istendiği yani yüksek spesifik mekanik özelliklere sahip malzemelerin üretiminde önemli bir alternatifi temsil etmektedirler. Ayrıca, CF takviyeli termoplastik kompozitler, yeniden eritilebilir ve geri dönüştürülebilmektedirler [126].

Termoplastikler arasında, polipropilen (PP) ve polietilen (PE) nispeten daha düşük maliyetleri ile ön plana çıkmaktadırlar. Düşük maliyetlerinin yanı sıra basit yapıları ve kolay işlenebilirlikleri, PP ve PE'yi karbon fiber takviyeli termoplastikler için uygun bir matris haline getirmektedir. Bu polimerler, hali hazırda otomotiv, kaplama, ambalaj uygulamaları gibi çok sayıda endüstriyel uygulamada kullanılmaktadırlar [126].

CF takviyeli termoplastik kompozitlerin özellikleri CF ile matris arasındaki arayüzey etkileşimine ciddi oranda bağlıdır. Güçlü arayüzey yapışması için, kompozit üretimi sırasında CF ve matris arasındaki Van der Waals ve hidrojen bağ kuvvetlerinin yeterli seviyede olması gerekmektedir. Ayrıca, lif/matris arayüzey yapışma enerjisi matrisin kohezyon enerjisinden daha yüksek olmalıdır [127].

CF, pürüzsüz, apolar yüzeyi ve inert yapıya sahip aşırı kristalize grafitik bazal düzlemleri nedeniyle polimerlerin çoğunluğu ile zayıf etkileşime sahiptir. Dolayısıyla, polimer matris ve CF arasındaki arayüzey bağının gücü düşüktür [126].

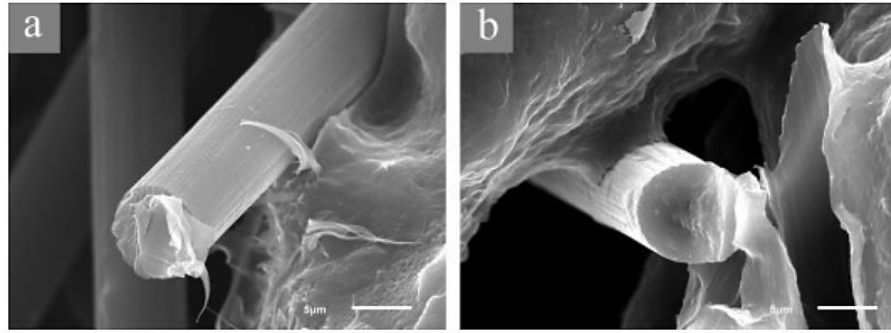
CF ve matris arasındaki etkileşimi arttırmak için karbon lif yüzeylerin işlevselleştirilmesi üzerine son yıllarda akademik ve ticari birçok çalışma yapılmıştır. Yüzeyin fonksiyonelleştirilmesi, karbon dolgu maddesi ve polimer matrisi arasındaki yapışmayı arttırmak için etkili bir yöntemdir. Liflerin yüzeyine polar fonksiyonel gruplar eklemek veya oksijen miktarını arttırmak dolgu maddesinin yüzey enerjisini arttırmaktadır [126].



Şekil 5.8. Farklı teknikler ile fonksiyonelleştirilen karbon lif yüzeylerinin SEM görüntüsü [127].

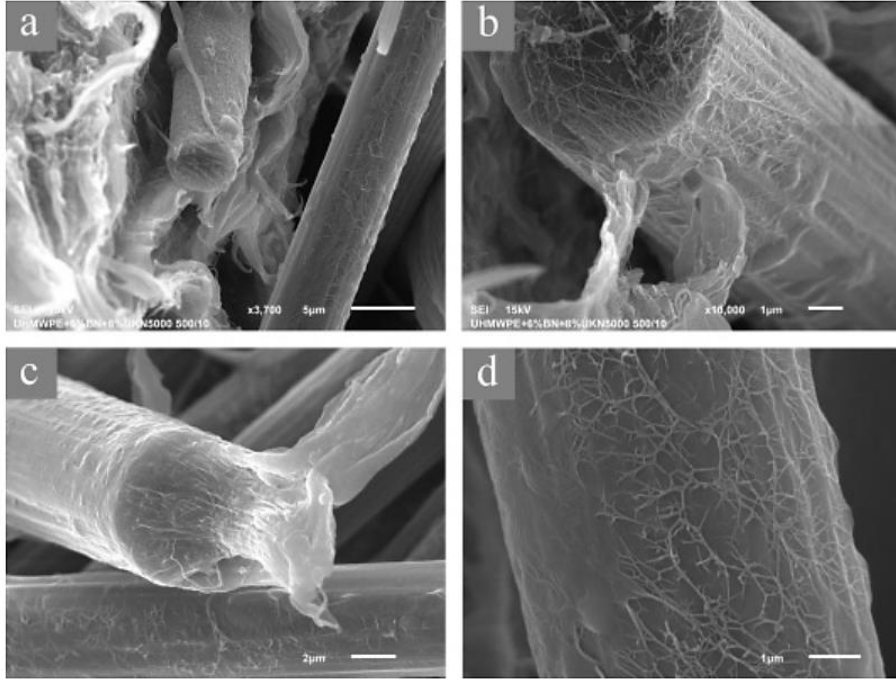
Yüzey fonksiyonelleştirme teknikleri, kuru, ıslak ve kaplama teknikleri olarak üçe [127] veya oksidatif ile oksidatif olmayan olarak ikiye ayrılabilir. Oksidatif olmayan tekniklere göre nispeten daha düşük maliyetli, oksidatif yöntemlerde, karbon lif yüzeyine oksijen eklemek için, liflerin nitrik asit, sülfürik asit veya sülfürik/nitrik asit karışımında işlenmesi (ıslak) veya lifleri havada yaklaşık 400-600

°C'de aşındırma (kuru) gibi çeşitli yöntemler kullanılmıştır (Şekil 5.8) [126]. Yapılan bu işlemler karbon liflerin yüzeylerindeki hali hazırda üretici tarafından kaplanan film tabakasının kalkmasına neden olur. Karbon lif yüzeyini fonksiyonelleştirmeden önce film tabakasını kaldırmak için 200 °C'de 1 saat havada oksidasyon işlemi veya oda sıcaklığında 3-4 saat nitrik asite maruz bırakmak yeterlidir. Stepashkin vd. [128] 200-600 °C sıcaklık aralığında 10-60 dk arası farklı sürelerde karbon lifleri havada oksidasyon işlemine tabi tutmuştur. Havada oksidasyon işlemi için optimum parametreleri, 500 °C sıcaklık, 10 dk süre olarak, elastik modülleri karşılaştırarak tespit etmişlerdir. Ardından yüzey işlemi uygulanan ve uygulanmayan karbon lifler ile UHMWPE matrisli kompozitleri üretmişler ve arayüzey ilişkilerini taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelemişlerdir. Şekil 5.9'da görüldüğü üzere yüzey işlemi uygulanmamış karbon liflerin matristen ayrıldığı görülmüştür. Bu zayıf bir matris-takviye arayüzeyine işarettir.



Şekil 5.9. Çekme testi sonrası yüzey işlemi uygulanmamış karbon lifler ile matris arayüzey görüntüsü [128].

Havada oksidasyon işlemi ile karbon liflerin yüzeyinde karbonil ($C=O$) ve karboksil ($-COOH$) grupları oluşmaktadır. Bu grupların oluşması, karbon lif ve polietilen arasında kimyasal bağ kurulmasını desteklemektedir. Dolayısıyla da arayüzeyde yüksek bir adhezyon etkileşimi oluşmaktadır. Şekil 5.10'da görüldüğü gibi, 500 °C'de 10 dk süre ile uygulanan havada oksidasyon işlemi sonrasında karbon liflerin üzerinde polietilenin ince bir film şeklinde kaplandığı, yine karbon liflerin yüzeyine polietilen parçacıklarının tutunduğu görülmüştür.



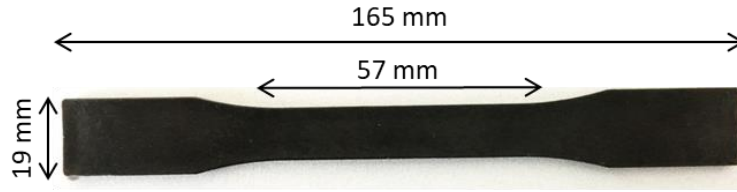
Şekil 5.10. Çekme testi sonrası yüzey işlemi uygulanmış karbon lifler ile matris arayüzey görüntüsü [128].

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. POLİETİLEN MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ

Kompozitlerin üretiminde, basınçlı kalıplama ve plastik enjeksiyon kalıplama olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır. Yapılan farklı kompozisyonlarda üretimler bu iki başlık altında toplanmıştır. Her iki yöntemin işlem ana hatları, önce çift vidalı ekstrüder ile karıştırma işlemi, çift vidalı ekstrüderden filament şeklinde çıkan kompaundların suda soğutulduktan sonra kırıcı kullanılarak granül haline getirilmesi ve granüllerin çekme numunesi (Şekil 6.1) şeklinde şekillendirilmesi şeklindedir. Kullanılan farklı kompozisyonlara göre değişen proses parametreleri ve malzeme bilgileri başlıklar altında detaylı olarak anlatılmıştır.



Şekil 6.1. Köpek kemiği şeklinde üretilen numune ve ölçüleri.

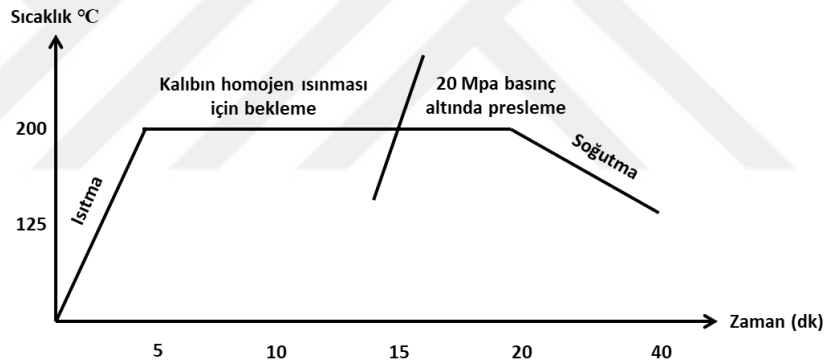
6.1.1. Basınçlı Kalıplama ile Numune Üretimi

6.1.1.1. Karbon Lif Takviyeli Kompozitlerin Üretimi

Matris olarak kullanılan HDPE, (0,20-0,36 MFI) Petkim (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Ortalama 100-400 μm uzunluğa ve 7 μm çapa sahip kırılmış karbon lifler (SCFs) ise Dost Kimya (Türkiye) firmasından satın alınmıştır.

Karıştırma işleminden önce SCFs, 500 °C'de 30 dakika boyunca havada oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ardından, çift vidalı ekstrüdere homojen beslemeyi sağlamak adına, SCFs ve HDPE granülleri mekanik karıştırıcıda yarım saat boyunca karıştırılmıştır. 5 noktadan sıcaklık kontrolü olan çift vidalı ekstrüderde sıcaklıklar besleyiciden çıkış kalıbına doğru, 135 °C, 160 °C, 180 °C ve 200 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Vida dönüş hızı ise 30 rpm olarak belirlenmiştir.

Basınçlı kalıplama işleminde, kompaundlar kalıba beslenmişlerdir ve Şekil 6.2'deki şematik gösterime göre çekme numunesi şeklinde şekillendirilmişlerdir. Kalıp, 200 °C'ye kadar ısıtılmış ve homojen ısı dağılımı için 15 dakika bu sıcaklıkta beklenmiştir. Ardından, ergiyik hale gelen kompaundlar, 5 dakika boyunca 200 °C sıcaklıkta, 20 MPa basınçta tabi tutulmuşlardır. Yaklaşık 20 dakika süren havada soğutmanın ardından numuneler kalıptan çıkarılmışlardır.



Şekil 6.2. Basınçlı kalıplama işleminin şematik gösterimi.

Bu bölümde üretilen numunelerin kodları ve kompozisyonları Çizelge 6.1'de gösterildiği gibidir.

Çizelge 6.1. Üretilen numunelerin kodları ve kompozisyonları

Numune Kodu	% HDPE	% SCFs
HDPE	100	0
HDPE-%5 SCFs	95	5
HDPE-%10 SCFs	90	10
HDPE-%15 SCFs	85	15
HDPE-%20 SCFs	80	20

6.1.1.2. Hibrit Kompozitlerin Üretimi

Bu bölümde, karbon lif takviyeli kompozitlerin üretiminde kullanılan HDPE ve SCFs'nin yanı sıra Nanograftı (Türkiye) firmasından temin edilen 5-10 μm çapa sahip hidroksiapatit partikülleri (HAp) hibrit kompozitlerin üretiminde kullanılmıştır. HDPE, SCFs ve HAp içeren hibrit kompozitler, Çizelge 6.2'de verilen kompozisyonlarda, bir önceki bölümde anlatılan aynı proses ile, basınçlı kalıplama ile şekillendirilmişlerdir.

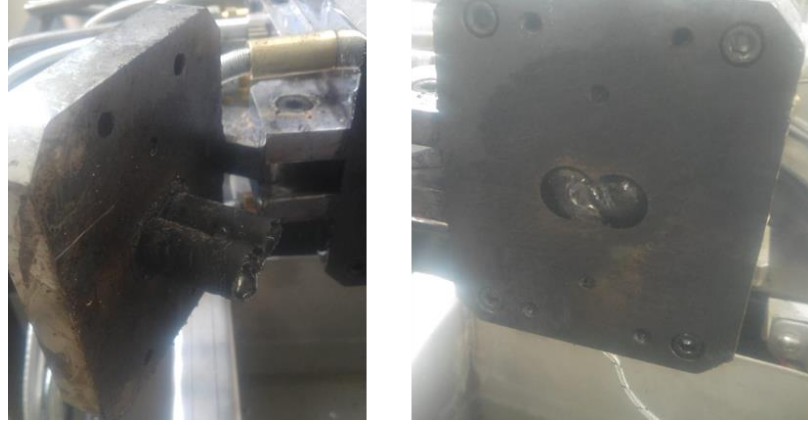
Çizelge 6.2. Hibrit kompozitlerin içeriği

Numune Adı	% HDPE	% HAp	% SCFs
HDPE	100	0	0
HDPE-%20 SCFs	80	0	20
HDPE-%17,5 SCFs-2,5 HAp	80	2.5	17.5
HDPE-%15 SCFs-5 HAp	80	5	15
HDPE-%10 SCFs-10 HAp	80	10	10
HDPE-%20 HAp	80	20	0

6.1.2. Plastik Enjeksiyon Kalıplama ile Numune Üretimi

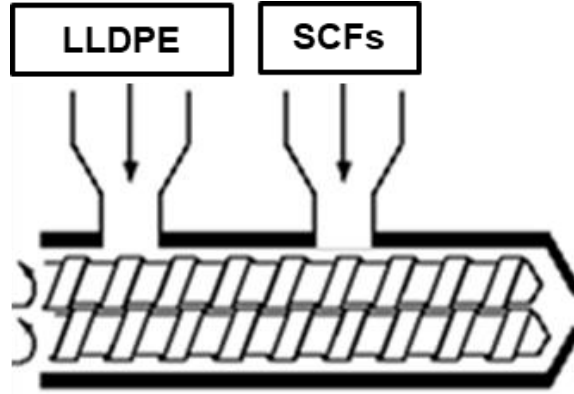
6.1.2.1. Karbon Lif Takviyeli Kompozitlerin Üretimi

Matris malzemesi olarak, mekanik özellikleri HDPE'ye oldukça yakın (15 MPa çekme dayanımı) ancak kıyasla yüksek akıcılığa sahip (17 MFI) ASPUN™ 6834 ticari kodlu LLDPE granülleri Dow (Amerika) firmasından temin edilmiştir. Takviye malzemesi olarak ise 6-12 mm uzunluğa sahip kırılmış karbon lifler (SCFs), Dow Aksa (Türkiye)'dan tedarik edilmiştir. LLDPE ve ağırlıkça farklı oranlarda (%1, %2,5, %5, %10, %15, %20) SCFs, 10 noktadan sıcaklık kontrollü ve takviyenin beslenmesi için yan besleyiciye sahip çift vidalı ekstrüder ile karıştırılmıştır. Yapılan ön çalışmalarda kompozitlerin %20 oranından daha fazla SCFs içermesi durumunda SCFs lerin topaklandığı, kalıp çıkışını tıkadığı görülmüştür (Şekil 6.3). Dolayısıyla, SCFs oranı %20 ile sınırlandırılmıştır.



Şekil 6.3. Tıkanan çift vidalı ekstrüder kalıp görüntüsü.

Şekil 6.4’te şematik olarak gösterildiği gibi, LLDPE ana besleyiciden beslenirken, SCFs yan besleyiciden beslenmiştir. SCFs vida boyunca ilerken kırılmaya maruz kalmaktadırlar, yandan besleme ile bahsedilen kırılmaya daha az maruz bırakılmışlardır. Ekstrüderde sıcaklıklar ve dönüş hızı, besleyiciden çıkış kalıbına doğru, 85 °C, 135 °C, 145 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 200 °C, 205 °C, 215 °C, 225 °C ve 50 rpm şeklinde ayarlanmıştır. Kompaundlar, kovan sıcaklığı 225 °C olarak ayarlanan plastik enjeksiyon cihazına beslenerek şekillendirilmişlerdir.

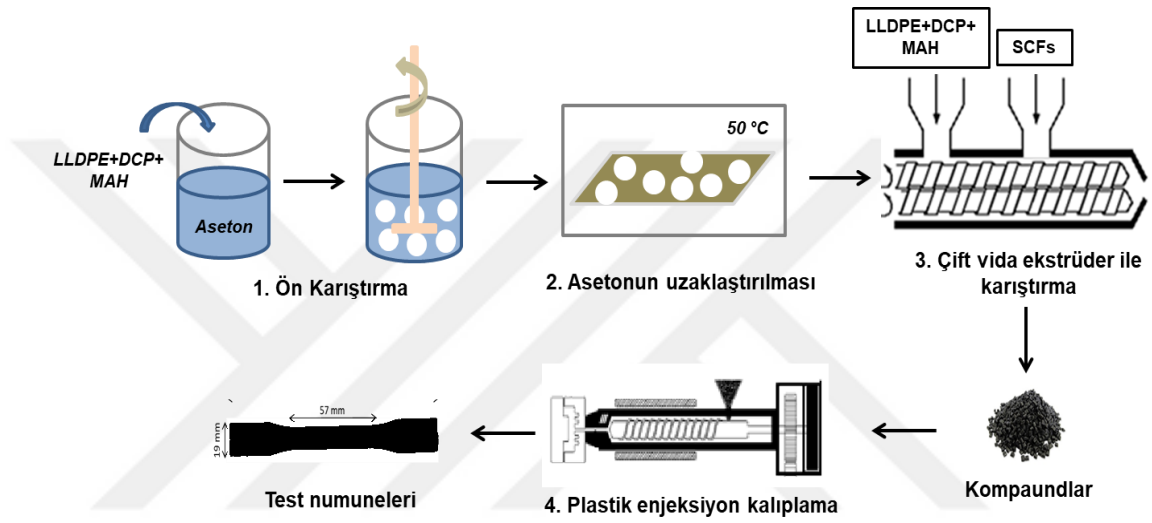


Şekil 6.4. Çift vidalı ekstrüder ile karıştırma işleminin şematik gösterimi.

6.1.2.2. Maleik Anhidrit Aşılınmış Kompozitlerin Üretimi

Granül haldeki maleik anhidrit (MA), granül formdaki DCP ve analitik saflıktaki aseton sırasıyla Merck (Almanya), Sigma Aldrich (Almanya), Isolab (Türkiye) firmalarından temin edilmiştir. Şekil 6.5’te maleik anhidrit aşılınmış kompozitlerin

üretimi şematik olarak gösterilmiştir. Öncelikle, LLDPE, DCP ve MA aseton içerisinde mekanik karıştırıcı ile 15 dk boyunca karıştırılmışlardır. Asetonun kullanılmasının sebebi, MA ve DCP aseton içerisinde çözünmektedir. Karışım, çeker ocak altında 50 °C'de 6 saat boyunca bekletilerek aseton uzaklaştırılmıştır ve LLDPE üzerinde DCP ve MA homojen olarak dağıtılmıştır. LLDPE, DCP ve MA ana hazneden, SCFs ise yan hazneden vidaya Çizelge 6.3'te verilen oranlarda beslenmiştir.



Şekil 6.5. Maleik anhidrit aşılantı kompozitlerin üretiminin şematik gösterimi.

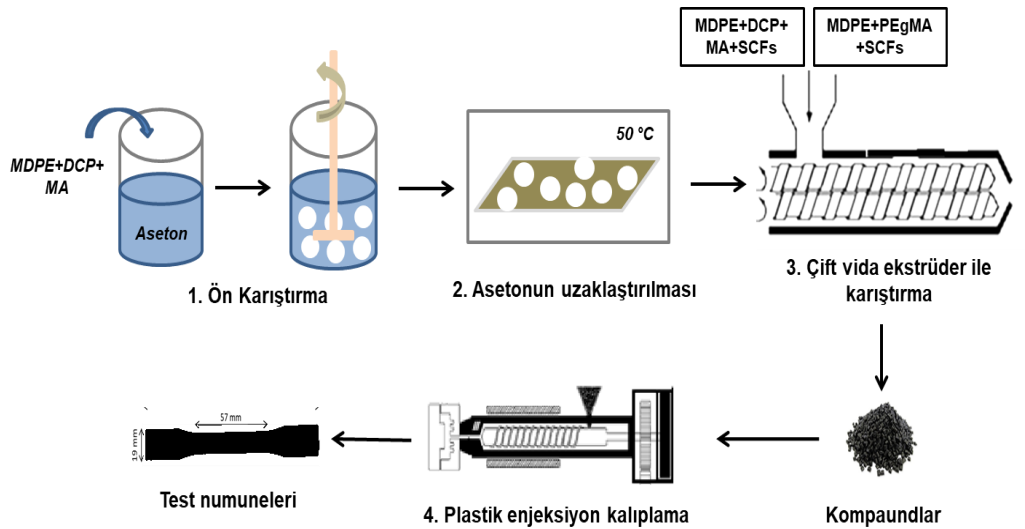
Çift vidalı dönüş hızı 30 rpm, sıcaklıklar ise besleyiciden kalıba doğru, 85 °C, 135 °C, 145 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 200 °C, 205 °C, 215 °C, 225 °C şeklinde ayarlanmıştır. Kompaundlar, kovan sıcaklığı 235 °C olarak ayarlanan plastik enjeksiyon cihazına beslenerek şekillendirilmiştir.

Çizelge 6.3. MA içeren kompozitlerin kompozisyonları.

Numune Adı	% LLDPE	% MA	% DCP	% SCFs
PE	100	-	-	-
PE-0,5 MA	99,45	0,5	0,05	-
PE-1,5 MA	98,35	1,5	0,15	-
PE-3 MA	97,70	3	0,30	-
PE-5 MA	94,50	5	0,50	-
PE/15CF	85	-	-	15
PE/15CF-0,5 MA	84,45	0,5	0,05	15
PE/15CF-1,5 MA	83,35	1,5	0,015	15
PE/15CF-3 MA	82,70	3	0,30	15
PE/15CF-5 MA	79,50	5	0,50	15

6.1.2.3. Ticari Ürün ile ve Tez Kapsamında Aşılınmış Kompozitlerin Üretimi

Fusabond® E MB265D ticari kodlu MA graft edilmiş PE (PEgMA) için Dupont (ABD) firmasına ait ürün kullanılmıştır. Lumicene mPE M 3427 ticari kodlu MDPE Total firmasından tedarik edilmiş olup, matris malzemesi olarak kullanılmıştır. Kompozitlerin üretimi Çizelge 6.4'te verilen kompozisyonlara göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.6. Ticari ürün ile ve tez kapsamında aşılınmış kompozitlerin üretimi adımlarının şematik göstergesi.

Hazır olarak temin edilen PEgMA çift vidalı ekstrüdere MDPE ve SCFs ile beraber beslenmiştir. Kompozit üretimi için ise Şekil 6.6’da şematik olarak gösterilen işlem adımları izlenmiştir.

Çizelge 6.4. Kompozitlerin kompozisyonları.

Numune Adı	% MDPE	% PEgMA	% MA	% DCP	% SCFs
MDPE/10CF	100	-	-	-	10
MDPE/10CF-0,5 MA	89,45	-	0,5	0,05	10
MDPE/10CF-1,5 MA	88,35	-	1,5	0,15	10
MDPE/10CF-3 MA	87,70	-	3	0,30	10
MDPE/10CF-1,5 PEgMA	88,50	1,5	-	-	10
MDPE/10CF- 3 PEgMA	87	3	-	-	10

6.1.2.4. Çapraz Bağlı Kompozitlerin Üretimi

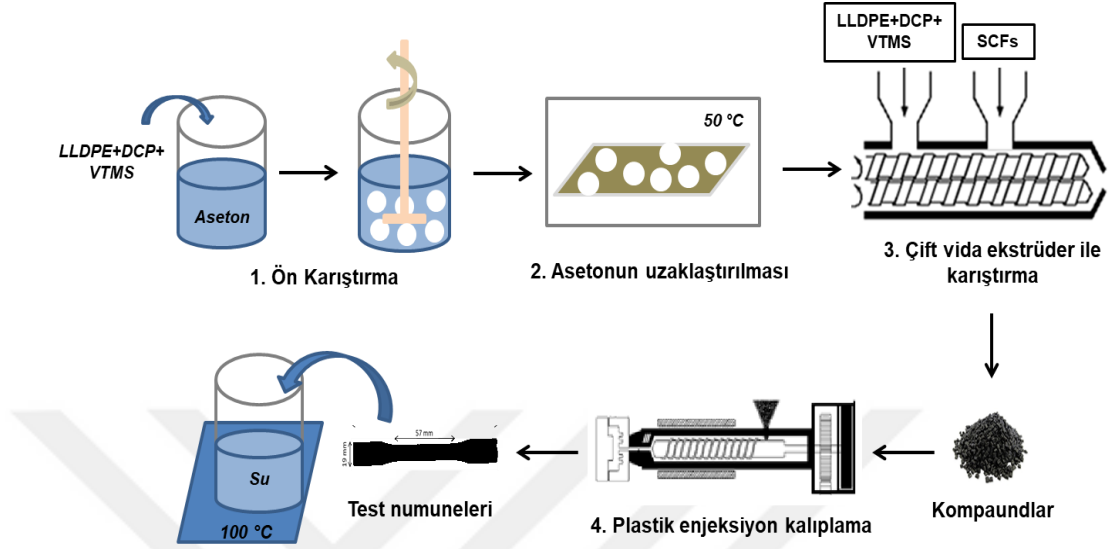
Çapraz bağ ajanı olarak sıvı formdaki VTMS, Sigma Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiştir. Çapraz bağlı kompozitlerin üretimi Çizelge 6.5’te verilen kompozisyonlara göre gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 6.5. Çapraz bağlı kompozitlerin kompozisyonları.

Numune Adı	% LLDPE	% VTMS	% DCP	% SCFs
PE	100	-	-	-
PE-1,5 VTMS	98,35	1,5	0,15	-
PE-3 VTMS	97,70	3	0,30	-
PE-5 VTMS	94,50	5	0,50	-
PE-7,5 VTMS	91,75	7,5	0,75	-
PE/2,5CF	95	-	-	2,5
PE/2,5CF-1,5 VTMS	95,85	1,5	0,15	2,5
PE/2,5CF-3 VTMS	95,20	3	0,30	2,5
PE/2,5CF-5 VTMS	92	5	0,50	2,5
PE/2,5CF-7,5 VTMS	89,25	7,5	0,75	2,5

Çapraz bağlı kompozitlerin üretim basamakları Şekil 6.7’de şematik olarak gösterilmiştir. Plastik enjeksiyon ile test numunesi üretimine kadar maleik aşılama ile benzer bir yol ve aynı işlem parametreleri izlenmiştir. Ardından üretilen test

numuneleri çapraz bağ ajanının aktive olması için 100 °C sıcaklıktaki su içerisinde 12 saat boyunca bekletilmişlerdir.



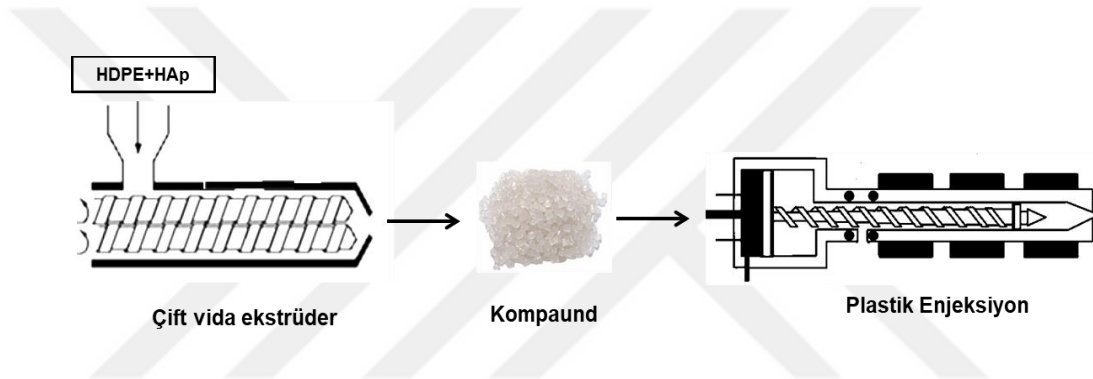
Şekil 6.7. Çapraz bağlı kompozitlerin üretiminin şematik gösterimi.

6.1.2.5. Hidroksiapatit Takviyeli Kompozitlerin Üretimi

50 nm çaplı hidroksiapatit partikülleri (nHAp) ve 100 µm çaplı hidroksiapatit partikülleri (mHAp) Nanografi (Türkiye) firmasından temin edilmiştir. PETİLEN YY I860 (O) ticari kodlu, 7,5 erime akış hızına (MFI) sahip HDPE, Petkim (Türkiye) firmasından tedarik edilmiştir. Hidroksiapatit matrisli kompozitlerin üretimi Çizelge 6.6'da verilen kompozisyonlara göre gerçekleştirilmiştir. HDPE granülleri ve hidroksiapatit partikülleri Şekil 6.8'de gösterildiği üzere çift vidalı ekstrüdere ana hazneden beraber beslenmiştir. SCFs'de görülen kırılma probleminin HAp için görülmemesinden ve daha iyi karışımı sağlamak adına vida boyunca karıştırma, yani ana hazneden besleme tercih edilmiştir. Vida dönüş hızı 40 rpm, sıcaklıklar ise besleyiciden kalıba doğru, 85 °C, 135 °C, 145 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 200 °C, 205 °C, 215 °C, 225 °C şeklinde ayarlanmıştır. Kompaundlar, kovan sıcaklığı 225 °C olarak ayarlanan plastik enjeksiyon cihazına beslenerek şekillendirilmişlerdir.

Çizelge 6.6. Hidroksiapatit takviyeli kompozitlerin kompozisyonları.

Numune Adı	% HDPE	% nHAp	% mHAp
HDPE	100	-	-
HDPE-0,5 nHAp	99,50	0,5	-
HDPE-1,5 nHAp	98,50	1,5	-
HDPE-3 nHAp	97	3	-
HDPE-5 nHAp	95	5	-
HDPE-10 nHAp	90	10	-
PE-20 nHAp	80	20	-
HDPE-5 mHAp	95	-	5
HDPE-10 mHAp	90	-	10
PE-20 mHAp	80	-	20



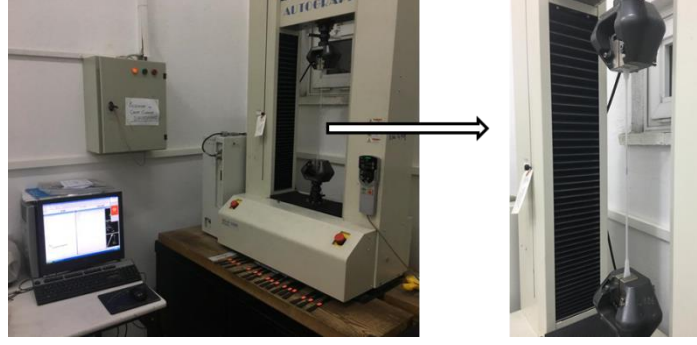
Şekil 6.8. Hidroksiapatit takviyeli kompozitlerin üretiminin şematik gösterimi.

6.2. KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

6.2.1. Mekanik Testler

Numunelerin Brinell sertlik değerleri, QNESS marka Q250M model sertlik cihazında, 2500 gr yük 15 sn boyunca uygulanarak belirlenmiştir. Numunelerin yüzeyleri sırasıyla 400, 600, 800, 1200 grit zımpara kâğıdıyla zımparalandıktan sonra ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Çekme testi, ASTM D3039 standardına göre oda sıcaklığında, 5 mm/dk çekme hızında köpek kemiği şeklinde üretilen numuneler ile 50 kN kapasiteli Shimadzu marka çekme cihazında yapılmıştır. Şekil 6.9’da gösterildiği gibi tez içerisinde belirtilen bazı polietilen numunelerde cihaz kapasitesine ulaşıldığında kopma gerçekleşmemiştir.



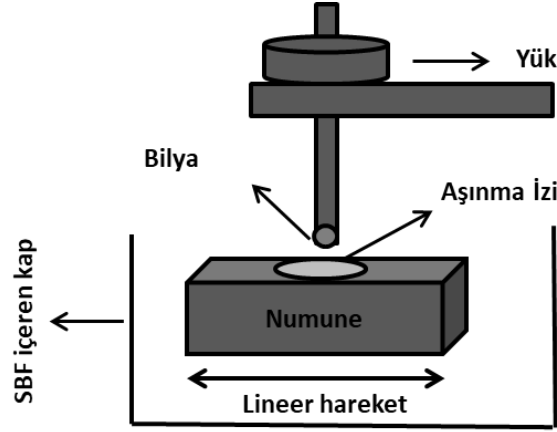
Şekil 6.9. 50 kN kapasiteli Shimadzu marka çekme cihazı.

3 Nokta eğme testi, Zwick Roell marka Z600 model cihazda, ASTM D790 standardına göre 2 mm/dk test hızı ile uygulanmıştır. Numunelerin darbe dayanımları, Zwick Roell marka RKP 450 model cihazda çentiksiz numuneler ile yapılan Charpy test metoduyla belirlenmiştir.

Mekanik testlerin her birinde her farklı kompozisyona sahip numune için minimum 3 ölçüm yapılarak ortalamaları ve standart sapmaları hesaplanmıştır.

6.2.2. Aşınma Testi

Aşınma testleri UTS marka aşınma test cihazında ASTM G33 standardına göre lineer ileri-geri hareket tipi ile yapay vücut sıvısı (SBF) içerisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.10'da aşınma testinin şematik gösterimi verilmiştir. Aşınma testinde 6 mm çapında 100Cr6Al bileşiminde bilyalar kullanılmıştır. Numunelere, farklı yükler (10 N, 20 N, 30 N, 40 N, 50 N, 60 N) altında her bir çevrimde 20 mm, numune üzerindeki iz boyu (stroke distance) 10 mm olacak şekilde toplam 250 m yol aldırılmıştır. Aşınma izi alanı, Mitutoyo marka SJ-410 model yüzey pürüzlülüğü cihazında ISO 4287-1997 standardına göre ölçülmüştür. Şekil 6.11'de aşınma izi alanının belirlenmesi için yüzey pürüzlülüğü cihazında yapılan örnek bir ölçümün görüntüsü verilmiştir.

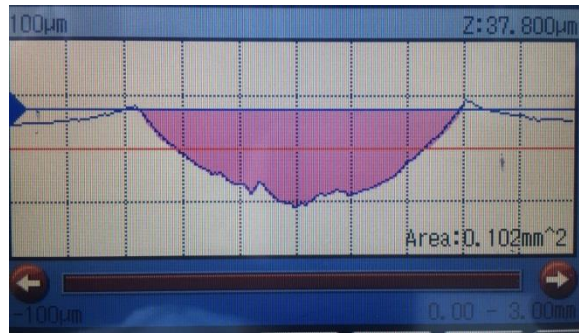


Şekil 6.10. Aşınma testinin şematik gösterimi.

SBF olarak Lonza (Belçika) firması üretilen fenol kırmızı içeren Hank's tuz çözeltisi kullanılmıştır. SBF'nin kimyasal kompozisyonu Çizelge 6.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.7. SBF'nin kimyasal kompozisyonu [129].

Reaktifler	Miktarları (1 litre içerisinde)
NaCl (g)	8.0 g
NaHCO₃ (g)	0.35 g
KCl (g)	0.4 g
K₂HPO₄	0.06 g
MgCl₂·6H₂O (g)	0.1 g
MgSO₄·7H₂O	0.1 g
CaCl₂ (g)	0.185 g
NaHCO₃	0.35
Na₂HPO₄	0.48
Glukoz	1.00 g



Şekil 6.11. Yüzey pürüzlülüğü cihazında yapılan örnek bir ölçümün görüntüsü.

Numunelerin aşınma hızı (W_r) Eşitlik 6.1’de verilen formüle göre aşınma izi alanı ile aşınma izi boyu çarpımı ile elde edilen toplam aşınma hacminin (W_v) alınan toplam yola (d) bölünmesiyle hesaplanmıştır.

$$\text{Aşınma hızı} = \frac{\text{Aşınma izi hacmi}}{\text{Alınan Yol}} = \frac{\text{Aşınma izi alanı} \times \text{Aşınma izi boyu}}{\text{Alınan Yol}} \quad (6.1)$$

6.2.3. Morfolojik ve Termal Testler

Karbon liflerin nihai uzunluklarını belirlemek amacıyla üretilen kompozitlerden 1 cmx1cm ebatlarında parça kesilip, 600 °C’de 30 dk boyunca bekletilmiştir. Polimerin uzaklaştırılmasıyla elde edilen karbon lifler suda seyreltilerek görüntüleri alınmıştır. Alınan görüntüler üzerinde ImageJ programı kullanılarak karbon lif uzunluk ve dağılımı belirlenmiştir. Karbon lif uzunlukları, aşınma testi sonrası aşınan yüzey morfolojileri, darbe testi sonrası kırık yüzey morfolojileri ve biyoaktif yüzey morfolojileri Zeiss marka Ultra Plus model taramalı elektron mikroskopunda görüntülenmiştir. Görüntüleme işlemlerinden önce numuneler, Quorum marka Q150R Plus model döner vakumlu kaplama cihazı ile iletken yüzeyler elde etmek için Au/Pd ile kaplanmışlardır. Numunelerin ergime noktaları ve ergime entalpileri, Hitachi marka STA 7300 model diferansiyel taramalı analizör cihazında azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızında yapılan analiz ile belirlenmiştir. Numunelerin kristallik dereceleri (X_c), Eşitlik 6.2’de verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{(1-W) \times \Delta H_m^0} \times 100 \quad (6.2)$$

Formülde ΔH_m yapılan analiz sonucu elde edilen ergime entalpisini, W takviye miktarını, ΔH_m^0 %100 kristalliğe sahip polimerin ergime entalpisini temsil etmektedir [80].

6.2.4. Biyoaktivite Testi

Kompozitlerin biyoaktiviteleri (kemiğe bağlanma yetenekleri), SBF içerisine bırakıldıklarında yüzeylerinde oluşan apatit taneleri veya film oluşumu incelenerek

tahmin edilebilmektedir [130]. Bu tez çalışmasında, in vitro bir çalışma ile, numunelerin biyoaktiviteleri, 20 ml SBF içeren polietilen kap içerisinde 37 °C sıcaklıkta inkubasyona bırakılarak incelenmiştir [131,132]. İnkubasyona bırakılan numunelerin yüzeyleri belirli periyotlarla görüntülenerek apatit oluşumu gözlemlenmiştir.

6.2.5. Kimyasal Analizler

FTIR analizlerinde, tek yansımali elmas ATR bulunan, Bruker marka ALPHA Platinum FTIR-ATR model bir FTIR spektrometresi cihazı kullanılmıştır. Analizler, 4000–500 cm⁻¹ dalga sayısında 2 cm⁻¹ spektral çözünürlükte 32 defa taranarak gerçekleştirilmiştir.

Maleik anhidritin grafting derecesi (grafting degree), geri titrasyon yöntemi (back-titration procedure) ile belirlenmiştir. 0,25 gr ağırlığında MA aşılınmış numuneye 150 ml ksilen içerisinde yarım saat boyunca reflüks (reflux) işlemi uygulanmıştır. Ardından, ksilen çözeltisi üzerine, 0.05 mol/L KOH içeren 30 ml etanol çözeltisi eklenmiştir. Bu işlemden sonra, toplam çözeltiye, ayraç olarak % 1’lik fenolftalein çözeltisinden 3 damla damlatılmıştır ve çözelti rengi pembe bir renk almıştır. Çözelti renksiz bir hal alana kadar, çözeltiye 0.05 mol/L isopropanol içeren HCl çözeltisi kontrollü olarak ilave edilmiştir. Grafting derecesi (GD) Eşitlik 6.3’te verilen formüle hesaplanmıştır.

$$GD (\%) = ((V_0 - V_1) \times 10^{-3} \times C \times M) / (2W) \times 100 \quad (6.3)$$

Formülde V_0 saf PE için uygulanan referans işlemde tüketilen HCl çözeltisinin miktarını, V_1 aşılınmış numune için harcanan HCl çözeltisi miktarını, C HCl çözeltisinin molar konsantrasyonunu, M MA’nın moleküler ağırlığını, W numunenin ağırlığını simgelemektedir.

BÖLÜM 7

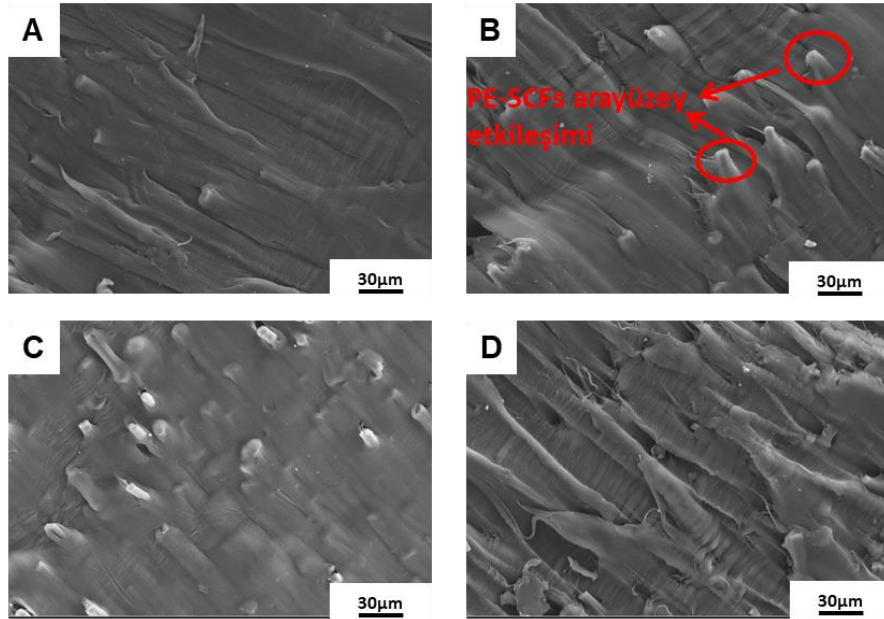
BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. BASINÇLI KALIPLAMA İLE ÜRETİLEN NUMUNELERİN ANALİZİ

7.1.1. Karbon Lif Takviyeli Kompozitlerin Analizi

7.1.1.1. Morfoloji Analizi

Polietilen-karbon lif etkileşimini ve karbon liflerinin matris içerisinde dağılımını gözlemlemek amacıyla, üretilen kompozit granüllerin morfolojisi SEM analizi ile incelenmiştir. Şekil 7.1’de, üretilen kompozit granüllerin kesitlerinin görüntüleri gösterilmiştir. Karbon lif takviyesinin ağırlıkça %10 mertebelerine kadar yapılması durumunda homojen bir dağılım elde edilebilirken, bu orandan sonra kısmi topaklanmaların oluştuğu görülmektedir.



Şekil 7.1. Sırasıyla, A) %5, B) %10 C) %15 D) %20 karbon lif içeren numunelerin kesitlerinin SEM görüntüleri.

Ayrıca SEM görüntülerinde, matris ile takviye arasındaki arayüzey etkileşiminin yapılan oksidasyon işlemi ile iyileştiği söylenebilmektedir. Karbon liflerin matristen kopmadığı, polietilenin karbon lif yüzeyine sıvandığı görülmektedir.

7.1.1.2. Sertlik Sonuçları

Saf polietilenin ve SCFs içeren kompozitlerin sertlik sonuçları Çizelge 7.1’de sunulmuştur. HDPE’nin sertliği karbon lif oranına bağlı olarak artış göstermiştir. 9.84 ± 0.56 Brinell ile en yüksek sertlik değerine sahip HDPE-% 20 SCFs numunesinin sertliği saf HDPE’ye göre %36 daha yüksektir. Sertlik değerindeki bu artış 3 temel mekanizma ile açıklanabilmektedir. Öncelikle, karbon lif takviyesi ile beraber kompozitin elastik modülü yükselmektedir. Sertlik ise elastik modül ile ilişkili olduğundan dolayı artan karbon lif oranı ile sertlik artmaktadır [133]. İkinci neden olarak, karbon lif oranının artmasıyla polimer zincirlerinin hareketlerinin kısıtlanması söylenebilmektedir. Son olarak, iyi bir matris-karbon lif arayüzey etkileşimi sertliğin artmasını sağlamaktadır. Çünkü arayüzey etkileşimine bağlı olarak uygulanan yük matrinden liflere transfer olmaktadır [134].

Çizelge 7.1. Numunelerin sertlik sonuçları.

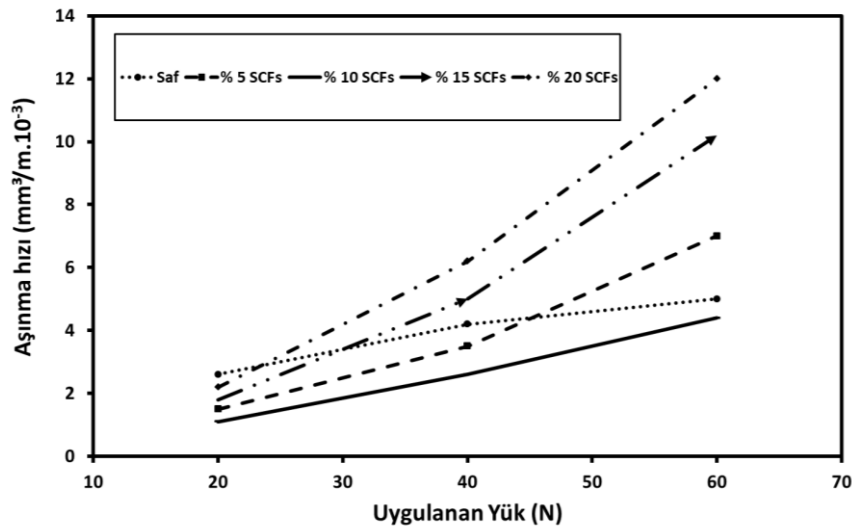
Numune	Sertlik (HBN)	Artış (%)
HDPE	$7,33 \pm 0,41$	-
HDPE-% 5 SCFs	$8,14 \pm 0,22$	11
HDPE-% 10 SCFs	$8,51 \pm 0,10$	16
HDPE-% 15 SCFs	$9,36 \pm 0,27$	28
HDPE-% 20 SCFs	$9,84 \pm 0,56$	34

7.1.1.3. Biyotribolojik Davranışları

Şekil 7.2’de numunelerin farklı yükler altındaki (20 N, 40 N, 60 N) aşınma hızları gösterilmiştir. 20 N yük altında, HDPE-% 10 SCFs kompozitinin en iyi aşınma direncine sahip olduğu görülmüştür. Karbon lif takviyesinin %10’dan fazla olması durumunda aşınma direnci düşüş göstermiştir. Bunun sebebi, karbon liflerin

topaklanmasının aşınma hızını arttırmasıdır [135]. Benzer sonuçlar Xian ve Zhang'ın yaptığı çalışmada da görülmüştür. Araştırmacılar, düşük takviye oranlarında daha yüksek aşınma direnci elde edilirken, yüksek takviye oranlarında kopan parçacık miktarının arttığını, dolayısıyla da aşınma hızının arttığını raporlamışlardır [102]. Yine bir başka çalışmada, % 8'e kadar grafen takviyesinin aşınma direncini arttırdığı ancak % 8'den daha fazla grafen takviyesi yapılması durumunda aşınma direncinin olumsuz etkilendiği söylenmiştir. Bu olumsuz etki, yüksek oranlarda grafenin topaklanması sonucunda zayıf matris-takviye arayüzeyinin oluşması ile açıklanmıştır. Zayıf matris-takviye arayüzeyi aşınma direncini olumsuz etkilemektedir [94].

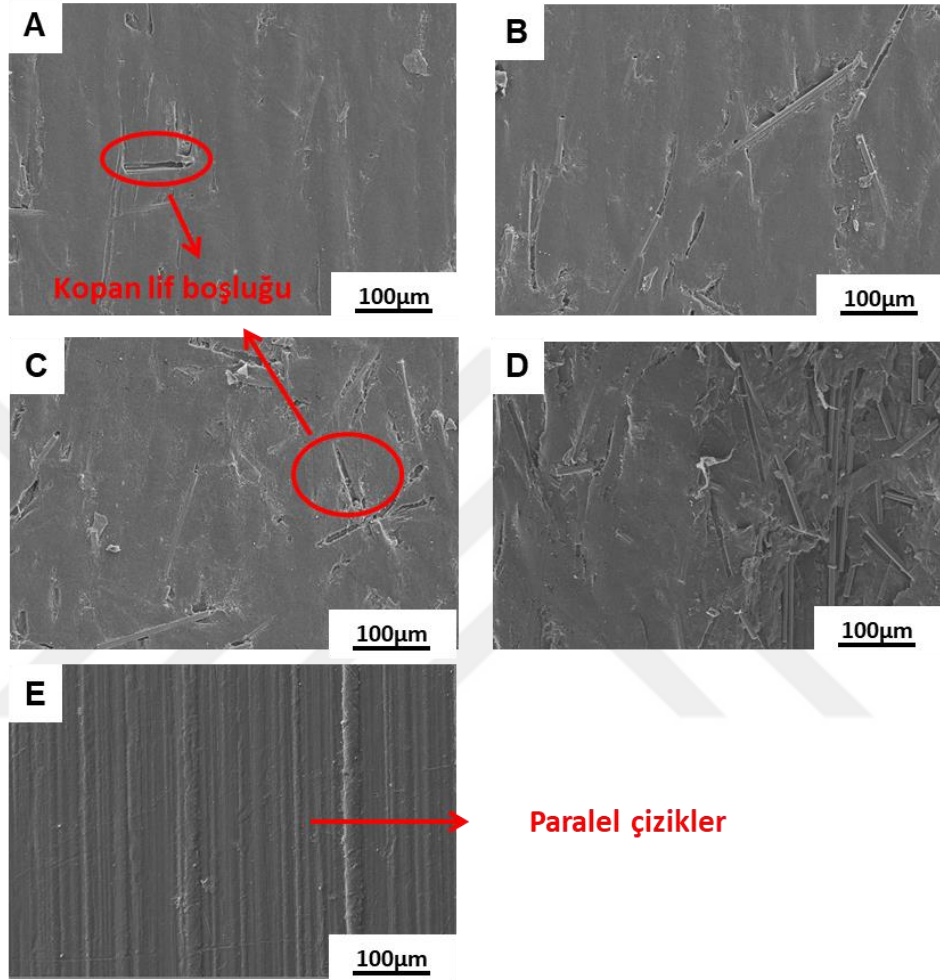
Uygulanan yük miktarı arttıkça karbon lif içeren kompozitlerin aşınma hızlarının saf polietilene göre daha fazla arttığı görülmüştür. Arayüzey etkileşiminin uygulanan karşısında zayıf kalmasının buna neden olabileceği düşünülmektedir. 60 N yük altında, sadece HDPE-10 wt. % SCFs numunesi saf HDPE'den daha yüksek aşınma direncine sahip olmuştur.



Şekil 7.2. Numunelerin farklı yükler altında aşınma hızları.

Şekil 7.3'te saf HDPE ve kompozitlerin, 20 N yük ile yapılan aşınma testi sonucunda oluşan aşınma izlerinin SEM görüntüleri gösterilmiştir. Saf HDPE için aşınma yönüne paralel çiziklerin daha belirgin olduğu görülmektedir. Kompozit

numunelerde ise karbon liflerin matristen koptuğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla hem saf HDPE hem de kompozitler için abrazif aşınma mekanizmasının etkin olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 7.3. Sırasıyla a) %5, b) %10, c) %15, d) %20 karbon lif içeren numunelerin, e) saf HDPE'nin aşınan yüzeylerinin SEM görüntüleri.

7.1.1.4. Değerlendirme

Tezin bu bölümünde farklı oranlarda SCFs (% 5, 10, 15, 20) içeren HDPE matrisli kompozitler birbirini takip eden çift vidalı ekstrüzyon ve basınçlı kalıplama prosesleri ile üretilmiştir. %10 takviye oranında kadar SCFs'lerin matris içerisinde homojen dağıldığı, ancak bu orandan sonra topaklanmaların başladığı gözlemlenmiştir. SCFs oranının artması ile beraber kompozitlerin sertliği doğru orantılı olarak artmıştır ve en yüksek sertlik değeri HDPE-% 20 SCFs numunesine

aittir. Ancak, aşınma dayanımında benzer bir eğilim görülmemiştir. Kompozitler arasında, HDPE-% 10 SCFs numunesi en iyi aşınma direncini göstermiştir. %10'dan daha fazla SCFs içeriğinin aşınma direncini olumsuz etkilediği görülmüştür.

7.1.2. Hibrit Kompozitlerin Analizi

7.1.2.1. Sertlik Testi Sonuçları

Çizelge 7.2'de hibrit kompozitlerin ve saf HDPE'nin sertlik değerleri verilmiştir. Karbon lif içeriği arttıkça hibrit kompozitlerin de sertlik değerleri artmıştır. Ancak, %20 karbon lif ilavesiyle HDPE'nin sertlik değeri yaklaşık olarak % 43 artarken, aynı oranda hidroksiapatit takviyesiyle %7 artmıştır. Dolayısıyla, HAp takviyesinin SCFs takviyesine göre sertlik üzerine daha düşük etkiye sahip olduğu söylenebilmektedir.

Çizelge 7.2. Numunelerin sertlik değerleri.

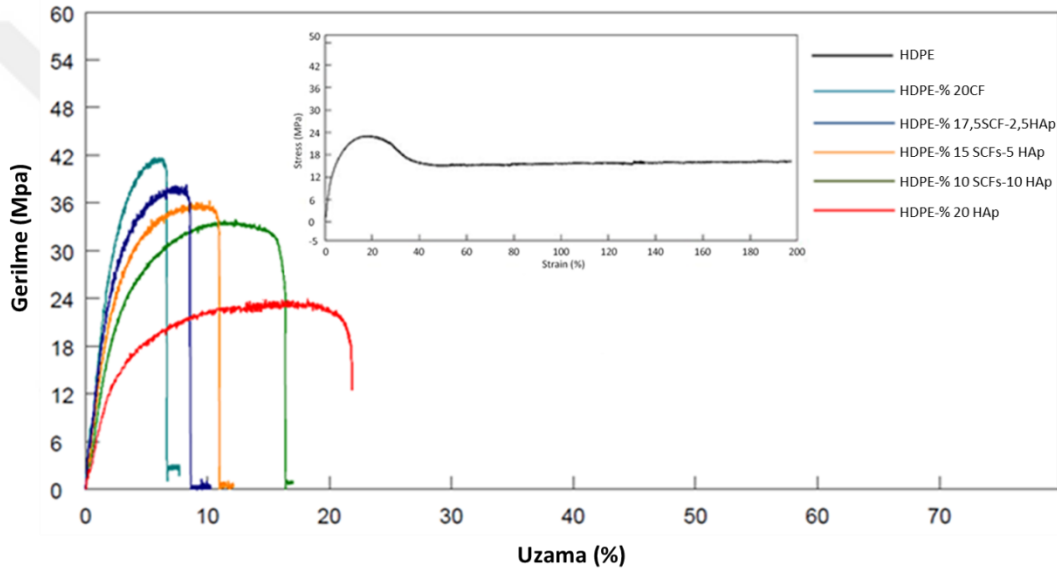
Numune Kodu	Sertlik (HBN)
HDPE	7,33±0,41
HDPE-% 20 SCFs	10,5±0,26
HDPE-% 17,5 SCFs-2,5 HAp	9,44±0,17
HDPE-% 15 SCFs-5 HAp	9,19±0,27
HDPE-% 10 SCFs-10 HAp	8,22±0,22
HDPE-% 20 HAp	7,87±0,15

7.1.2.2. Çekme Testi Sonuçları

Numunelerin çekme testi sonuçları Çizelge 7.3'te verilmiştir. Ortalama 24,04±2,1 MPa çekme dayanıma sahip HDPE-% 20 HAp numunesinin, kompozitler içerisinde en düşük çekme dayanımına sahip olduğu görülmektedir HDPE-% 20 HAp ile saf HDPE'nin çekme dayanımları arasında belirgin bir fark yok iken, HDPE-% 20 HAp numunesinin uzaması HDPE'ye göre oldukça düşüktür. Bunun nedeni, %20 gibi

yüksek bir HAp içeriğinden dolayı homojen olmayan bir dağılımın matriste oluşması ve bunun sonucunda da mekanik özelliklerin olumsuz etkilenmesidir [113].

Matrise göre daha rijit bir takviyenin miktarı arttıkça kompozitin çekme dayanımı artmaktadır [16]. Dolayısıyla, hibrit kompozitlerde de karbon lif oranına bağlı olarak çekme dayanımı artış göstermiştir. Ayrıca, bu artışın bir diğer sebebi de artan karbon lif oranıyla uygulanan yükü matrisin karbon liflere aktarması ve yükün rijit karbon lifler tarafından karşılanmasıdır [136]. HDPE-% 20 SCFs numunesinin çekme dayanımı saf HDPE'ye göre % 80 artış göstermiştir.



Şekil 7.4. Hibrit kompozitlerin çekme grafikleri.

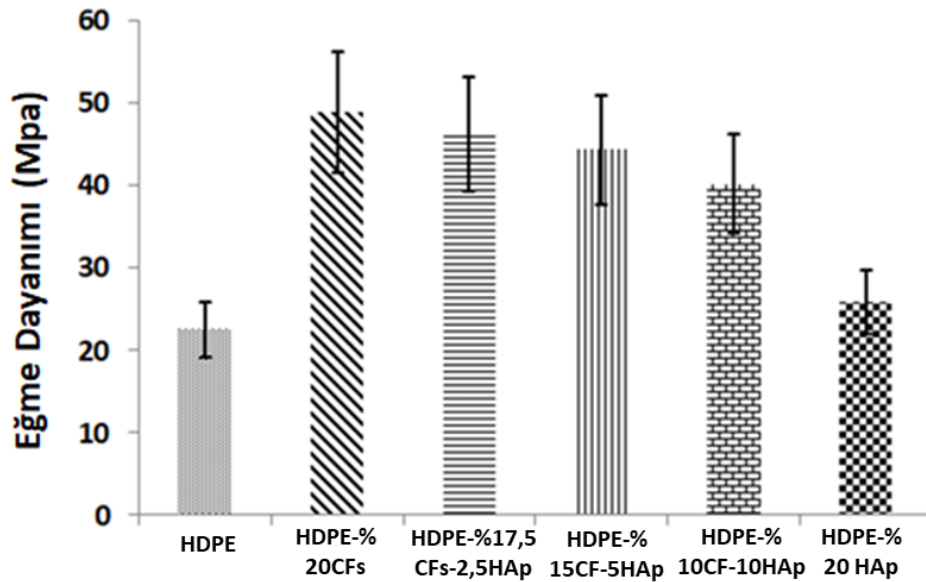
Şekil 7.4'te hibrit kompozitlerin çekme grafikleri gösterilmiştir. Karbon lif takviyesi çekme dayanımında artış sağlarken, numunelerin kopma uzamalarında ise düşüşe neden olmuştur. Karbon liflerin uçlarında mikro çatlakların oluşması ve matris-takviye arasındaki yüzey geriliminin belirli limitlerinin olması nedeniyle karbon lif içeriğinin artmasının kopma uzamasını olumsuz etkilediği düşünülmektedir [137].

Çizelge 7.3. Numunelerin çekme testi sonuçları.

Numune No	Maksimum çekme dayanımları (MPa)	Maksimum yük altında uzamaları (%)
HDPE	23,18±2,1	19,54±2,2
HDPE-% 20 SCFs	41,74±1,4	5,95±1,6
HDPE-% 17,5 SCFs-2,5 HAp	38,30±1,8	8,31±2,1
HDPE-% 15 SCFs-5 HAp	36,25±1,6	10,18±1,5
HDPE-% 10 SCFs-10 HAp	33,97±2,4	12,26±2,2
HDPE-% 20 HAp	24,04±2,1	14,80±1,9

7.1.2.3. 3-Nokta Eğme Testi Sonuçları

Numunelerin eğme dayanımları Şekil 7.5'te gösterilmiştir. Hibrit kompozitlerin eğme dayanımları çekme dayanımları ile aynı trende sahip olup, karbon lif oranının artması ile beraber eğme dayanımları da artış göstermiştir. Graoushi vd. bu durumu, karışımlar kuralına bağlı olduğunu, yani lif miktarının artması ile malzemenin eğme dayanımının artacağını belirtmişlerdir [138].

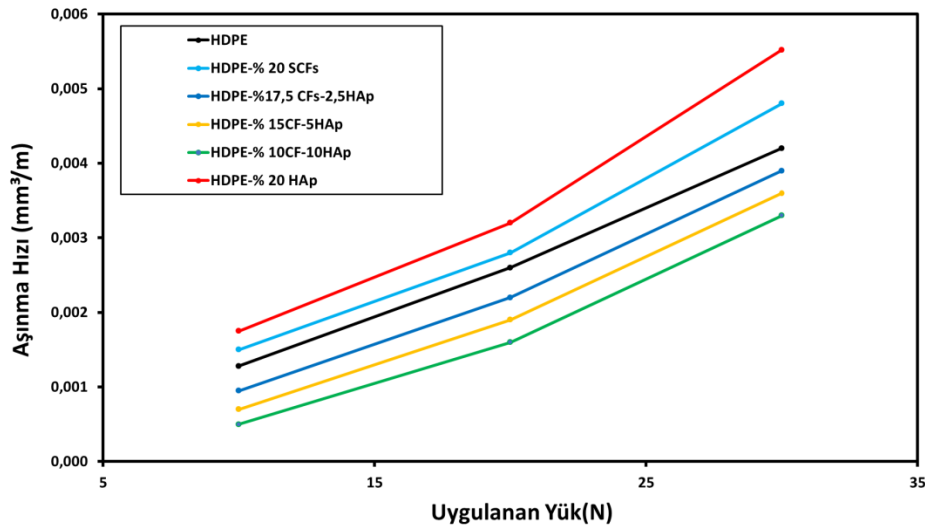


Şekil 7.5. Numunelerin eğme dayanımları.

Saf HDPE'ye göre HDPE-% 20 SCFs numunesinin eğme dayanımı % 116 daha fazladır. HDPE-% 20 HAp numunesinin eğme dayanımı 25,8 MPa iken, HDPE'nin numunesinin eğme dayanımı ise 22,6 MPa'dır. Daha öncede bahsedildiği üzere, hidroksiapatitin yüksek oranlarda takviye edilmesi mekanik özellikler üzerinde olumsuz etkiye yol açmaktadır. Ayrıca, bu sonuçlar SCFs'nin eğme dayanımı üzerinde HAp'a göre daha etkin olduğunu ortaya koymaktadır. Hibrit kompozitlerin eğme dayanımları HDPE-% 20 SCFs ile HDPE-% 20 HAp numunelerinin eğme dayanımları arasında SCFs oranına bağlı olarak değişmektedir.

7.1.2.4. Tribolojik Özellikleri

Üretilen numunelerin üç farklı yük altında (10 N, 20 N ve 30 N), ileri-geri hareket (reciprocating) metodu ile gerçekleştirilen aşınma testi sonuçları Şekil 7.6'da gösterilmiştir. Örneklerin aşınma hızları, aldıkları toplam mesafenin sonunda aşınma hacmi kaybı kullanılarak belirlenmiştir. Sonuçlar, uygulanan yük arttıkça, numunelerin aşınma oranının arttığını açıkça göstermiştir.



Şekil 7.6. Numunelerin aşınma hızları.

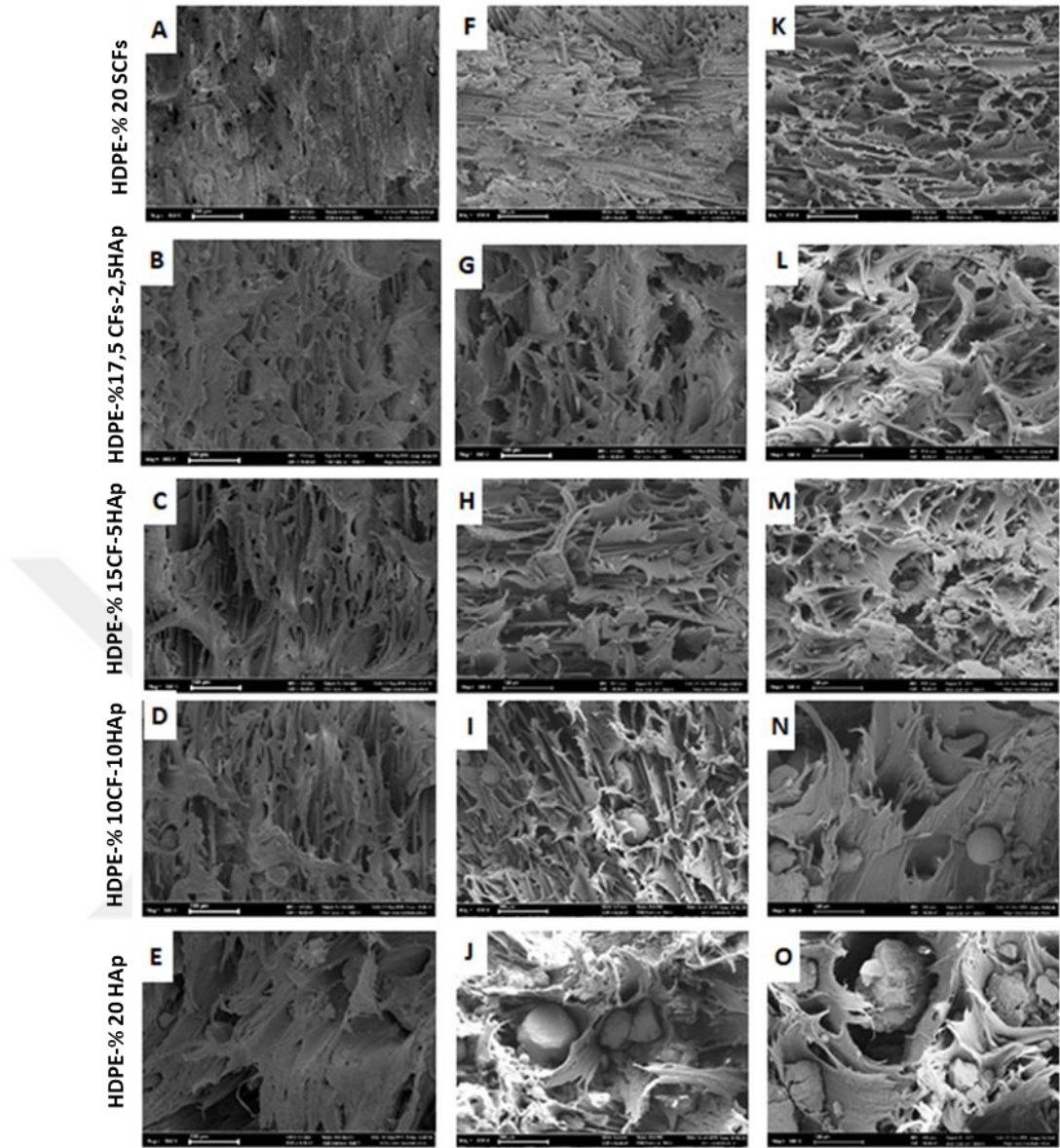
SCFs, saf HDPE'nin aşınma performansında kayda değer bir artışa neden olmuştur. 10 N yük altında, HDPE-% 10 SCFs-10 HAp numunesinin, saf HDPE'den yaklaşık 2,5 kat daha fazla aşınma direnci göstermiştir. Bu artış, yağlayıcı etkisi sağlayabilen karbon fiberin grafit tabakasına atfedilebilmektedir [139,140]. Ayrıca bu durum,

SCFs'in sertlik özellikleri ve matris-takviye arasındaki iyi arayüzey davranışı ile ilgili olabilmektedir. Daha sert SCFs takviyesinin ağırlıkça oranı arttığında, % 20 SCFs içeren numune hariç hibrit kompozitlerin aşınma oranları önemli ölçüde azalmıştır. % 20 SCFs içeren numunedeki bu durum, büyük olasılıkla aglomerasyona yol açan yüksek SCFs içeriğinden kaynaklanmaktadır. Yani aglomera olan SCFs nedeniyle, matris ve takviye arasındaki bağ zayıflamış olabilir ve aşınma oranı % 10'un üzerinde artmaya başlar. Benzer sonuçlar Fouad ve Elleithy tarafından gözlenmiştir [94]. Grafen nanoplateletlerin (GNPs) %8'e kadar eklenmesi HDPE'nin aşınma özelliklerini iyileştirirken, aşınma direncinin %8'in üzerinde GNPs ilavesinden olumsuz etkilendiği görülmüştür.

Ayrıca, beklendiği gibi, %20 HAp takviyesi, HDPE'nin aşınma performansını olumsuz yönde etkilerken, matrise düşük miktarda HAp eklenmesi ise aşınma özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir. Bunun nedenini, Shen vd. [32] şu şekilde açıklamaktadır: eklenen HAp kütle fraksiyonu belirli bir miktara ulaştığında, HA parçacıklarının dağılması azalır, bu da stres konsantrasyonlarına neden olmaktadır. Dolayısıyla, saf HDPE'nin aşınma oranı, aşırı miktarda HAp ilavesiyle % 32 civarında artmıştır.

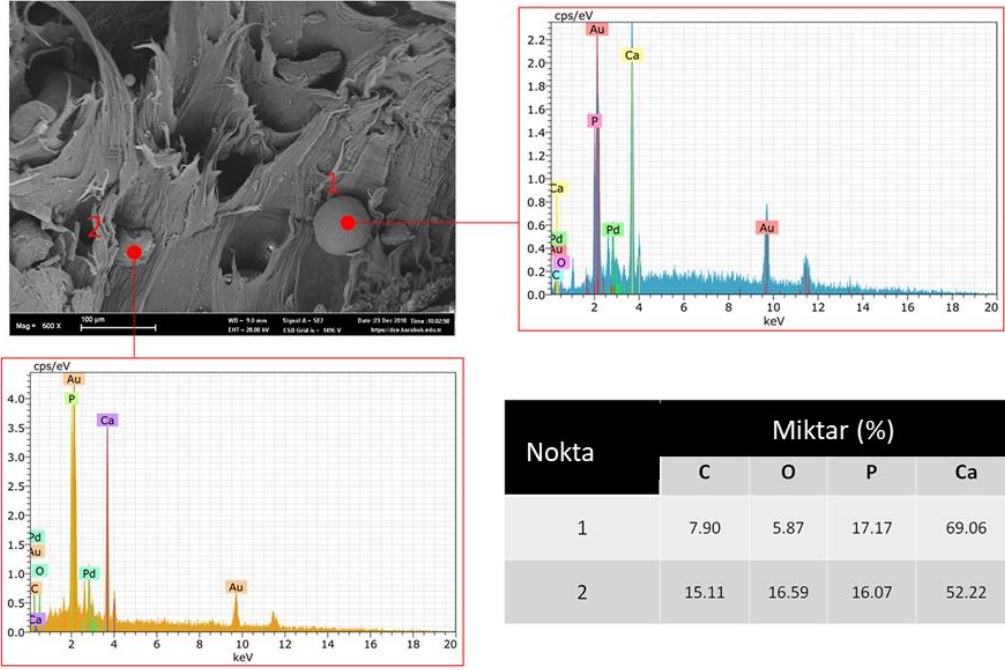
7.1.2.5. Biyoaktivite Sonuçları

Hibrit kompozitlerin biyoaktivitesini araştırmak için SBF içerisinde in vitro çalışma yapılmıştır. Örnekler, SBF içerisinde 14 ve 28 gün boyunca 37 °C ' de inkubasyona bırakılmıştır. Apatit oluşumunu gözlemlemek amacıyla başlangıçta, 14. günün sonunda ve 28. günün sonunda numunelerin yüzeylerinin görüntüleri SEM ile çekilmiştir. Şekil 7.7'de gösterildiği gibi, sadece SCFs içeren numunede herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Beklendiği gibi, HDPE-% 20 HAp numunesinde en belirgin apatit tane oluşumu görülmüştür. Benzer bir gözlem L. Kong vd. tarafından bildirilmiştir [141]. HAp miktarındaki artışla birlikte daha fazla apatit oluştuğu, böylece HAp ilavesinin numunelerin biyoaktivitesini geliştirdiği yaptıkları in vitro çalışma sonucunda belirlenmiştir.



Şekil 7.7. SEM görüntüleri A-E) SBF'den önce, F-J) 14 gün sonra, K-O) 28 gün sonra.

Ayrıca, HDPE-% 10 SCFs-10 HAp numunesi için de apatit oluşumunda önemli bir artıştan söz edilebilmektedir. Apatit oluşumu daha düşük HAp içeriği içeren örneklerde de gözlemlenmiştir. Ancak, apatit parçacıklarının büyüklüğü HDPE-% 10 SCFs-10 HAp ve HDPE-% 20 HAp örneklerine göre daha küçüktür. Kompozitlerin yüzeyinde apatit tanelerinin oluşumunu doğrulamak için SEM-EDX analizi yapılmıştır. Şekil 7.8'de gösterildiği gibi, apatit parçacıklarının oluştuğu noktalarda Ca ve P elementlerine ait pikler gözlenmiştir.



Şekil 7.8. HDPE-% 10 SCFs-10 HAp numunesine ait SEM-EDX analiz sonucu.

7.1.2.6. Değerlendirme

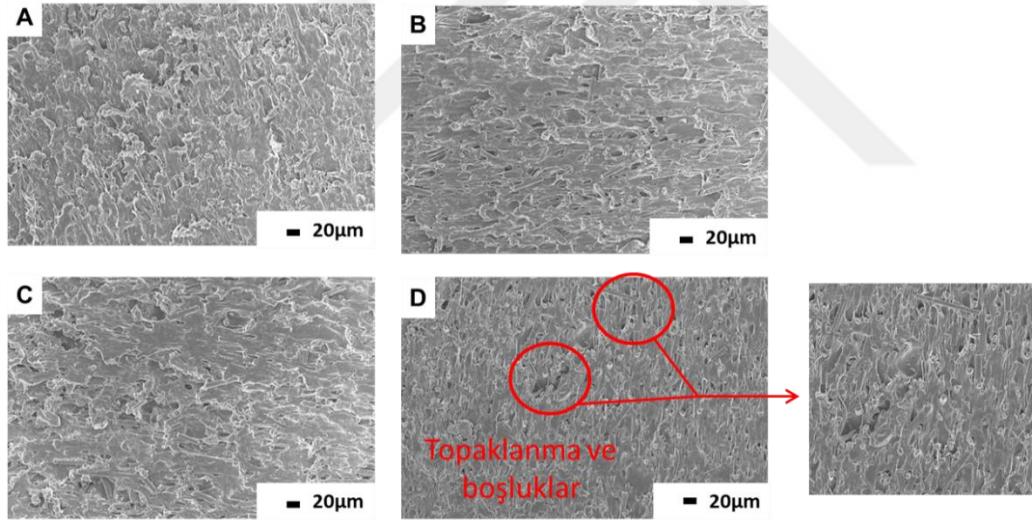
Tezin bu bölümünde, %20 SCFs, %20 HAp ve toplam takviye oranı %20 olan hibrit HDPE/SCFs-HAp kompozitleri birbirini takip eden çift vidalı ekstrüzyon ve basınçlı kalıplama prosesleri ile üretilmiştir. HDPE-%20 SCFs numunesi en yüksek çekme dayanımına sahip iken, HDPE-%20 HAp numunesi en iyi biyoaktiviteyi göstermiştir. Biyoaktivite açısından HDPE-%10 SCFs-10 HAp numunesi ile HDPE-%20 HAp numunesi arasında kayda değer bir fark yok iken, HDPE-% 10 SCFs-10 HAp numunesinin sertlik, çekme ve eğme dayanımı HDPE-%20 HAp numunesinden sırasıyla %5, %41, %36 daha yüksektir. Ayrıca, HDPE-%10 SCFs-10 HAp numunesi en iyi aşınma direncini göstermiştir. Dolayısıyla, HDPE/HAp kompozitlerinin biyoaktivitelerinde kayda değer bir azalma gözlemlenmeden mekanik özelliklerinin %10 oranına kadar SCFs takviyesi ile geliştirilebileceği görülmüştür.

7.2. PLASTİK ENJEKSİYON İLE ÜRETİLEN NUMUNELERİN ANALİZİ

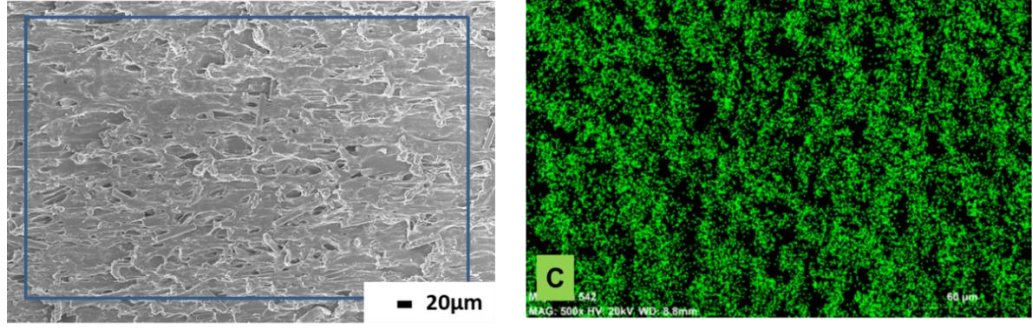
7.2.1. Karbon Lif Takviyeli Kompozitlerin Analizi

7.2.1.1. Morfolojik Özellikleri

SCFs'lerin matris içerisindeki dağılımı, kesiti alınan numuneden SEM analizi ile incelenmiştir. Çift vidalı ekstrüzyon ile takviyenin vidaya yan besleyiciden beslenmesine (Şekil 6.4) yani karıştırma mesafesinin azalmasına rağmen matris içerisinde takviyenin %10'a kadar homojen dağılım gösterdiği görülmektedir (Şekil 7.9). PE-10 SCFs numunesinde C elementi haritalaması yapılarak, SCFs'lerin homojen dağılımı doğrulanmıştır (Şekil 7.10). Bu orandan sonra ise kısmi topaklanmaların başladığı, kesit alınırken boşlukların oluştuğu görülmektedir.

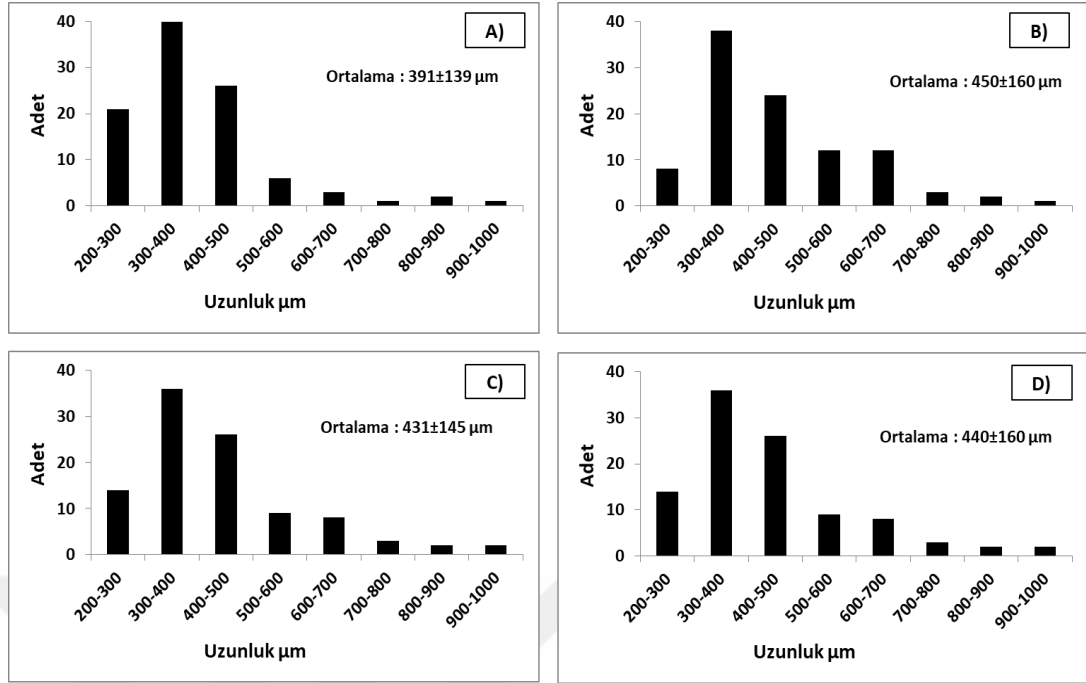


Şekil 7.9. PE/SCFs kompozitlerinin kesit SEM görüntüleri a) PE, b) PE-10 SCFs, c) PE-15 SCFs d) PE-20 SCFs.



Şekil 7.10. PE-10 SCFs numunesinin C elementi dağılımının SEM haritalama ile gösterimi.

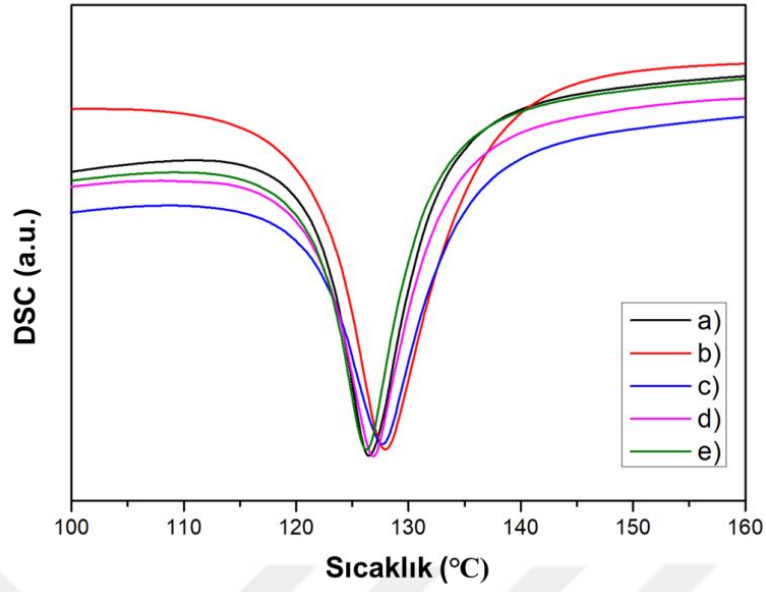
Rezai vd. SCF başlangıç boyunun mekanik özellikler üzerinde etkisini incelemişlerdir ve 10, 5, 2, 1 ve 0,5 mm boyutları arasında 5 ve 10 mm başlangıç boyunun mekanik özellikler üzerinde daha etkin olduğunu belirlemişlerdir [142]. Bu çalışmada da başlangıçta uzunlukları 6-12 mm olan SCF'ler kullanılmıştır. Ancak, çift vidalı ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama işlemlerinden sonra başlangıçta 6 mm olan SCFs'lerin uzunlukları, ortalama 391-450 µm aralığına düşmüştür (Şekil 7.11). Dolayısıyla, bu etki, kompozitlerin nihai özelliklerinde etkili bir parametredir [143]. Fu vd. PP matrisli kompozitlerde karbon lif içeriği arttıkça lif boylarının kısaldığını, dolayısıyla çekme dayanımının lif içeriği artmasına rağmen, belirgin olarak artmadığını raporlamışlardır [99]. Ancak, bu tez çalışmasında artan lif içeriğiyle beraber lif boyunda azalma görülmemiştir. Bunun sebebi olarak, literatürdeki çalışmadan farklı olarak SCFs'lerin yan beslemeyle vidaya beslenmesi olarak düşünülmektedir. Kompozitlerin çekme dayanımlarında lif içeriğinin artmasıyla beraber bariz artışlar görülüp PE-5 SCFs, PE-15 SCFs, PE-20 SCFs numunelerinin çekme dayanımları sırasıyla 26,65 MPa, 34,98 MPa ve 40,58 MPa'dır.



Şekil 7.11. SCFs'lerin nihai uzunlukları a) PE-5 SCFs, b) PE-10 SCFs, c) PE-15 SCFs, d) PE-20 SCFs.

7.2.1.2. Termal Özellikleri

Numunelerin DSC-sıcaklık eğrileri Şekil 7.12'de gösterilmiştir. Karbon lif içeriğinin kompozitlerin ergime dereceleri üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Numunelerin ergime noktaları ve kristallik dereceleri Çizelge 7.4'te verilmiştir. Saf polietilenin ergime derecesi 126,5 °C iken kompozitlerin ergime dereceleri 127,9 ile 126,3 °C arasında değişmektedir. Sonuçların literatürdeki benzer çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür [144].



Şekil 7.12. PE/SCFs kompozitlerinin DSC-sıcaklık eğrileri a) PE, b) PE-5 SCFs, c) PE-10 SCFs, d) PE-15 SCFs, e) PE-20 SCFs.

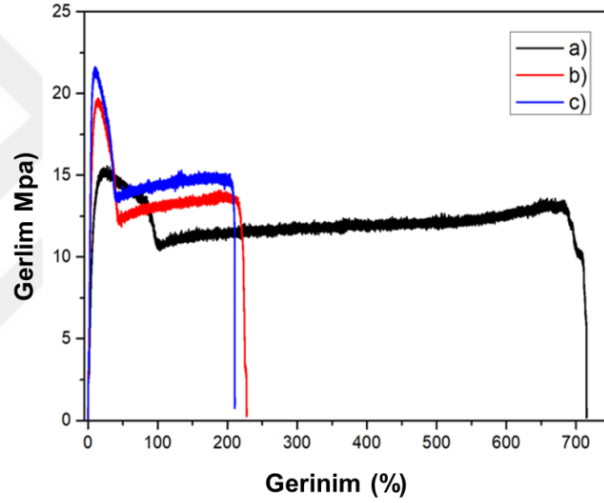
Saf LLDPE'ye göre kompozitlerin karbon lif içeriğine bağlı olarak kristallik derecelerinin düştüğü görülmektedir. Takviye miktarı %20'ye ulaştığında % kristallik değerinde yaklaşık olarak %17 oranında bir düşüş görülmektedir. Karlı ve Aytaç'ın yaptıkları çalışmada, PA6'ya %20 SCFs takviyesinin, başlangıçtaki saf PA6'ya ait % kristallik değerini %23,1 oranında düşürdüğü görülmüştür [137]. Bunun sebebi olarak karbon liflerinin polimer zincirlerinin hareketlerini engellemeleri sonucu, zincirlerin yüksek oranda oryante olamaması olarak düşünülmektedir [80,137].

Çizelge 7.4. Numunelerin ergime noktaları ve kristallikleri.

Numune Kodu	Ergime Noktası (°C)	Kristallik (%)
PE	126,5	73,2
PE-5 SCFs	127,9	70,1
PE-10 SCFs	127,8	67,8
PE-15 SCFs	126,3	62,7
PE-20 SCFs	126,1	60,5

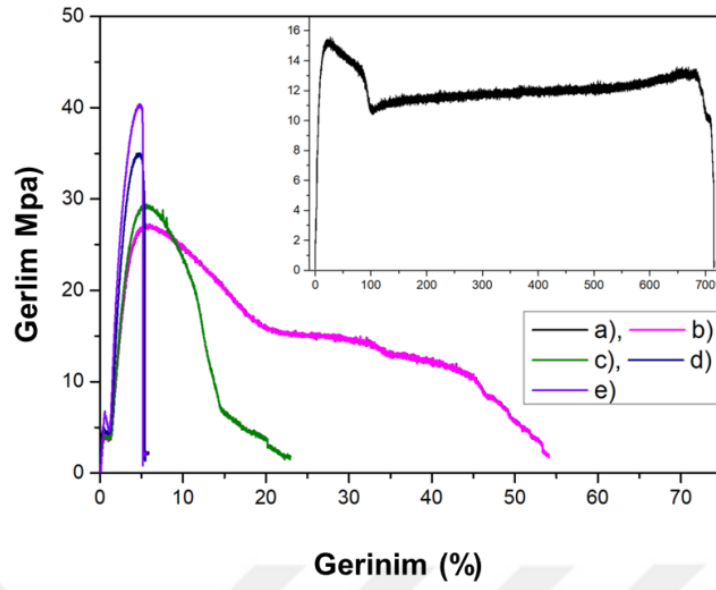
7.2.1.3. Mekanik Özellikleri

Numunelerin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 7.13 ve Şekil 7.14'te gösterilmiştir. Karbon lif içeriğinin artması ile kompozitlerin dayanımının bariz bir şekilde arttığı görülmektedir. %20 SFCs içeren kompozitin çekme dayanımı saf LLDPE'ye göre %160 artış göstermiştir. Bu artışın sebebi olarak, takviye malzemesinin matrise göre daha yüksek elastik modülüne sahip olması, dolayısıyla takviye miktarının çekme dayanımında artışa sebep olduğu düşünülmektedir [80]. Bir diğer neden ise, düşük takviye oranlarında uygulanan yükü matris taşırken, yüksek takviye oranlarında yükün daha rijit malzeme yani takviye tarafından taşınmasıdır [81].



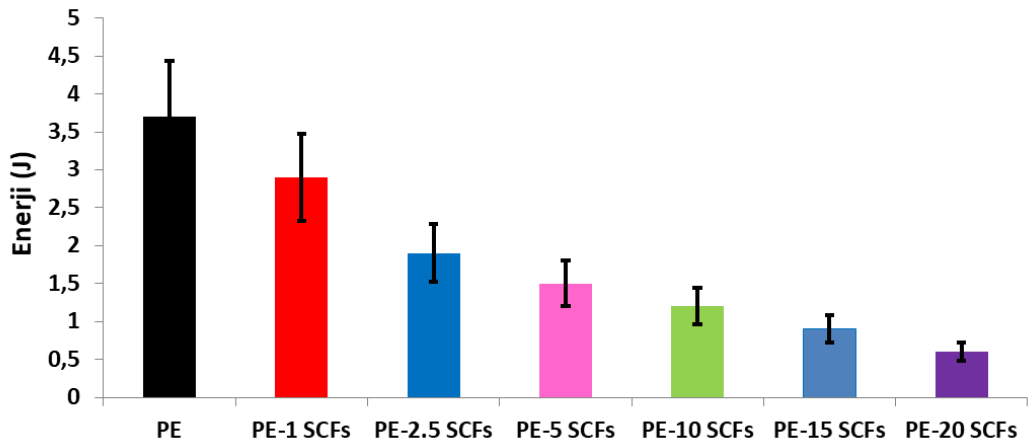
Şekil 7.13. PE/SCFs kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri a) PE, b) PE-1 SCFs, c) PE-2.5 SCFs.

Çekme testi sonucu elde edilen bir başka bulgu ise karbon lif takviyesi, kompozitlerin çekme dayanımını arttırırken uzama değerleri düşüş göstermiştir. Yani bir başka deyişle, kompozitlerin sünekliliği azaltmıştır. Bunun sebebi, matrisin elastik modülünün artış göstermesi, dolayısıyla da gevrek kırılması olarak açıklanabilmektedir [80,99].



Şekil 7.14. PE/SCFs kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri a) PE, b) PE-5 SCFs, c) PE-10 SCFs, d) PE-15 SCFs, e) PE-20 SCFs.

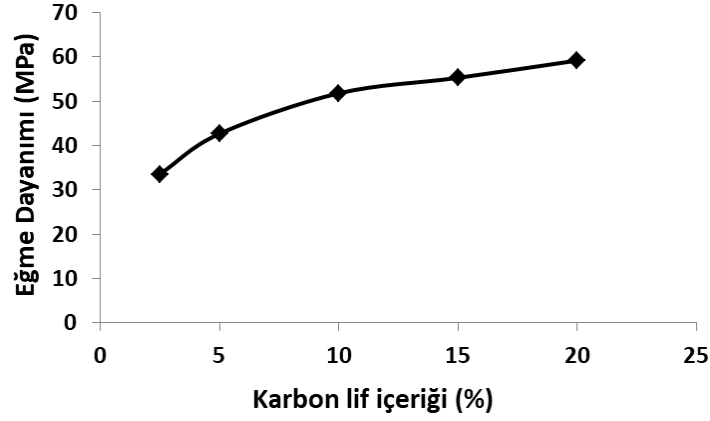
Kompozitlerin karbon lif içeriklerine bağlı olarak darbe ve eğme dayanımlarının değişimi sırasıyla Şekil 7.15 ve Şekil 7.16’da verilmiştir. Grafiklerden görülmektedir ki kompozitlerin eğme dayanımları karbon lif içeriğinin artmasıyla artış gösterirken, darbe dayanımları dikkat çekici bir şekilde düşüş göstermektedir.



Şekil 7.15. Karbon lif içeriğine bağlı olarak PE/SCFs kompozitlerinin kırılma enerjileri.

Yapılan benzer bir çalışmada, Liu vd. kompozitlerde karbon siyahı içeriğinin artması ile darbe dayanımının düşüş gösterdiğini, %20 karbon siyahı içeren HDPE matrisli

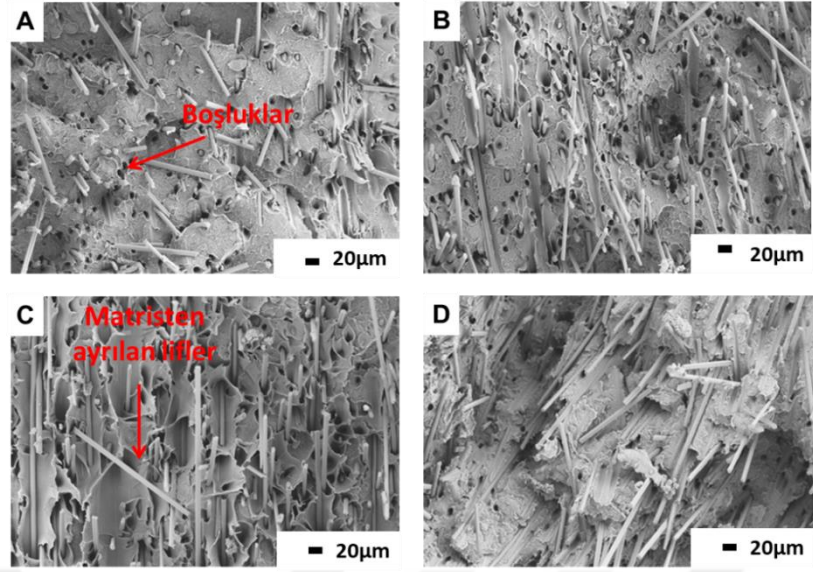
kompozitin darbe dayanımının saf HDPE'nin yaklaşık 3'te biri olduğunu raporlamışlardır [65]. Darbe dayanımındaki düşüşün sebebi karbon lif/matris oranının artmasıyla beraber gevrek davranışın gösterilmesi ile açıklanmaktadır.



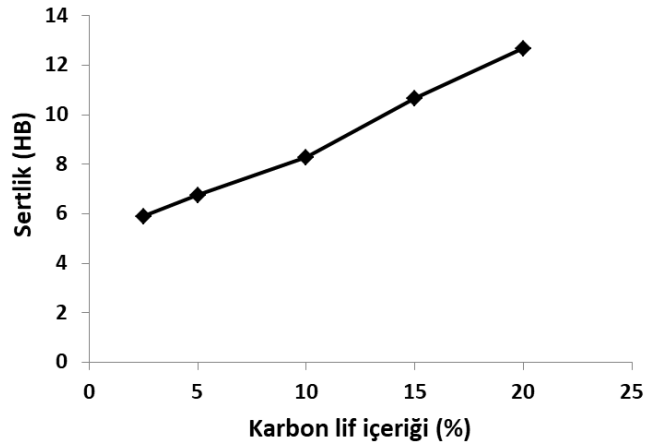
Şekil 7.16. Karbon lif içeriğine bağlı olarak PE/SCFs kompozitlerinin eğme dayanımları.

Kompozitlerin darbe testi sonrasında oluşan kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 7.17'de gösterilmiştir. Karbon liflerin üzerinde polietilen üzerinde tutunmadığı, liflerin matristen ayrıldığı görülmektedir. Dolayısıyla, darbe dayanımındaki düşüşün bir diğer nedeni ise zayıf arayüzey etkileşimidir.

Kompozitlerin karbon lif içeriğine bağlı olarak sertliklerinin değişimi Şekil 7.18'de gösterilmiştir. Daha önce de bahsedildiği üzere karbon lif takviyesi, kompozitin elastik modülünü arttırmakta ve zincir hareketini engellemektedir [22]. Dolayısıyla, karbon lif içeriğinin artmasıyla beraber kompozitlerin sertlik değerleri artış göstermiştir. PE-20 SCFs numunesinin saf LLDPE'ye göre yaklaşık üç kat sertlik değerine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 7.17. PE/SCFs kompozitlerinin kırık yüzey SEM görüntüleri a) PE-5 SCFs, b) PE-10 SCFs, c) PE-15 SCFs, d) PE-20 SCFs.

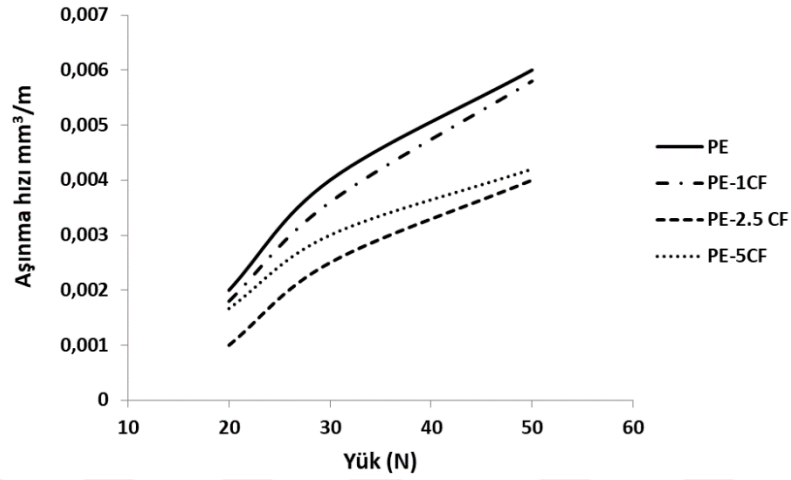


Şekil 7.18. Karbon lif içeriğine bağlı olarak PE/SCFs kompozitlerinin sertlik değerlerinin değişimi.

7.2.1.4. Tribolojik Özellikleri

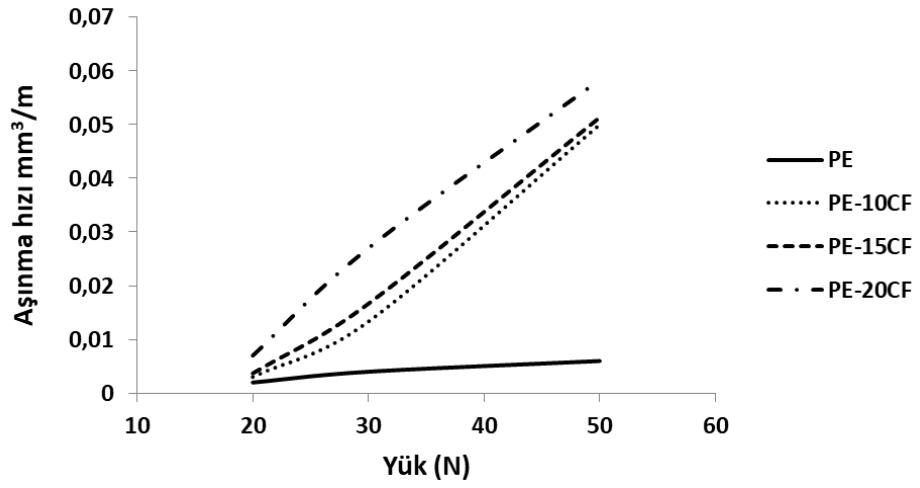
Kompozitlerin uygulanan farklı yükler altındaki (20 N, 30 N, 50 N) aşınma hızları Şekil 7.19 ve Şekil 7.20’de sunulmuştur. Test sonucunda iki bulgu ön plana çıkmıştır:

İlk bulgu, %5 karbon lif takviyesine kadar kompozitler, saf LLDPE'den daha iyi aşınma direncine sahip iken, %5'den daha yüksek takviye oranlarındaki kompozitler saf LLDPE'den daha düşük aşınma direnci göstermişlerdir. Basınçlı kalıplama ile üretilen karbon lif takviyeli kompozitlerin aşınma sonuçlarında da bahsedildiği üzere, bunun sebebi yüksek karbon lif takviye oranlarında karbon liflerin topaklanması sonucu arayüzey etkileşiminin zayıflamasıdır [22].



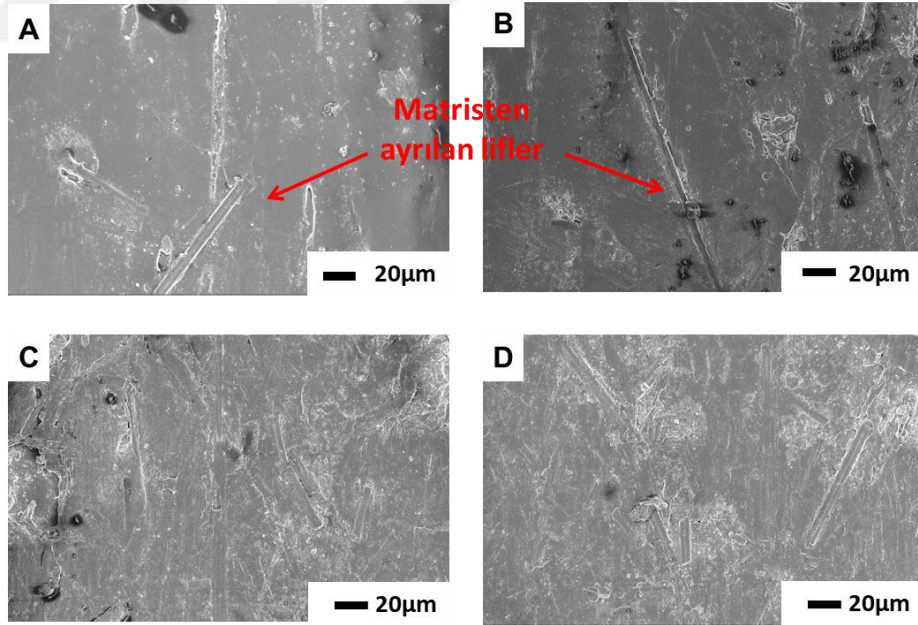
Şekil 7.19. %5 takviye oranına kadar PE/SCFs kompozitlerinin farklı yüklerdeki aşınma hızları.

İkinci bulgu ise, Şekil 7.20'de görüldüğü üzere, artan yük ile beraber kompozitlerin saf LLDPE'ye göre aşınma hızlarının çok daha fazla artmasıdır. Özellikle, 20 N'a kadar aşınma hızları birbirine yakın iken, bu yükten sonra aradaki aşınma hızı farkı bariz bir şekilde açılmıştır. Girish vd. [145] bu durumu geçiş olgusu "transition phenomenon" ile açıklamışlardır. Geçiş olgusuna göre, aşınma testinde malzemelerin belirli bir yükten sonra aşınma hızları ani olarak artabilir. Bu yük o malzeme için geçiş noktasıdır. Bahsedilen olgu, hem takviye edilmiş hem de takviye edilmemiş saf malzemeler için geçerlidir. Takviye durumuna göre geçiş yükü farklılık gösterebilmektedir.



Şekil 7.20. %5-20 takviye oranına sahip PE/SCFs kompozitlerinin farklı yüklerdeki aşınma hızları.

Şekil 7.21’de PE/SCFs kompozitlerinin aşınan yüzeylerinin SEM görüntüleri sunulmuştur. Karbon liflerin matristen koptuğu görülmektedir. Artan karbon lif içeriği ile beraber kopan lif parçacıklarının miktarının arttığı söylenebilmektedir.



Şekil 7.21. PE/SCFs kompozitlerinin aşınma sonrası SEM görüntüleri a) PE-5 SCFs, b) PE-10 SCFs, c) PE-15 SCFs, d) PE-20 SCFs.

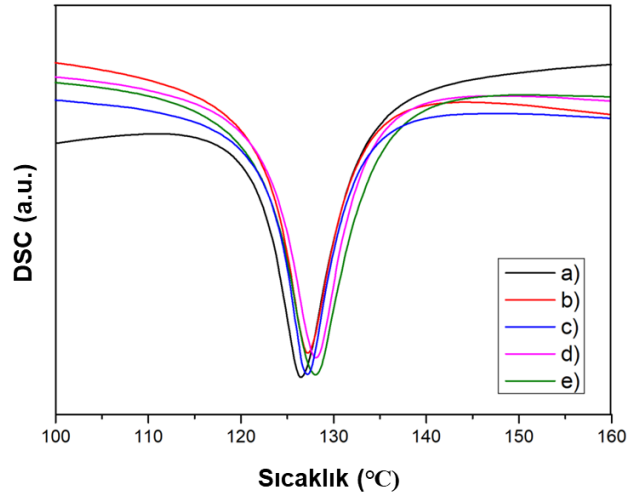
7.2.1.5. Değerlendirme

Saf LLDPE'ye göre, PE-20 SCFs numunesinin çekme ve eğme dayanımı sırasıyla yaklaşık olarak %160 ve %250 daha yüksektir. Ancak, kompozitlerin gevrek davranış göstermesi sonucunda, %20 SCFs takviyesi ile darbe sırasında absorbe edilen enerji $3,7 \pm 0,76$ J'den $0,6 \pm 0,18$ J'e düşmüştür. Bunun yanı sıra, SCFs takviyesinin kompozitlerin ergime noktasına kayda değer bir etkisi yok iken kristallik derecesini düşürdüğü tespit edilmiştir. Hem karbon lif-polietilen zayıf arayüzey oluşumu hem de karbon liflerin yüksek oranlarda topaklanması sebebi ile aşınma direnci %5 SCFs içeriğine kadar artarken bu orandan sonra ise düşüş göstermiştir.

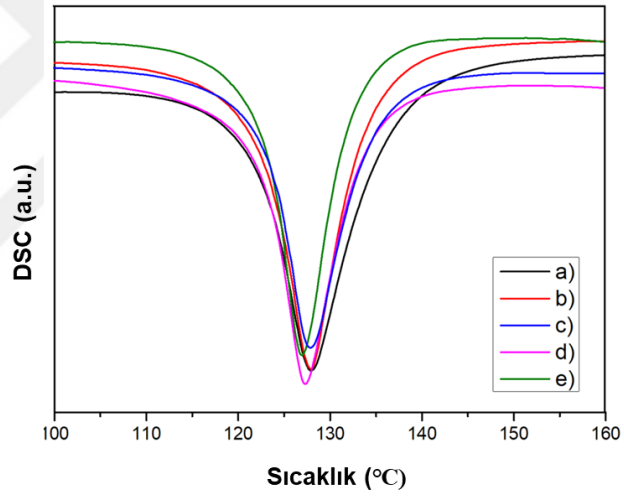
7.2.2. Maleik Anhidrit Aşıl原因 Kompozitlerin Analizi

7.2.2.1. Termal Özellikler

Saf PE ve %15 SCFs içeren PE matrisli kompozite farklı oranlarda maleik anhidrit aşıl原因masının numunelerin termal özelliklerine olan etkisi, ergime dereceleri ve kristalinite değerleri belirlenerek incelenmiştir. Şekil 7.22 ve Şekil 7.23'te numunelerin DSC-sıcaklık eğrileri verilmiştir. Maleik anhidrit (MA) aşıl原因masının saf PE'nin ergime derecesi üzerinde yaklaşık % 1 gibi düşük bir miktarda artışa neden olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak, LLDPE zincirleri üzerine tutunan MA'nın molüküler polariteyi ve makromoleküler etkileşimi artırması olarak düşünülmektedir [146]. PE/15CF kompozitinin ergime derecesi üzerinde ise MA aşıl原因masının kayda değer bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Literatürde, diğer polimer matrisli SCFs takviyeli kompozitler için yapılan maleik aşıl原因ma çalışmalarında da benzer sonuçlar görülmüştür [77].



Şekil 7.22. PE-MA numunelerinin DSC-sıcaklık eğrileri a) PE, b) PE-0,5MA, c) PE-1,5MA, d) PE-3MA, e) PE-5MA.



Şekil 7.23. PE/15CF-MA numunelerinin DSC-sıcaklık eğrileri a) PE/15CF, b) PE/15CF-0,5MA, c) PE/15CF-1,5MA, d) PE/15CF-3MA, e) PE/15CF-5MA.

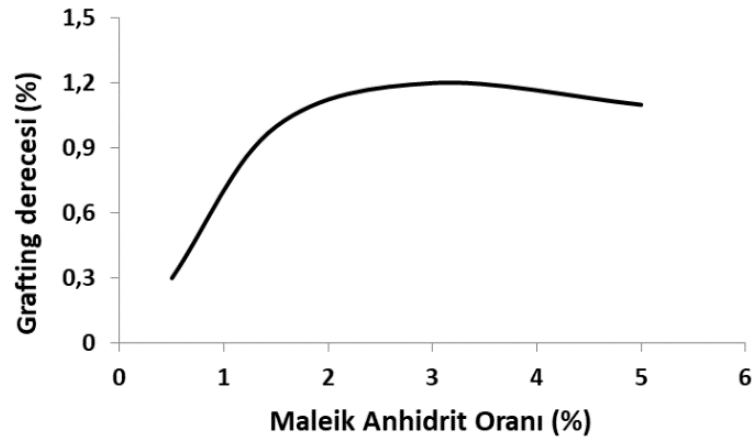
Çizelge 7.5'te görüldüğü üzere MA aşılması ile saf PE'de daha belirgin olmak üzere, numunelerin kristallik derecelerinde düşük bir oranda da olsa azalma söz konusudur. Bunun sebebi, MA ilavesinin PE zincirleri üzerinde tutunması, dallar oluşturması ile oryantasyonu olumsuz etkilemeleridir [147].

Çizelge 7.5. Maleik aşılannmış kompozitlerin termal özellikleri.

Numune	Ergime Derecesi (°C)	Kristallinite (%)
PE	126,5	73,2
PE-0,5MA	127,2	72,9
PE-1,5MA	127,2	73,0
PE-3MA	128,1	71,8
PE-5MA	128,2	70,0
PE/15CF	126,3	62,7
PE/15CF-0,5MA	128	62,5
PE/15CF-1,5MA	128	62,6
PE/15CF-3MA	127,4	62,0
PE/15CF-5MA	127	61,8

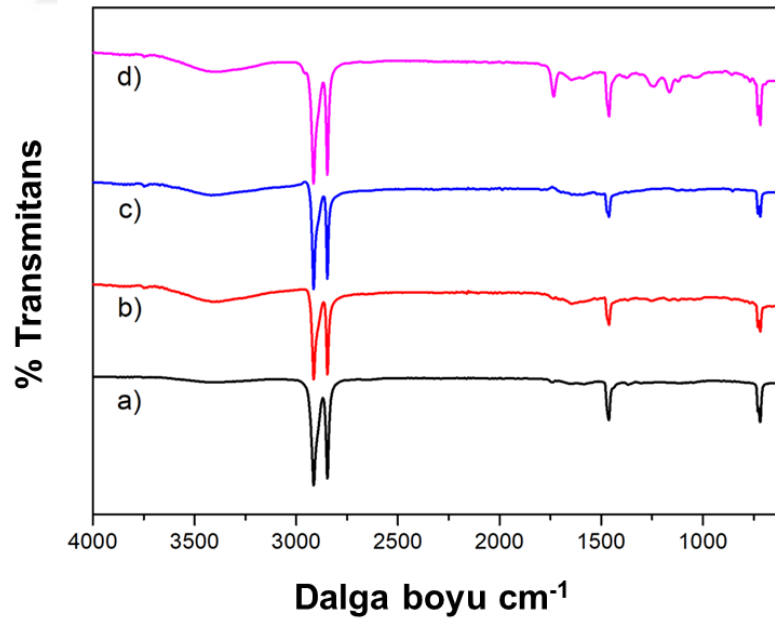
7.2.2.2. Kimyasal Özellikler

Şekil 7.24’de katılan maleik anhidrit oranıyla beraber aşılann maleik anhidrit oranının (grafting derecesi) değişimi gösterilmektedir. %1,5 maleik anhidrit ilavesine kadar grafting derecesinin hızla artış gösterdiği, %1,5-3 arası artışın çok düşük oranda da olsa devam ettiği, %3’ten sonra ise düşüşe geçtiği görülmektedir. Bunun sebebi, yüksek MA konsantrasyonunda MA’nın kendi homopolimerizasyonuna neden olmasıdır [148]. Ayrıca, MA’nın eriyik PE içerisinde çözünürlüğü kısıtlıdır. Belirli bir orandan sonra, çözölemeyen MA, ayrı bir faz oluşmaktadır [149]. Ganzeveld ve Janssen [150], yüksek vıda hızıyla yaptıkları çalışmada, dozajlanan maleik anhidrit oranıyla grafting derecesinin değişimini benzer bir eğilimde gözlemlemişlerdir. Çalışmalarında optimum oranı %6 olarak tespit etmişlerdir ve bu orandan sonra grafting derecesi düşüş göstermiştir.



Şekil 7.24. PE-MA numunelerinin artan maleik anhidrit oranıyla beraber grafting derecelerinin (%) değişimi.

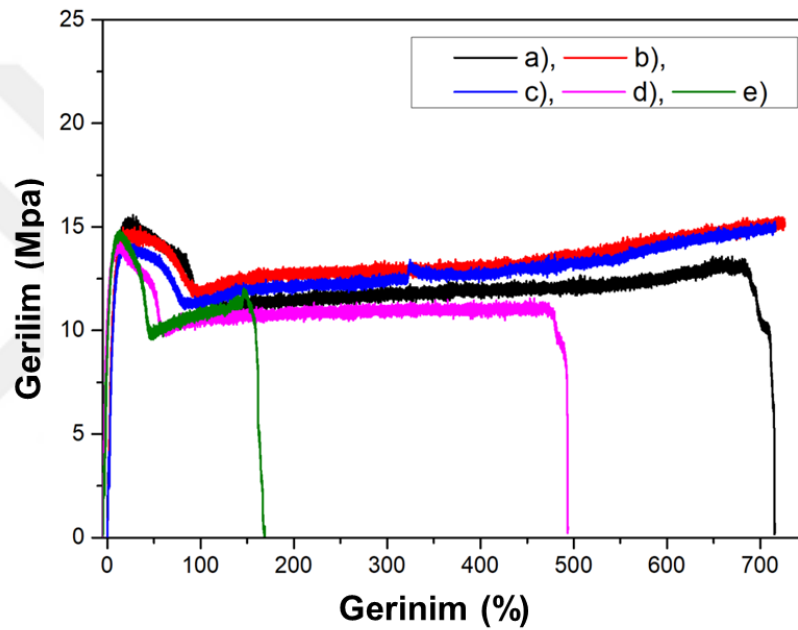
Şekil 7.25'te sunulan FTIR spektrumlarında, PE-3MA numunesi için belirgin olmak üzere, polietilenden farklı olarak aşılarmış numunelerde 1786 cm^{-1} (simetrik C=O) dalga boyunda yeni bir pik görülmektedir. Oluşan bu pik, MA gruplarının PE zincirleri üzerine aşılandığını doğrulamaktadır [151,152].



Şekil 7.25. PE/MA numunelerinin FTIR spektrumları a) PE, b) PE-0,5MA, c) PE-1,5MA, d) PE-3MA.

7.2.2.3. Mekanik Özellikler

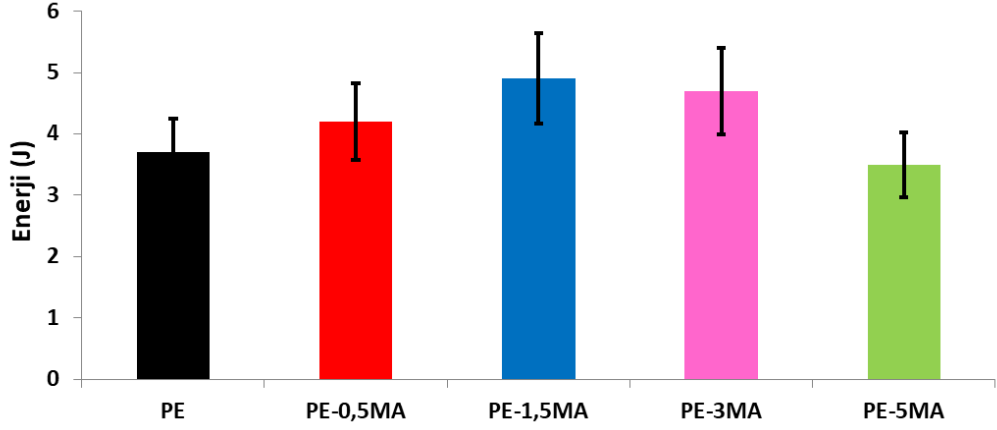
Farklı oranlarda maleik anhidrit aşılanmış saf PE'nin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 7.26'da gösterilmiştir. Saf PE'ye MA aşılanması ile çekme dayanımında düşüş görüldüğü tespit edilmiştir. Bu durumun, MA aşılmasının kristallinite üzerindeki olumsuz etkisinin sonucu olarak oluştuğu düşünülmektedir [147]. Literatürdeki benzer çalışmalarda da aşılama sonucu saf PE'nin çekme dayanımının olumsuz etkilendiği görülmüştür [153].



Şekil 7.26. Numunelerin gerilim-gerinim eğrileri a) PE, b) PE-0,5MA, c) PE-1,5MA, d) PE-3MA, e) PE-5MA.

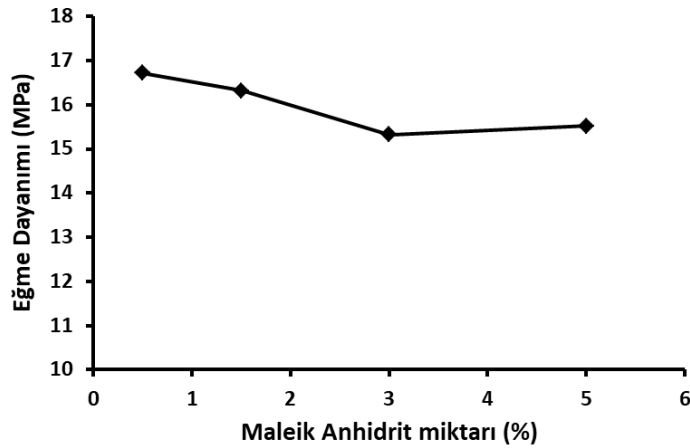
Ağırlıkça %1,5 MA ilavesine kadar aşılama ile % kopma uzamasının ise artış gösterdiği bu orandan sonra ise PE-3MA ve PE-5MA numunelerinin kopma uzamalarının saf PE'den daha düşük olduğu görülmektedir. Başlangıçtaki kopma uzamasındaki artışın sebebi olarak, çatlak ilerlemesini zorlaştıran laminer kristal yapı oluşumunun maleik anhidrit aşılama tarafından başlatılması olarak düşünülmektedir [147]. Nitekim Şekil 7.27'de gösterildiği üzere, %1,5'a kadar maleik aşılanmış numunelerin absorbladıkları enerji de artış göstermiştir. Bu orandan sonra ise, DCP'nin oluşturduğu çapraz bağlanmalar ile MA'nın kendi içinde

homopolimerizasyonu sonucu süneklilik azalmış ve kırılma enerjileri düşüş göstermiştir.



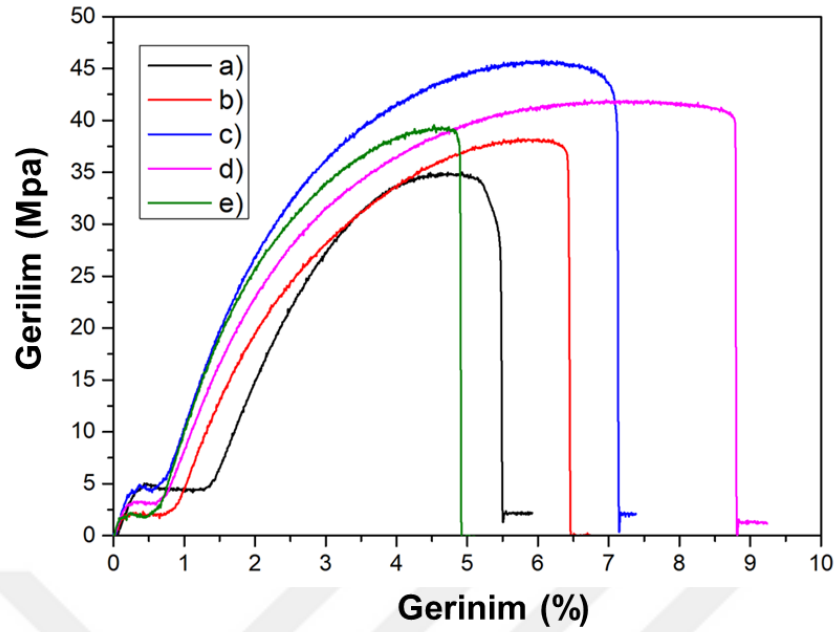
şekil 7.27. Saf PE'nin darbe sırasında absorbe ettiği enerjinin MA miktarına bağlı olarak değişimi.

PE/MA numunelerinin eğme dayanımları, beklendiği üzere çekme dayanımları ile benzer bir eğilim göstermiştir. şekil 7.28'de görüldüğü üzere MA aşılması arttıķa saf PE'nin eğme dayanımı olumsuz etkilenmiştir.



şekil 7.28. Saf PE'nin eğme dayanımının MA miktarına bağlı olarak değişimi.

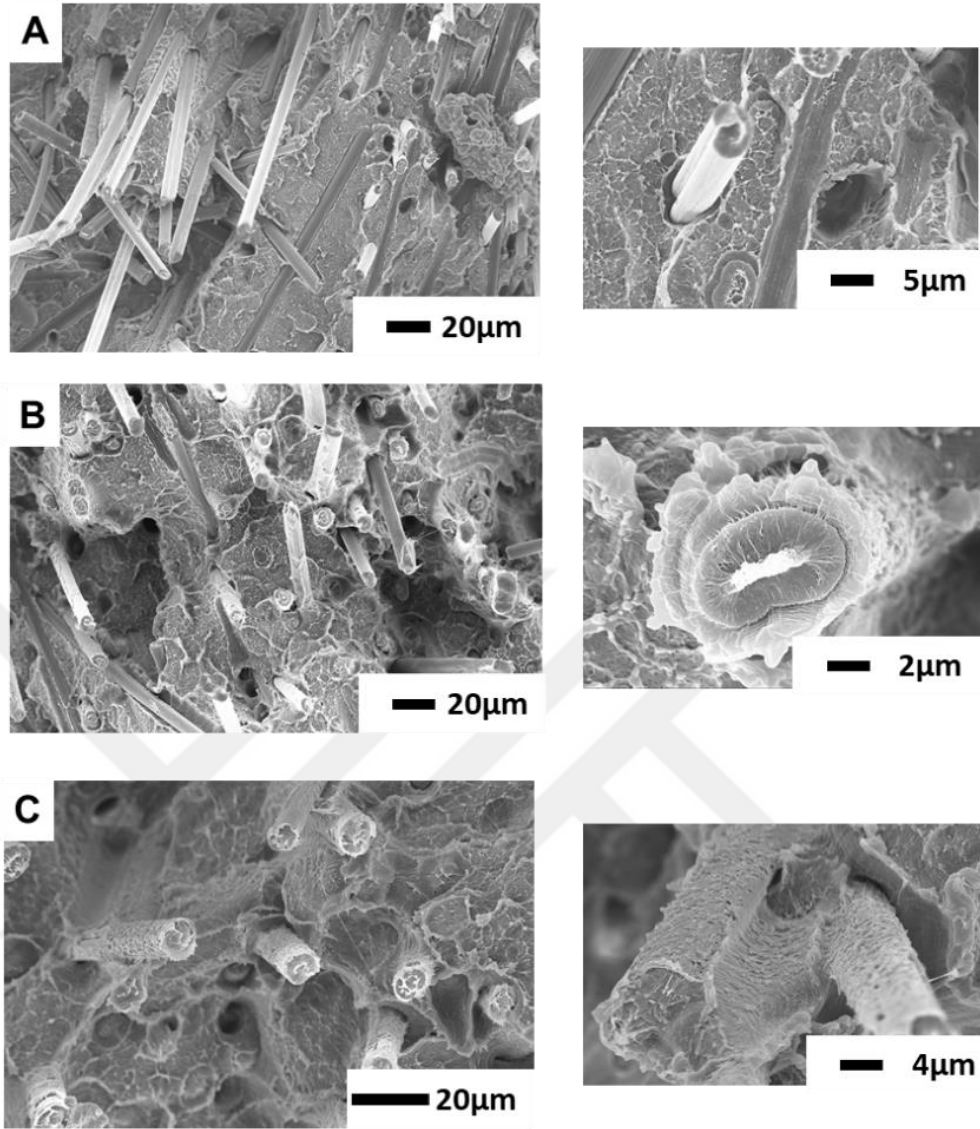
Farklı oranlarda maleik anhidrit aşılanmış PE/15SCFs kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri şekil 7.29'da gösterilmiştir.



Şekil 7.29. PE/15SCFs kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri a) PE/15CF, b) PE/15CF-0,5MA, c) PE/15CF-1,5MA, d) PE/15CF-3MA, e) PE/15CF-5MA.

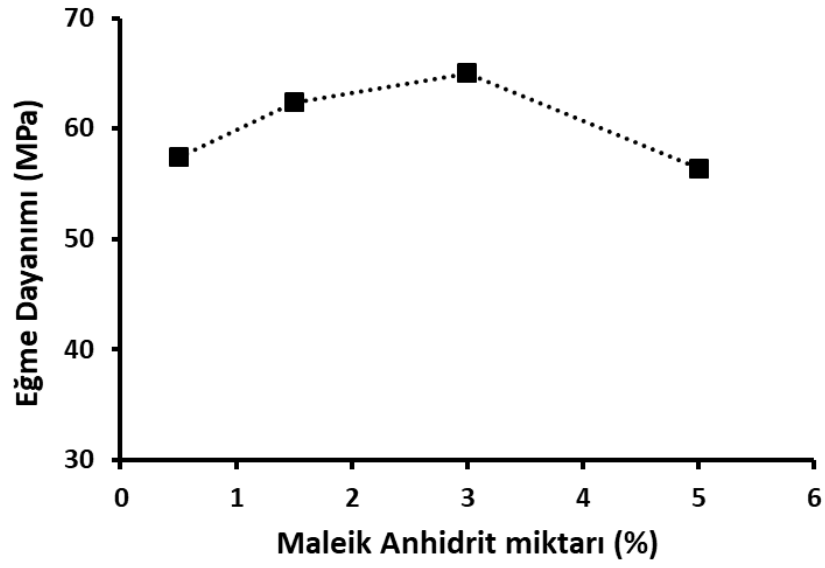
PE/15SCFs kompozitlerinin çekme dayanımı %1,5 MA ilavesine kadar artış göstermiştir. Bu artış, PE-SCFs arasındaki arayüzey etkileşiminin artması sonucu gerçekleşmiştir [154]. Şekil 7.30'da gösterilen PE/15SCFs kompozitlerinin kırık yüzeyleri incelendiğinde, MA aşılması ile arayüzey etkileşiminin arttığı görülmektedir.

Kompozit içerisine %1,5'ten daha fazla MA ilavesi ile çekme dayanımında azalmalar görülmektedir. Dolayısıyla %1,5 MA ilavesinin optimum durum olduğu söylenebilmektedir. Benzer bir şekilde, Hamid vd. PA6/HDPE karışımına MA ilavesinin etkilerini inceledikleri çalışmada, %2 MA oranının en iyi durum olduğunu, bu orandan sonra çekme dayanımının olumsuz etkilendiğini raporlamışlardır [155]. Düşüşün sebebi olarak, gereğinden fazla MA takviyesinin dayanımı zayıflatan yapılar oluşturması ile açıklamışlardır.

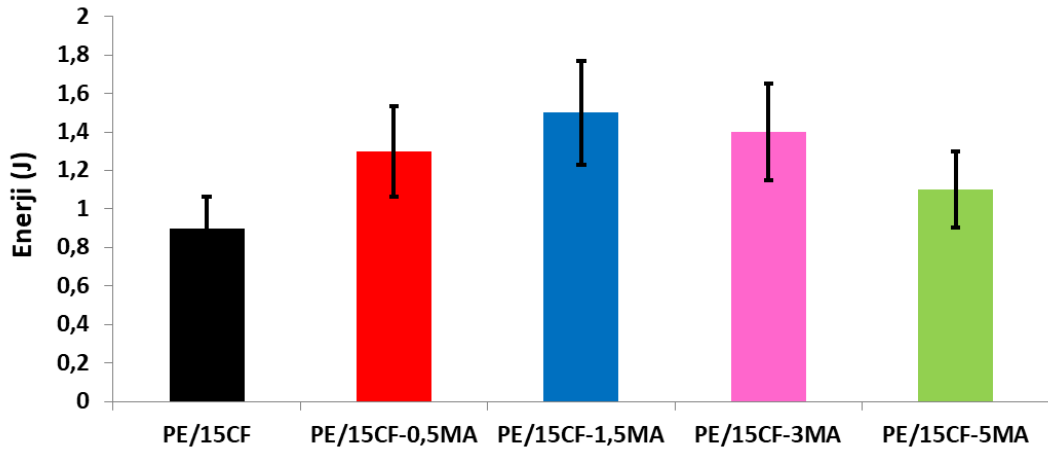


Şekil 7.30. PE/15SCFs kompozitlerinin darbe testi sonrası kırık yüzey görüntüleri a) PE/15CF, b) PE/15CF-0,5MA, c) PE/15CF-1,5MA.

Şekil 7.31’de görüldüğü üzere eğme dayanımları da yüksek MA oranlarında düşüş eğilimi göstermişlerdir. MA ilavesi ile özellikle kırılma enerjisi değerlerinde ciddi bir artış görülmüştür. PE/15CF numunesine göre PE/15CF-1,5MA numunesinin darbe dayanımı yaklaşık olarak % 66 artış göstermiştir.



Şekil 7.31. PE/15CF kompozitlerinin eğme dayanımlarının MA miktarına bağlı olarak değişimi.



Şekil 7.32. PE/15CF kompozitlerinin darbe sırasında absorbe ettikleri enerjinin MA miktarına bağlı olarak değişimi.

MA ilavesi ile PE-SCFs arayüzeyi geliştirilerek, Çizelge 7.6’da sunulduğu üzere kompozitlerin çekme, eğme ve darbe dayanımları geliştirilmiştir.

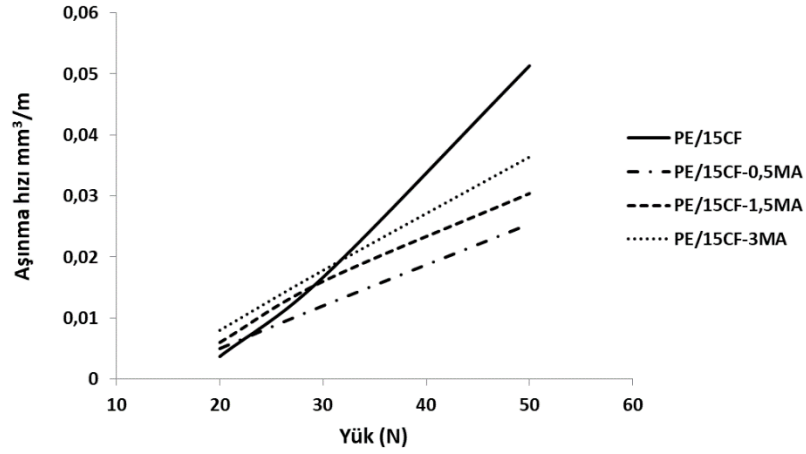
Çizelge 7.6. PE-MA ve PE/15CF-MA kompozitlerinin mekanik özellikleri.

Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Eğme Dayanımı (MPa)	Kırılma Enerjisi (J)
PE	15,57±1,7	714±163	16,93±2,2	3,7±0,6
PE-0,5MA	15,37±1,8	-	16,72±3,2	4,2±1,3
PE-1,5MA	15,08±1,4	-	16,32±2,4	4,9±1,1
PE-3MA	14,29±1,8	494±108	15,32±1,9	4,7±1,4
PE-5MA	14,69±1,6	170±120	15,52±2,6	3,5±1,4
PE/15CF	34,98±4,2	5,38±2,2	55,33±6,3	0,9±0,4
PE/15CF-0,5MA	38,15±4,4	6,60±1,5	57,38±8,8	1,3±0,6
PE/15CF-1,5MA	45,68±4,9	7,13±1,2	62,35±7,9	1,5±0,6
PE/15CF-3MA	42,30±5,2	8,81±1,2	64,98±8,3	1,4±0,7
PE/15CF-5MA	39,60±7,9	4,91±2,3	56,41±10,3	1,1±0,6

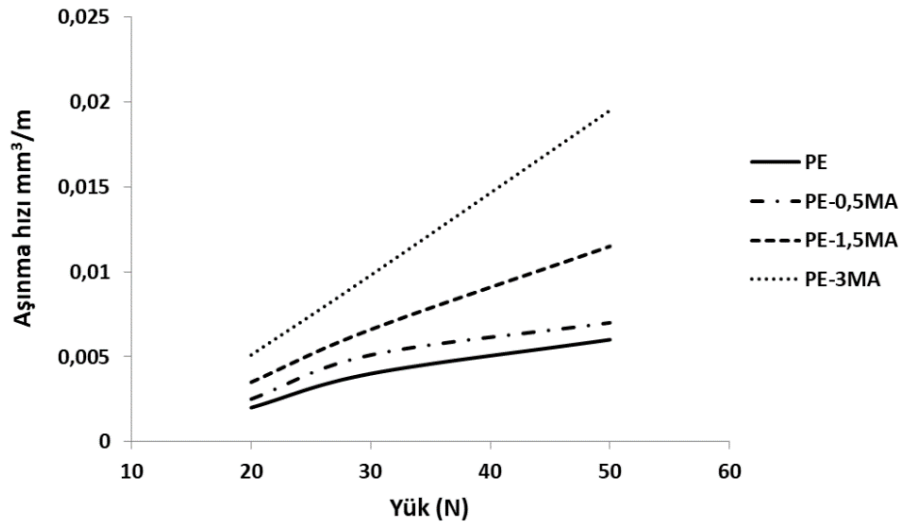
7.2.2.4. Tribolojik Özellikler

Şekil 7.33’de PE/15SCFs-MA kompozitlerinin farklı yükler altındaki aşınma hızları sunulmuştur. Maleik aşılama ile geliştirilen arayüzey sayesinde aşınma hızının artan yük karşısında daha dengeli olarak arttığı söylenebilmektedir. Ayrıca, maleik aşılama tüm kompozitler PE/15CF numunesine göre daha iyi aşınma direnci göstermiştir. Literatürde yapılan önceki çalışmalarda da raporlandığı üzere arayüzey etkileşiminin geliştirilmesi kompozitlerin aşınma dirençlerini de arttırmaktadır [156,157].

PE-MA kompozitlerinde MA ilavesi ile aşınma hızının arttığı görülmüştür. Saf PE’ye MA aşılama ile dayanımda düşüş görülürken, sünekliliğin arttığı yukarıda belirtilmiştir. Archard kanununa göre yumuşak malzemeler daha çok aşınmaktadır [158]. Dolayısıyla saf PE için MA aşılama aşınma direncini olumsuz etkilemiştir.



Şekil 7.33 PE/15SCFs-MA kompozitlerinin farklı yükler altındaki aşınma hızları.



Şekil 7.34. PE-MA kompozitlerinin farklı yükler altındaki aşınma hızları.

7.2.2.5. Değerlendirme

Saf PE'nin çekme dayanımı %15 SCFs takviyesi ile $15,57 \pm 1,7$ MPa'dan $34,98 \pm 4,2$ MPa'a çıkarken, PE/15CF kompozitine %1,5 MA ilavesi ile de dayanım $34,98 \pm 4,2$ MPa'dan $45,68 \pm 4,9$ MPa' çıkmıştır. Yine geliştirilen matris-takviye arayüzeyi sayesinde eğme dayanımı, kırılma enerjisi ve aşınma direnci sırasıyla yaklaşık %17, %66, %200 iyileştirilmiştir.

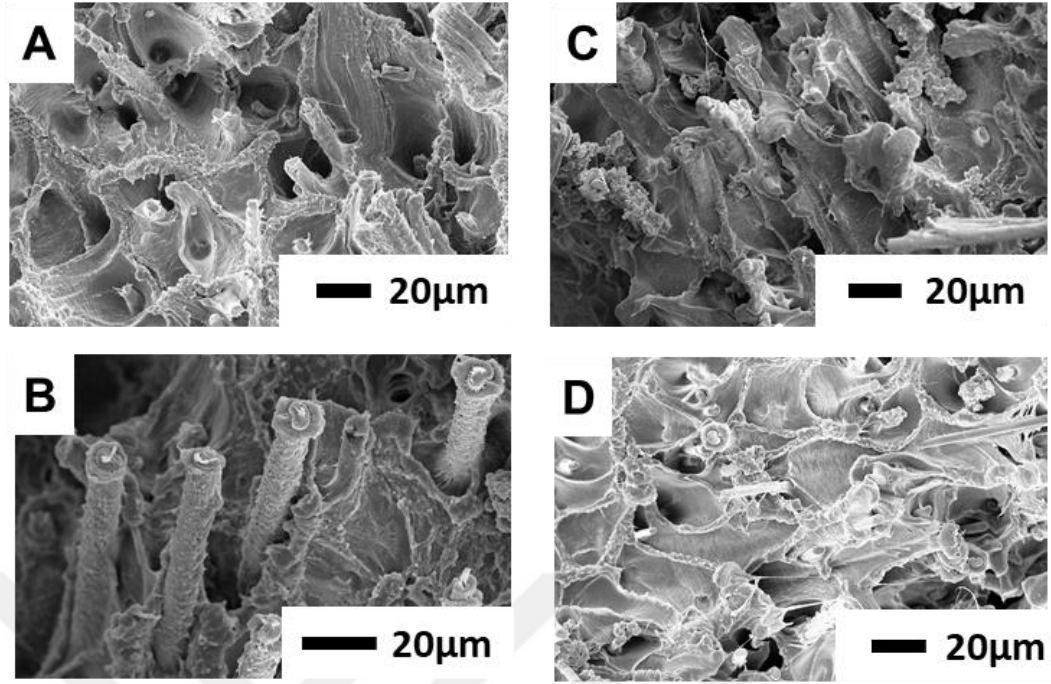
7.2.3. Maleik Aşılama Prosesinin Ticari Ürün ile Karşılaştırılması

Ticari maleik aşılama ürünü (Fusabond, Dupont) ile üretilen kompozitlerin, tez kapsamında yapılan maleik aşılama ile üretilen kompozitlerle mekanik özelliklerinin karşılaştırılması Çizelge 7.7’de yapılmıştır. Öncelikle ticari ürün dozajı %1,5’den %3’e çıktığında, mekanik özelliklerde düşüş olması sebebiyle kullanımı %3 ile sınırlandırılmış, daha yüksek oranlarda ekleme yapılmamıştır.

Çizelge 7.7. Mekanik özelliklerin karşılaştırılması.

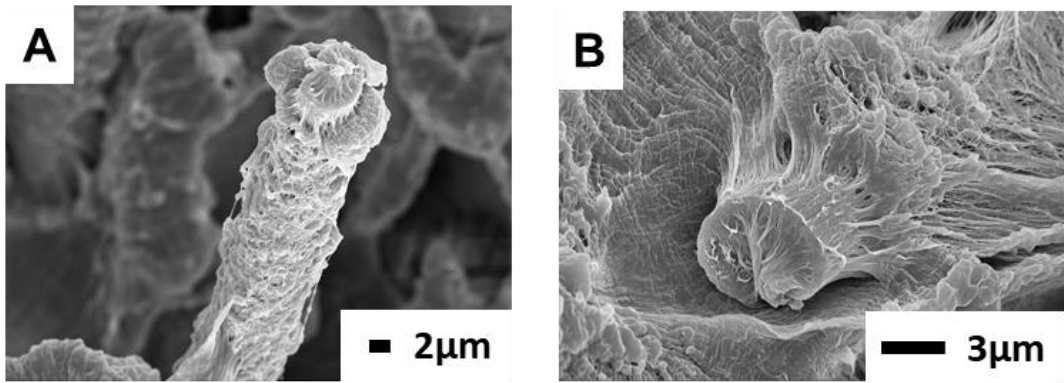
Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Eğme Dayanımı (MPa)	Kırılma Enerjisi(J)
PE/10CF	33,26±5,1	58±12,6	37,14±5,4	1,4±0,2
PE/10CF-0,5 MA	43,24±6,6	54±11,8	41,08±5,8	1,6±0,2
PE/10CF-1,5 MA	37,77±5,8	66±13,3	38,95±6,1	1,7±0,3
PE/10CF-3 MA	33,31±5,1	80±16,8	34,03±5,1	2,2±0,4
PE/10CF-1,5 PEGMA (Ticari)	43,07±6,6	36±8,2	38,13±5,4	1,3±0,2
PE/10CF- 3 PEGMA (Ticari)	41,73±6,4	33±7,6	35,67±5,1	1,5±0,4

Şekil 7.35’te sunulan SEM görüntülerinde görüldüğü üzere hem ticari ürün kullanılan kompozitlerde hem de tez kapsamında aşılama kompozitlerde matris-takviye arası arayüzey etkileşiminin geliştiği görülmektedir. Ancak, ticari ürünlerde maleik aşılamanın homojen dağılmadığı söylenebilmektedir. Aynı SEM görüntüsü üzerinde hem iyi bir arayüzey etkileşimine örnek var iken hem de zayıf arayüzey etkileşimi görülmektedir. Dolayısıyla ticari ürünlerin mekanik özellikleri kıyasla daha düşüktür. Özellikle, çekme dayanımı birbirine yakın PE/10CF-0,5 MA (tez) ve PE/10CF-1,5 PEGMA (ticari) numunelerinin kırılma enerji arasında yaklaşık %23 fark bulunmaktadır.

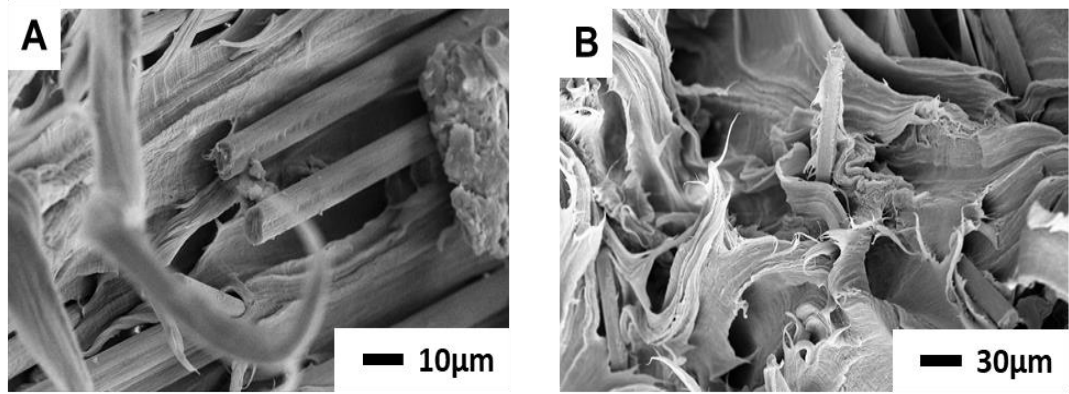


Şekil 7.35. Darbe testi sonrası numunelerin yüzey görüntüleri a) PE/10CF-1,5 MA, b) PE/10CF-3 MA, c) PE/10CF-1,5 PEGMA, d) PE/10CF-3 PEGMA.

Şekil 7.36’da geliştirilen arayüzey etkileşimi SCFs yüzeyine PE’nin tutunduğu ve uygulanan yüke rağmen SCFs lerin matristen ayrılmadığı görülmektedir. Yine çekme testi sonrasında incelenen kırık yüzeylerde de SCFs üzerine tutunan PE görülmektedir (Şekil 7.37).

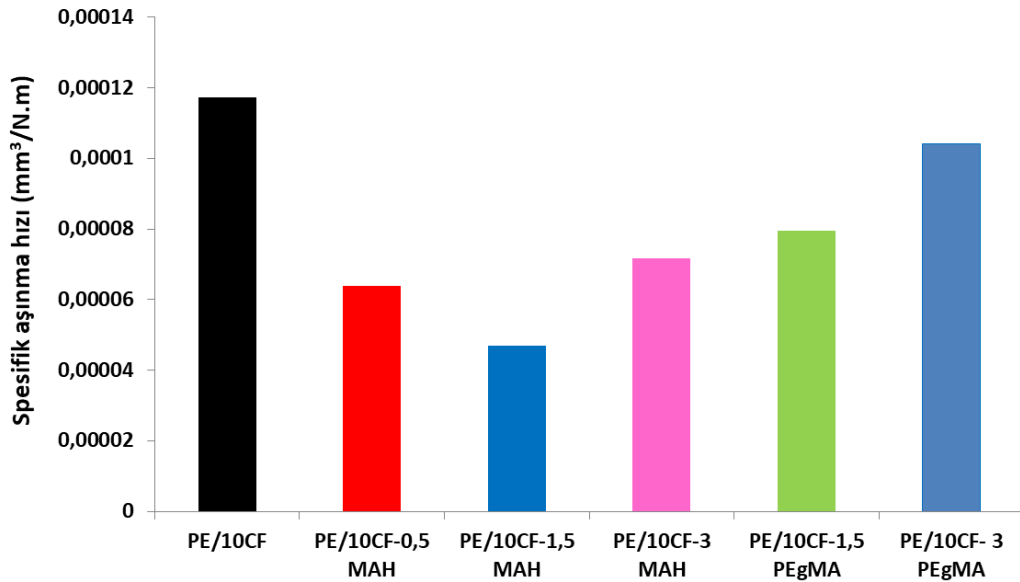


Şekil 7.36. PE/10CF-1,5 MA numunesi için a) SCFs yüzeyine PE tutunması, b) SCFs’nin yük sonrası matristen kopmaması.



Şekil 7.37. Çekme testi sonrası numunelerin yüzey görüntüleri a) PE/10CF, b) PE/10CF-1,5 MA.

Mekanik özelliklerin yanı sıra aşınma özellikleri açısından da tez kapsamında aşıl原因 kompozitler, ticari ürünlere nazaran daha iyi aşınma göstermişlerdir. PE/10CF-1,5 MA numunesi en iyi aşınma direncine sahip iken, PE/10CF- 3 PEgMA numunesine göre spesifik aşınma hızı yaklaşık olarak %40 daha düşüktür (Şekil 7.38).

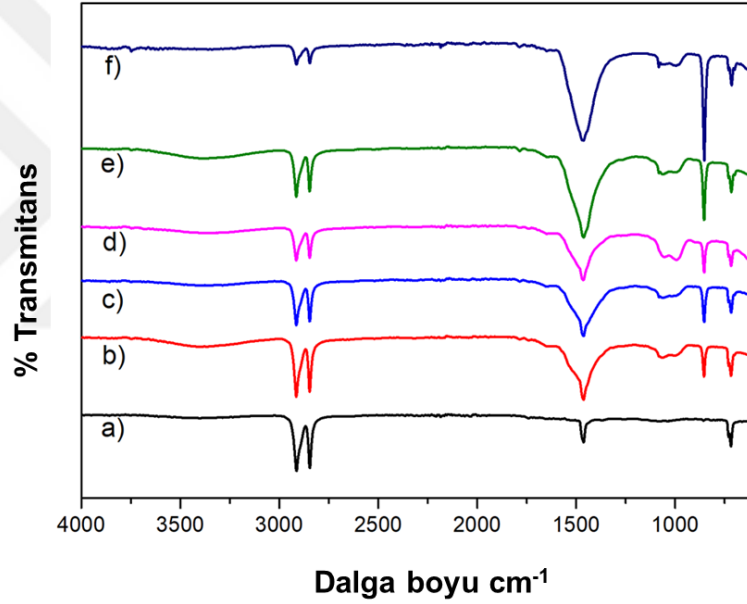


Şekil 7.38. Kompozitlerin spesifik aşınma hızları.

7.2.4. Çapraz Bağlı Kompozitlerin Analizi

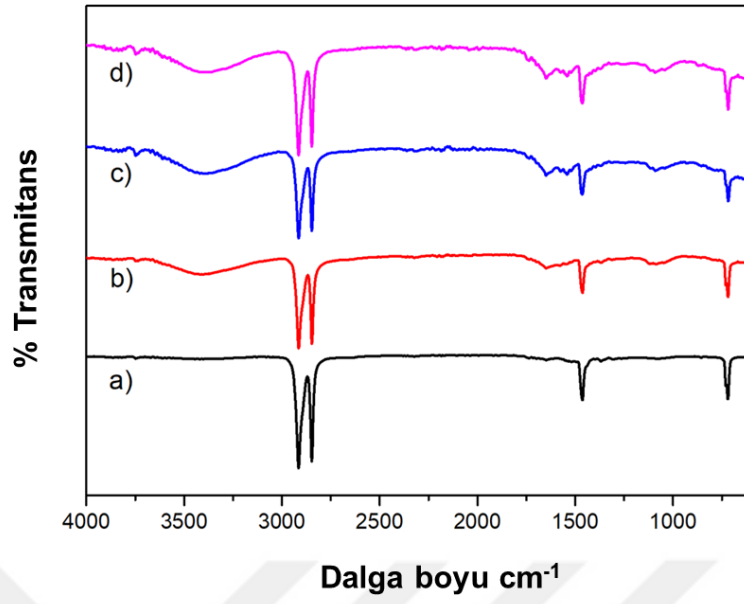
7.2.4.1. Kimyasal Özellikler

Şekil 7.39’de 12 saat boyunca 100 °C sıcaklıkta çapraz bağlanan numunelerin FTIR spektrumları gösterilmiştir. 799 cm^{-1} ve 1092 cm^{-1} dalga boyu civarında yeni oluşan pikler Si—O—C₂H₅ bağının oluşumunu göstermekte, dolayısıyla çapraz bağlanmanın gerçekleştiğini doğrulamaktadır [32,159]. Özellikle, 799 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pikin şiddetinin çapraz bağ ajanı (VTMS) miktarı arttıkça belirginleştiği görülmektedir.



Şekil 7.39. Çapraz bağlı numunelerin FTIR spektrumları a) PE, b) PE-0,5 VTMS, c) PE-1,5 VTMS, d) PE-3 VTMS, e) PE-5 VTMS, f) PE-7,5 VTMS.

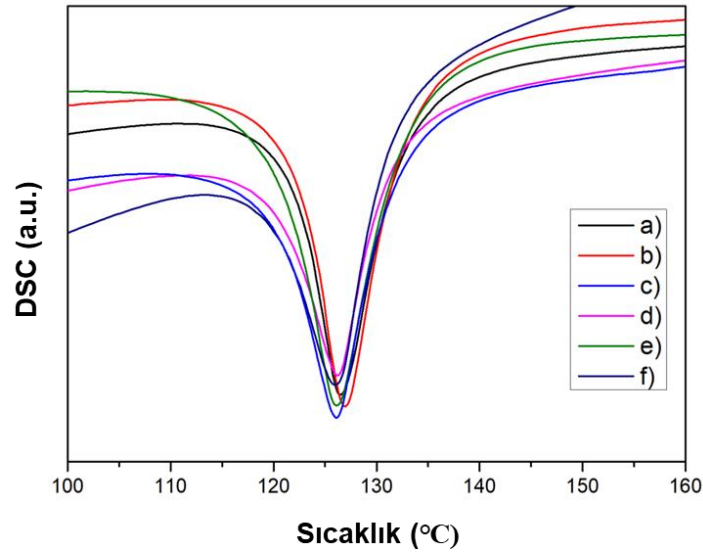
Literatürde su sıcaklığının artmasıyla çapraz bağ etkinliğinin arttığı görülmüştür, ancak bu etki 100 °C sıcaklığa kadar incelenmiştir [25]. Daha yüksek sıcaklıklardaki etkiyi incelemek amacıyla, %3 VTMS çapraz bağ ajanı içeren numuneler otoklav içerisinde 24 saat sürede farklı sıcaklıklarda çapraz bağlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Şekil 7.40’da FTIR spektrumları incelendiğinde 100 °C üzerinde sıcaklığın artmasının çapraz bağlama etkinliği üzerinde dikkat çekici bir etkisi görülmemiştir.



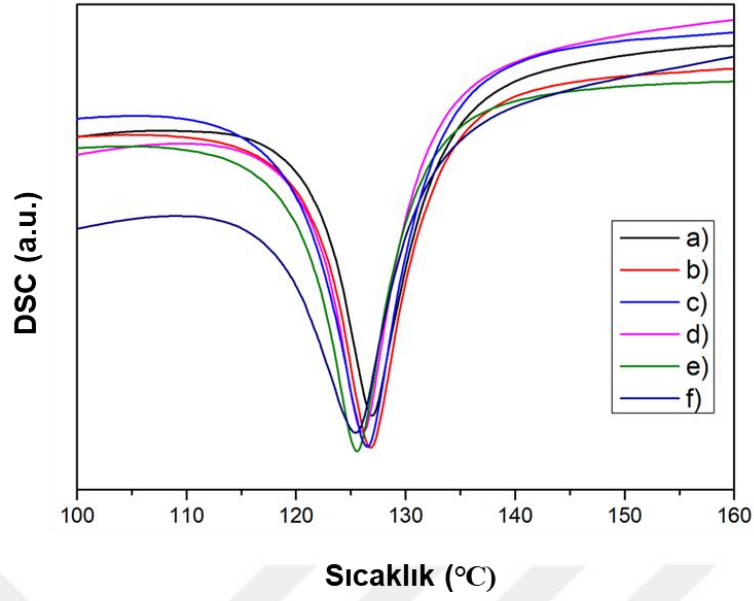
Şekil 7.40. Farklı sıcaklıklarda çapraz bağlanan numunelerin FTIR spektrumları a) Saf PE b) 100 °C çapraz bağlı, c) 120 °C çapraz bağlı, d) 150 °C çapraz bağlı.

7.2.4.2. Termal Özellikler

Çapraz bağlama işleminin kompozitlerin ergime noktaları üzerindeki etkisi Şekil 7.41ve Şekil 7.42 sunulmuştur.



Şekil 7.41 Numunelerin DSC-Sıcaklık eğrileri a) PE, b) PE-0,5 VTMS, c) PE-1,5 VTMS, d) PE-3 VTMS, e) PE-5 VTMS, f) PE-7,5 VTMS.



Şekil 7.42. Numunelerin DSC-Sıcaklık eğrileri a) PE/2,5CF, b) PE/2,5CF-0,5 VTMS, c) PE/2,5CF-1,5 VTMS, d) PE/2,5CF-3 VTMS, e) PE/2,5CF-5 VTMS, f) PE/2,5CF-7,5 VTMS.

Çizelge 7.8. Çapraz bağlı numunelerin termal özellikleri.

Numune	Ergime Derecesi (°C)	Kristalinite (%)
PE	126,5	73,2
PE-0,5 VTMS	126,9	73,5
PE-1,5 VTMS	126,2	73,1
PE-3 VTMS	126,1	73,6
PE-5 VTMS	126,1	73,7
PE-7,5 VTMS	125,9	72,8
PE/2,5CF	126,9	71,7
PE/2,5CF-0,5 VTMS	126,9	71,8
PE/2,5CF-1,5 VTMS	126,5	70,6
PE/2,5CF-3 VTMS	126	70,8
PE/2,5CF-5 VTMS	125,5	71,3
PE/2,5CF-7,5 VTMS	125,3	70,9

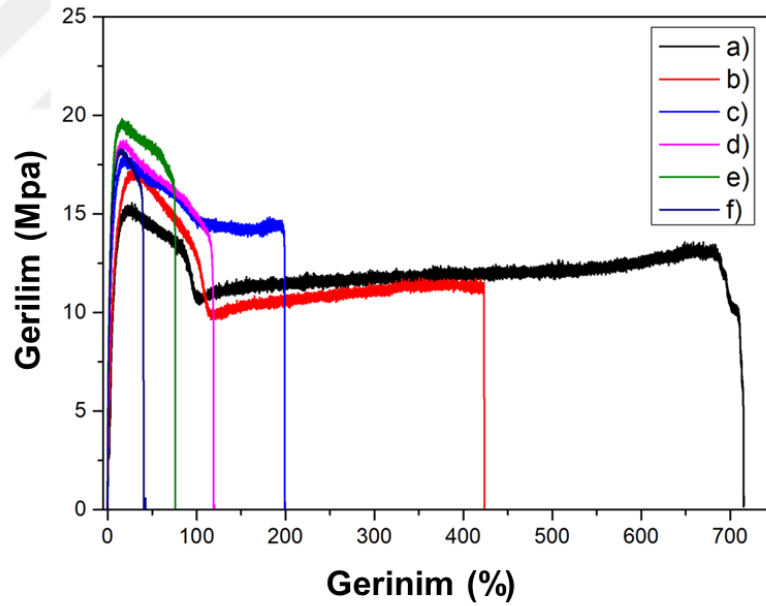
Sılan çapraz bağlama işlemi katılaşma gerçekleştikten sonra gerçekleşen bir reaksiyon olduğu için, ergime derecesini çok az bir miktar düşürse de genel olarak

termal özellikler üzerinde kayda değer bir etkisi görülmemektedir (Çizelge 7.8) [159].

Ayrıca, çapraz bağlama işleminin kristal faz yerine amorf fazda gerçekleşmesi beklenmektedir. Çünkü bu fazda su moleküllerinin geçişini daha kolay gerçekleştirmektedir [160].

7.2.4.3. Mekanik Özellikler

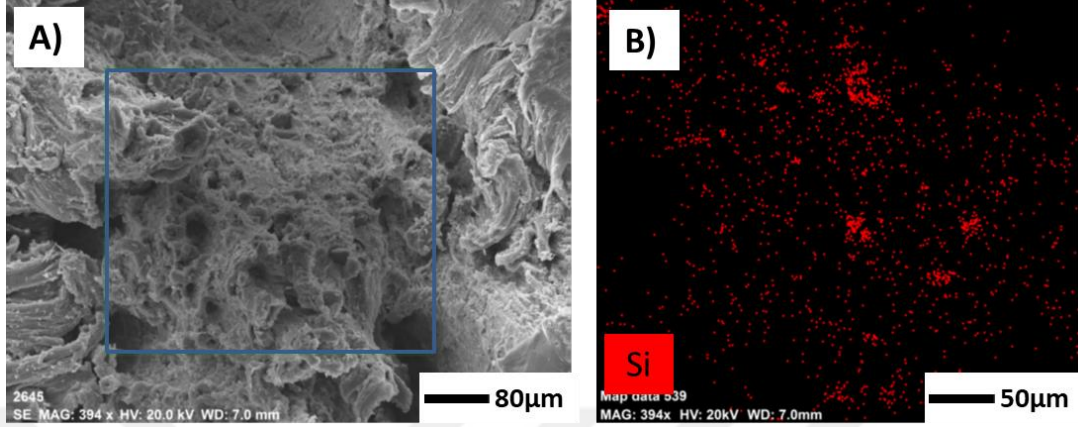
Farklı oranlarda VTMS içeren çapraz bağlı PE numunelerin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 7.43'te sunulmuştur. Çapraz bağlanma oranı arttıkça polietilenin çekme dayanımının artması beklenmektedir [161]. Grafikte görüldüğü üzere %5 VTMS takviyesine kadar çekme dayanımı VTMS miktarıyla beraber artış göstermiştir. Ancak, oran %5'ten 7,5'e çıkarıldığında çekme dayanımında düşüş görülmüştür.



Şekil 7.43. Farklı oranlarda VTMS içeren çapraz bağlı numunelerin gerilim-gerinim eğrileri.

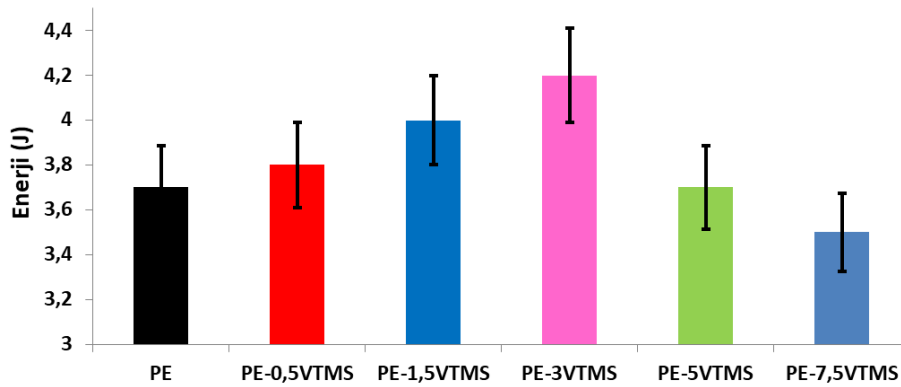
Bunun sebebi olarak, artan VTMS oranıyla beraber DCP miktarının da artması, yani numune içerisinde belirli bölgelerde yoğun çapraz bağlanmaların oluşması veya

VTMS'nin Şekil 7.44'te gösterildiği üzere kısmi topaklanmaya başlaması olarak düşünülmektedir.



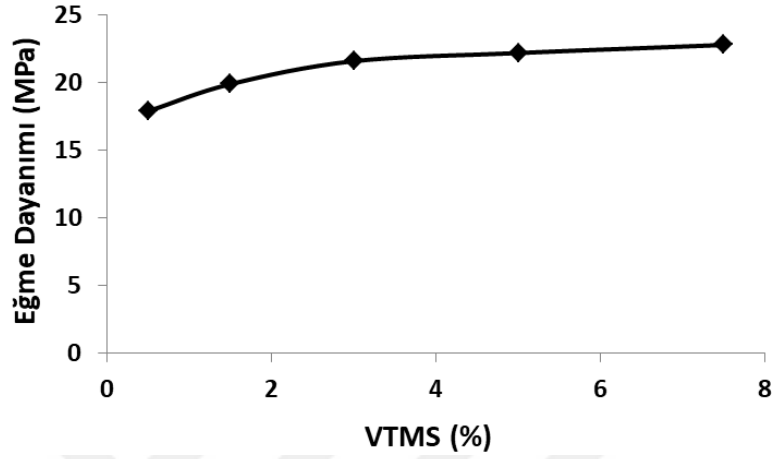
Şekil 7.44. %7,5 VTMS içeren numunenin a) çekme testi sonrası kırık yüzey görüntüsü, b) Si elementi haritalaması.

Kuan vd. çapraz bağlanma oranının artışıyla LLDPE'nin darbe dayanımında yaklaşık %15'lik bir artış gözlemlemişlerdir [162]. Bu çalışmada da, %3 VTMS içeriğine kadar darbe dayanımı artış göstermiş, PE-3VTMS numunesi kırılma esnasında saf PE'ye göre yaklaşık %14 daha fazla enerji absorbe etmiştir. Ancak, artan VTMS oranına bağlı olarak artış gösteren çapraz bağlanma oranı gevrekliği arttırmış ve darbe dayanımı azalmıştır.

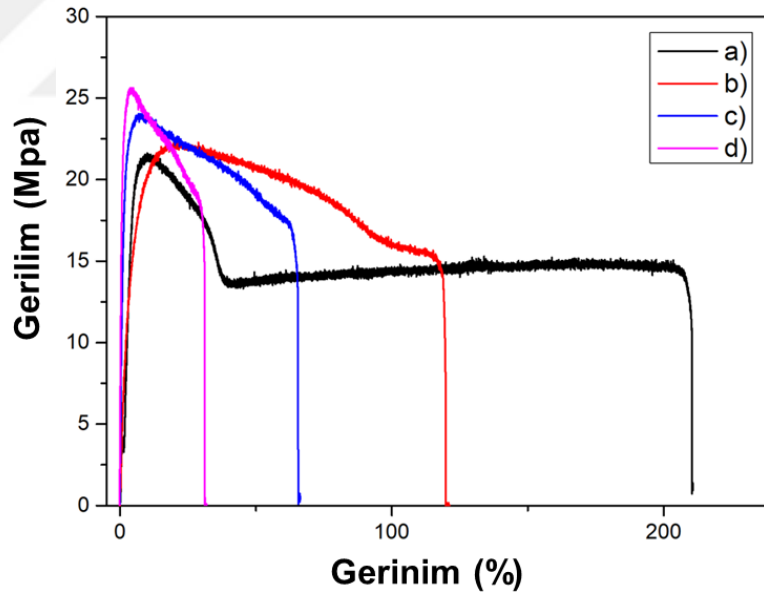


Şekil 7.45. Çapraz bağlı numunelerin kırılma enerjileri.

Şekil 7.46'da gösterildiği üzere çapraz bağlanma ile numunelerin eğme dayanımı artış göstermektedir. %3'e kadar artış daha belirgin iken, bu orandan sonra artış hızı yavaşlamıştır.



Şekil 7.46. Çapraz bağlı numunelerin eğme dayanımları.



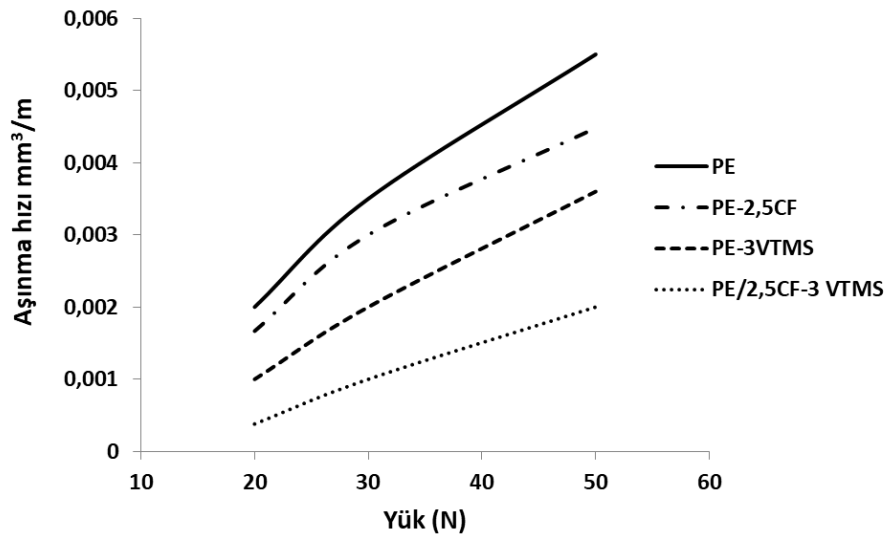
Şekil 7.47. Numunelerin gerilim-gerinim eğrileri a) PE, b) PE/2,5CF-1,5VTMS, c) PE/2,5CF-3VTMS, d) PE/2,5CF-5VTMS.

Çapraz bağ ajanı beraber yüksek oranlarda SCFs takviyesi viskozitenin artmasına dolayısıyla da plastik enjeksiyon sisteminde ürün çıkışının zorlanmasına neden olduğu için çapraz bağ ajanı ile beraber %2,5 SCFs takviyesi gerçekleştirilmiştir.

SCFs miktarının düşük tutulması nedeniyle çekme dayanımında maleik aşılama kıyasla ufak bir artış söz konusu olmuştur (Şekil 7.47).

7.2.4.4. Tribolojik Özellikler

Şekil 7.48’de çapraz bağlı numunelerin farklı yükler altındaki aşınma hızları gösterilmiştir. Karbon lif takviyesi (PE-2,5CF kodlu numune) ve çapraz bağlama işleminin (PE-3VTMS kodlu numune) ayrı ayrı olarak PE’nin aşınma direncini arttırdığı görülmektedir. Nitekim yapılan benzer çalışmalarda, karbon bazlı takviyelerin ve çapraz bağlama işleminin aşınma direnci üzerinde olumlu etkisi raporlanmıştır [163–165]. Bu tez çalışmasında literatür çalışmalarından farklı olarak hem çapraz bağlama işlemi hem de karbon lif takviyesi aynı anda uygulanmıştır. Sonuç olarak iki farklı prosesin uygulandığı numunenin (PE-3VTMS-2,5CF) en iyi aşınma direncini gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 7.48. Çapraz bağlı numunelerin farklı yükler altındaki aşınma direnci.

Çizelge 7.9’da tez çalışmasında üretilen numunenin aşınma özelliklerinin ticari olarak kullanılan UHMWPE ile yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Saf LLDPE’nin aşınma direnci oldukça iyileştirilmesine karşın UHMWPE’ye kıyasla aşınma hızı daha yüksektir.

Çizelge 7.9. Tez çalışmasında üretilen numunenin aşınma özelliklerinin ticari olarak kullanılan UHMWPE ile yapılan çalışmalarla karşılaştırılması.

Malzeme	Proses	Spesifik Aşınma Hızı ($10^6 \text{mm}^3/\text{Nm}$)	Çalışma
GUR 4150	Radyasyonla çapraz bağlama	8,6	[166]
GUR 1020	Radyasyonla çapraz bağlama	10	[167]
GUR 1050	Radyasyonla çapraz bağlama	3,9	[168]
GUR 1020	Radyasyonla çapraz bağlama	6,8	[169]
PE/3VTMS-2,5 CF	Silan çapraz bağlama+SCFs takviye	18	-
LLDPE	-	88	-

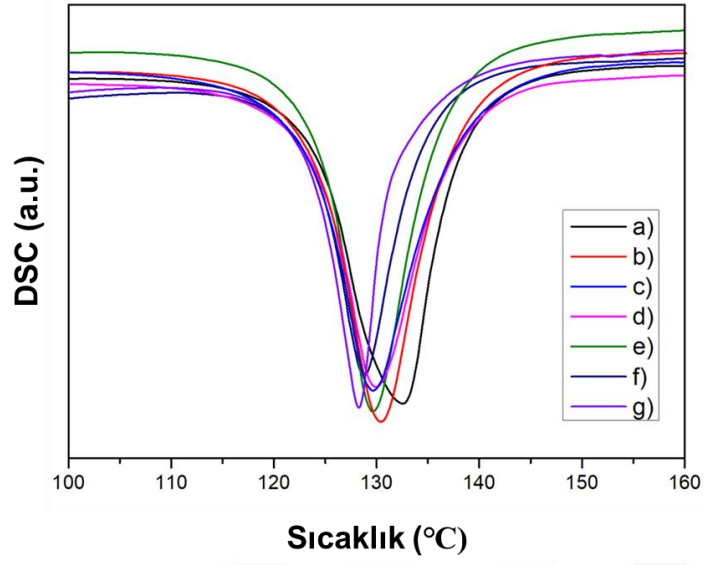
7.2.4.5. Değerlendirme

Çapraz bağlama işleminin termal özellikler üzerinde kayda değer etkisi olmadığı görülmüştür. Çapraz bağlama ile saf PE'nin çekme dayanımı, eğme dayanımı, darbe direnci sırasıyla yaklaşık %25, %34, %14 geliştirilmiştir. Ancak, beklendiği üzere çapraz bağlama işlemi en belirgin etkisini aşınma direnci üzerinde göstermiştir. SCFs takviyesi ve çapraz bağlama işlemi ile aşınma hızı yaklaşık 5 kat iyileştirilmiştir.

7.2.5. Hidroksiapatit Takviyeli Kompozitlerin Analizi

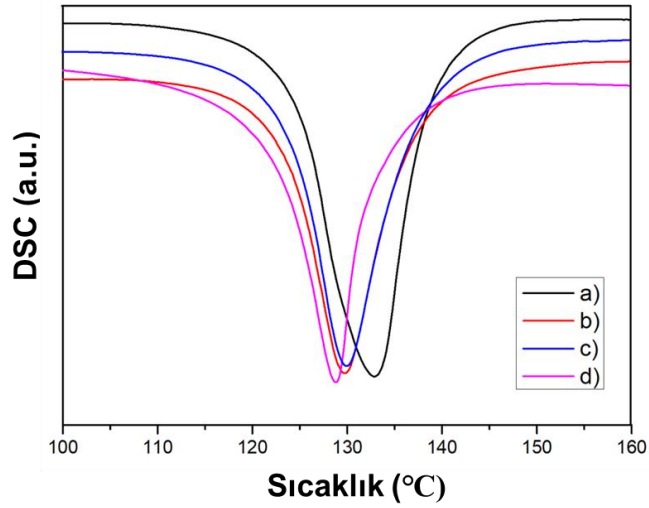
7.2.5.1. Termal Özellikler

Nano boyutlu hidroksiapatit partikülleri (nHAp) ve mikro boyutlu hidroksiapatit partikülleri (mHAp) ile takviye edilmiş kompozitleri DSC-Sıcaklık eğrileri sırasıyla Şekil 7.49 ve Şekil 7.50'de verilmiştir.



Şekil 7.49. HDPE-nHAp kompozitlerinin DSC-Sıcaklık eğrileri a) HDPE, b) HDPE-0.5nHAp, c) HDPE-1.5nHAp, d) HDPE-3nHAp, e) HDPE-5nHAp, f) HDPE-10nHAp, g) HDPE-20nHAp.

Eğrilerden görüldüğü üzere HAp takviyesi ile ergime dereceleri (T_m) düşük sıcaklığa doğru ufak bir miktar ötelenmiştir. HAp takviyesi ile T_m değerindeki düşüş, daha ince lamelli yapının oluşumu ile açıklanabilmektedir [170].



Şekil 7.50. HDPE-mHAp kompozitlerinin DSC-Sıcaklık eğrileri a) HDPE, b) HDPE-5mHAp, c) HDPE-10mHAp, d) HDPE-20mHAp.

Çizelge 7.10’da numunelerin ergime dereceleri ile beraber kristalinite değerleri verilmiştir. Hidroksiapatit partiküllerinin kristalleşme sırasında zincir hareketlerini

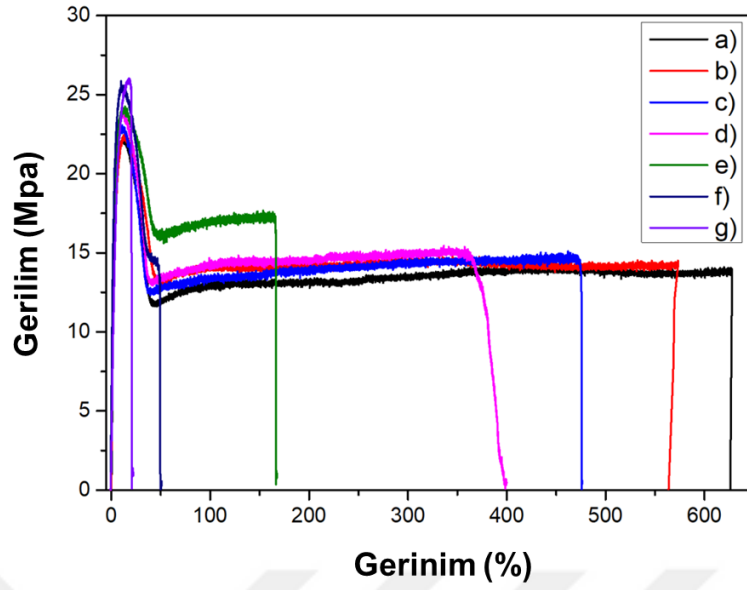
engellemeleri sebebiyle kristalinite değerlerinin hem nHAp hem de mHAp takviye miktarlarının artması ile beraber düşüş gösterdiği görülmektedir [171]. Nano boyutlu takviyelerde bu etki mikro boyutlulara göre daha fazla görülmüştür. Saf HDPE'ye göre HDPE-20nHAp'ın kristallik derecesi %6 daha düşüktür.

Çizelge 7.10. Numunelerin ergime dereceleri ve kristaliniteleri.

Numune	Ergime noktası(°C)	Kristallik derecesi(%)
PE	130.7	65
PE-0.5 nHA	130.5	64,5
PE-1.5 nHA	130.2	63,8
PE-3 nHA	130.1	63,6
PE-5 mHA	129.7	63,4
PE-5 nHA	130	63,1
PE-10 mHA	129.8	62,8
PE-10 nHA	129.6	62,3
PE-20 mHA	128.8	61,8
PE-20 nHA	128.3	61,1

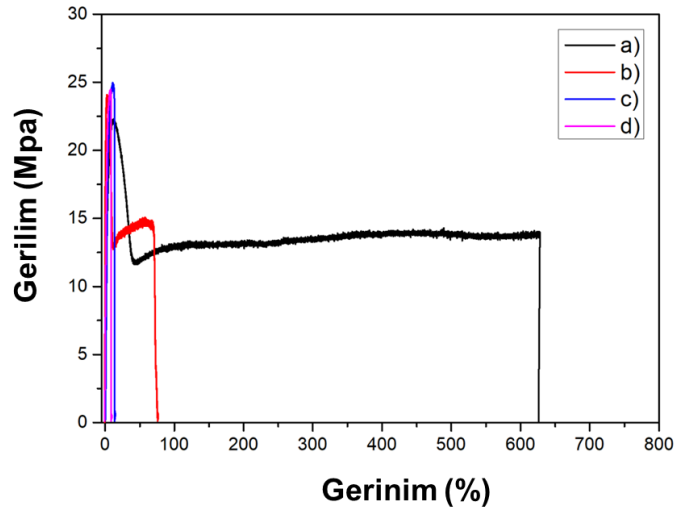
7.2.5.2. Mekanik Özellikler

Sırasıyla, nHAp ve mHAp takviyeli numunelerin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 7.51 ve Şekil 7.52'de gösterilmiştir. Nano takviyeli kompozitler için %5 takviye oranına kadar boyun verme ve sünek davranış görülürken, artan oranla birlikte gevrek kırılma görülmüştür. Ayrıca, PE-20 nHA numunesinin kopma uzaması %20'ye kadar düşmüştür.



Şekil 7.51. HDPE-nHAp kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri a)HDPE, b) HDPE-0.5nHAp, c) HDPE-1.5nHAp, d) HDPE-3nHAp, e) HDPE-5nHAp, f) HDPE-10nHAp, g) HDPE-20nHAp.

Mikro takviyeli kompozitlerin uzamasında da benzer şekilde %5'e kadar sünek kırılma söz konusu iken %5 takviye oranından sonra gevrek bir kırılma görülmüştür. Literatürdeki diğer benzer çalışmalarda da [171,172] gerilim-gerinim eğrilerinin takviye oranının artmasıyla beraber dikleştiği görülmüştür.



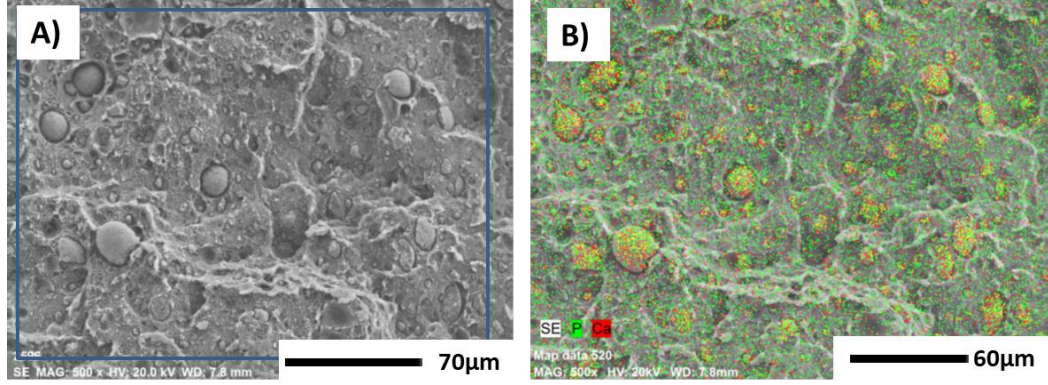
Şekil 7.52. HDPE-mHAp kompozitlerinin gerilim-gerinim eğrileri a)HDPE, b) HDPE-5mHAp, c) HDPE-10mHAp, d) HDPE-20mHAp.

Çizelge 7.11’ de görüldüğü üzere HAp takviyesi ile saf HDPE’nin çekme dayanımı yaklaşık %17 artış göstermiştir. Ancak, yüksek mHAp içeriklerinde çekme dayanımında düşüş görülmüştür. Çünkü organik PE ile inorganik HA arasında zayıf bir arayüzey etkileşimi söz konusudur ve yüksek oranlarda topaklanmayla beraber (Şekil 7.53) arayüzey etkileşimi daha da zayıflamaktadır [170]. Sousa vd. benzer bir şekilde HAp takviyeli kompozitlerde topaklanmaların oluştuğunu gözlemlemişlerdir [173].

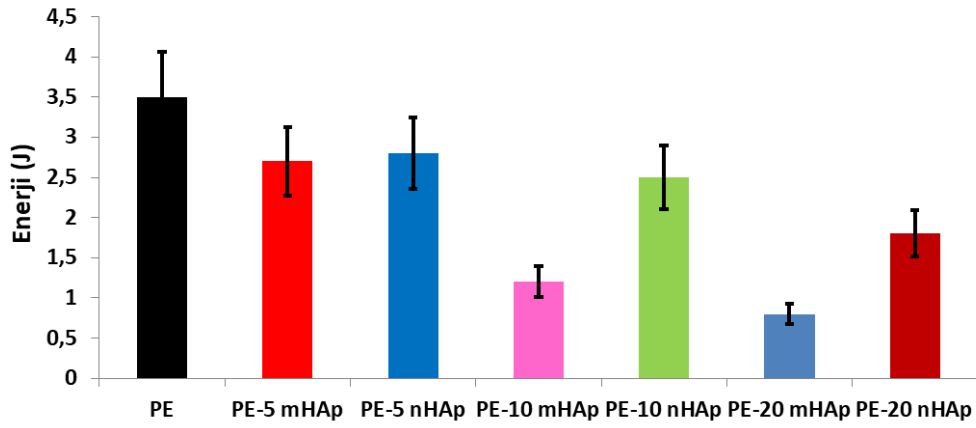
Çizelge 7.11. Hidroksiapatit takviyeli kompozitlerin mekanik özellikleri.

Numune	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Eğme Dayanımı (MPa)	Kırılma Enerjisi (J)
PE	22,26±2,7	626±122	29,05±5,8	3,5±0,6
PE-0.5 nHAp	22,46±2,8	560±184	31,25±6,2	3,4±0,7
PE-1.5 nHAp	23,05±2,7	475±102	31,55±6,3	3,2±0,5
PE-3 nHAp	23,98±2,9	370±48	32,24±6,2	3±0,6
PE-5 mHAp	24,08±2,5	75±24	31,54±7,1	2,7±0,4
PE-5 nHAp	24,20±3,1	165±62	33,2±4,9	2,8±0,2
PE-10 mHAp	24,85±2,8	12±6,6	35,69±5,8	1,2±0,4
PE-10 nHAp	25,80±2,9	50±22	36,52±6,1	2,5±0,6
PE-20 mHAp	24,45±3,8	9±2,5	39,84±6,8	0,8±0,2
PE-20 nHAp	26,02±4,1	20±8	38,18±6,4	1,8±0,3

Şekil 7.54’te görüldüğü üzere zayıf arayüzey etkileşiminin sonucunda darbe dayanımlarının HAp takviye ile beraber düştüğü görülmektedir. Bir diğer önemli nokta ise nano boyutlu takviyelerde kırılma enerjisi mikro boyutlu takviyelere göre daha yüksektir. PE-20 nHAp numunesi, PE-20 mHAp numunesine kıyasla yaklaşık 2 kat darbe direnci göstermiştir.



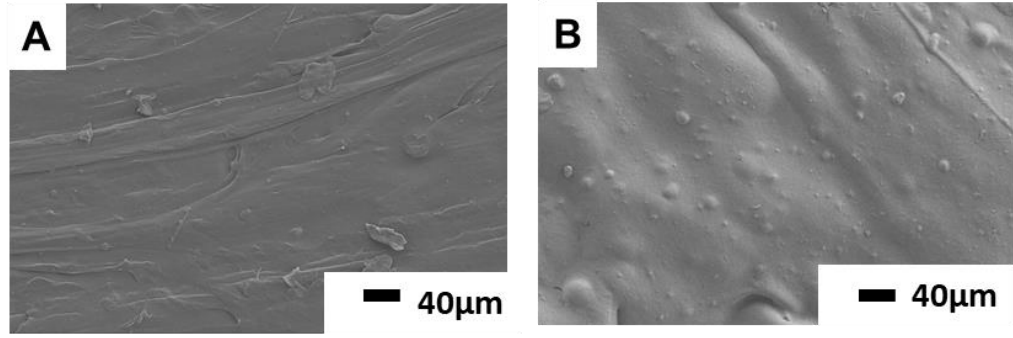
Şekil 7.53. PE-20 nHAp numunesinin a) darbe testi kırık yüzey görüntüsü b) Ca-P elementlerinin görüntü üzerinde haritalanması.



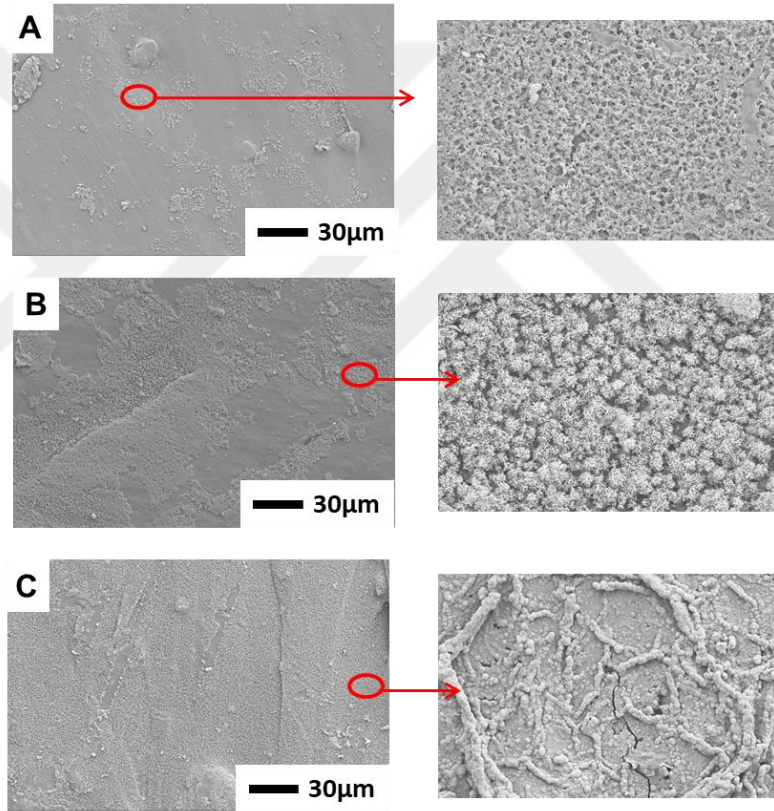
Şekil 7.54. Hidroksiapatit takviyeli kompozitlerin kırılma enerjileri.

7.2.5.3. Biyolojik Özellikler

Hidroksiapatit partikülleri kemik hücresi ile bağlantı sağlayabilmeleri (osteoconductive) sayesinde, B sınıfı biyoaktif malzemelerdir [174]. Dolayısıyla, ortopedik uygulamalarda kullanılacak kompozitlerin mekanik özelliklerinin yanı sıra biyoaktif özelliklerinin de geliştirilmesi amacıyla hidroksiapatit yaygın olarak kullanılmaktadır. Kompozit üzerinde apatit katmanının oluşmasını Cao ve Hench, HA ve SBF arasındaki iyon değişiminin sonucu olarak raporlamışlardır [175].



Şekil 7.55. SBF içerisinde 1 hafta inkübasyona bırakılan numunelerin yüzey SEM görüntüleri a) HDPE-20mHAp, b) HDPE-20nHAp.

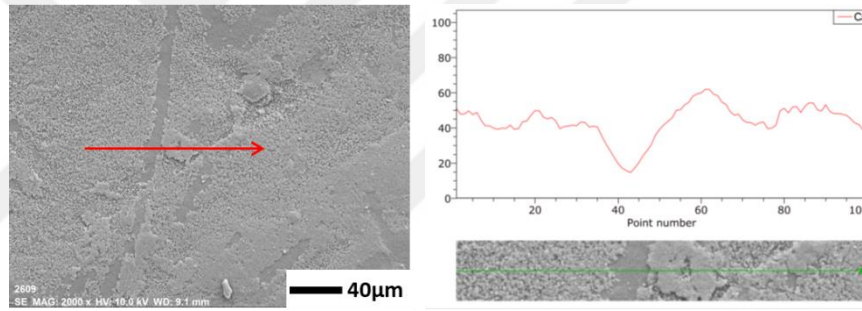


Şekil 7.56. SBF içerisinde 2 ay boyunca inkübasyona bırakılan numunelerin yüzey SEM görüntüleri a) HDPE-5nHAp, b) HDPE-10nHAp, c) HDPE-20nHAp.

Şekil 7.55’de HDPE-20mHAp ve HDPE-20nHAp numunelerinin SBF içerisinde 1 hafta inkübasyona bırakıldıktan sonraki yüzey görüntüleri sunulmuştur. Her iki numune için de 1 hafta süre sonunda Şekil 7.56’daki gibi sürekli bir apatit katmanının oluşumundan söz edilememektedir. Ancak, nano boyutlu takviye için

apatit tanelerinin daha homojen olarak büyümeye başladığı görülmektedir. LeGeros, daha küçük boyutlardaki HA'nın apatit katmanının oluşumunu daha çok tetikleyeceğini bildirmiştir [176]. Şekil 7.56'da ise farklı oranlarda nHAp içeren kompozitlerin 2 ay boyunca inkübasyona bırakılan numunelerin yüzey görüntüleri sunulmaktadır. HDPE-5nHAp numunesinin yüzeyinin bölgesel olarak kaplandığını, HDPE-10nHAp ve HDPE-20nHAp numuneleri için ise yüzey hemen hemen tamamen apatit katmanıyla kaplandığını söylemek mümkündür.

Apatit katmanının oluştuğunu doğrulamak amacıyla HDPE-20nHAp numunesi üzerinde çizgisel EDX analizi yapılmıştır (Şekil 7.57). Apatit katmanının belirgin olmadığı alanda Ca içeriğinin düştüğü, apatit katmanında ise yükseldiği görülmektedir.



Şekil 7.57. HDPE-20nHAp numunesi için çizgisel EDX analizi.

7.2.5.4. Değerlendirme

Kompozitlerde kullanılacak hidroksiapatit boyutu ve miktarı için optimizasyon çalışması yapılmıştır. Nano boyutlu hidroksiapatit kullanımı, mikro boyuta kıyasla çekme ve eğme dayanımı üzerinde kayda değer bir etkiye sahip değil iken, darbe direnci açısından üstünlük göstermiştir. Biyoaktivite özellikleri kıyaslandığında da nano boyutlu takviye ön plana çıkmıştır. Nano boyutlu takviyenin kendi içerisinde en uygun mikarı %10 olarak tespit edilmiştir. Bunun sebebi olarak PE-10 nHAp numunesinin PE-20 nHAp numunesine yakın biyolojik özellikler göstermesi ve mekanik performansının daha yüksek olmasıdır.

BÖLÜM 8

SONUÇLAR

Tezin ilk bölümünde, HDPE matrisli SCFs takviyeli kompozitler birbirini takip eden çift vidalı ekstürüzyon ve basınçlı kalıplama prosesleri ile üretilmiştir. İlk bölümde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

Literatür araştırmasında HDPE/SCFs kompozitlerinin aşınma performanslarının incelendiği çalışmalar görülmüş, ancak bu çalışmaların tek yük ve/veya sınırlı kompozisyonda yapıldığı tespit edilmiştir. Tez çalışmasında, farklı oranlarda SCFs (%5, %10, %15, %20) içeren kompozitlerle, 3 farklı yük (20 N, 40 N, 60 N) altında, SBF ortamında aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. HDPE-% 10 SCFs numunesi en iyi aşınma direncini göstermiştir. %10'dan daha fazla SCFs içeriğinin aşınma direncini olumsuz etkilediği görülmüştür.

HAPEX adıyla ticarileştirilen HDPE/HAp kompozitlerinin yük taşıyan uygulamalar için mukavemetinin yetersiz kaldığı yapılan çalışmalarda görülmüştür. Bu tez çalışmasında, HDPE/HAp kompozitlerinin mekanik ve tribolojik özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Hibrit kompozitler içerisinde ise HDPE-%20SCFs numunesi en yüksek çekme dayanımına sahip iken, HDPE-%20 HAp numunesi en iyi biyoaktiviteyi göstermiştir. HDPE/10%SCFs-10%HAp numunesi, HDPE-%20HAp numunesine yakın biyoaktiviteye sahip iken sertlik, çekme dayanımı ve eğme dayanımı Saf HDPE'ye göre sırasıyla %12, %46, %50 daha yüksektir ve en iyi aşınma direncini göstermiştir.

Tezin ikinci bölümünde, LLDPE ve HDPE matrisli SCFs takviyeli kompozitler birbirini takip eden çift vidalı ekstürüzyon ve enjeksiyon kalıplama prosesleri ile üretilmiştir. İkinci bölümde:

SCFs takviyesi ile LLDPE'nin çekme dayanımı, eğme dayanımı, sertliği sırasıyla yaklaşık olarak %158, %250, %190 arttırılmıştır. Ancak, hem kompozitin gevrekleşmesi hem de zayıf arayüzey etkileşiminden dolayı darbe direnci düşüş göstermiştir.

Maleik anhidrit aşılama ile PE-SCFs arayüzey etkileşimi iyileştirilmiştir. Bunun sonucunda da SCFs ile geliştirilen mekanik özellikler daha da arttırılmış, saf LLDPE'nin çekme ve eğme dayanımı sırasıyla $45,68 \pm 4,9$ MPa ve $62,35 \pm 7,9$ MPa' a ulaşmış, yaklaşık olarak 3 ve 4 kat artış göstermişlerdir. Ayrıca, SCFs takviyesi ile düşüş gösteren kırılma enerjisi ve aşınma direnci maleik aşılama ile sırasıyla %66 ve %40 iyileştirilmiştir.

Ayrıca, tez kapsamında tek basamakta elde edilen maleik aşılama ve SCFs takviye edilmiş kompozitlerin mekanik ve tribolojik özellikleri, ticari ürün ile aşılama kompozitlerle karşılaştırılmıştır. SEM görüntülerinde ticari ürünün yeterince homojen dağılmadığı görülmüştür. Sonuç olarak, tez çalışmasında aşılama kompozitler, ticari ürün ile aşılama kompozitlere kıyasla daha iyi mekanik ve tribolojik performans göstermişlerdir.

Çapraz bağlama işlemi ile mekanik özelliklerde dikkat çekici bir artış görülmez iken saf LLDPE'nin aşınma direnci karbon lif takviyesi ve çapraz bağlama işlemlerinin bir arada uygulanmasıyla yaklaşık olarak 5 kat iyileştirilmiştir.

Nano boyutlu hidroksiapatitler ile mikro boyutlu hidroksiapatitlerin saf HDPE'nin çekme dayanımı üzerindeki etkilerinde kayda değer bir fark görülmemiştir. Ancak, mHAp takviyesinin yapıyı daha kırılgan hale getirdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, nHAp'larda mHAp'lara göre daha homojen olarak apatit tanelerinin büyüdüğü görülmüştür. Nano boyutlu HAp için miktar optimizasyonu sonucunda %10 nHAp takviyesinin ideal olduğu söylenebilmektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında polietilenin mekanik, tribolojik ve biyolojik özellikleri geliştirilmiştir. Tez sonucunda aşağıdaki hususlar önerilmektedir:

Uzun-sürekli liflerin termoplastik matrise emdirilerek karıştırılması ile çift vidalı ekstrüder ile karıştırmaya kıyasla daha yüksek oranlarda karbon lif içeriğine sahip kompaundlar üretilmektedir. Maleik anhidrit aşılamanın ve karbon lif takviyesinin bu teknik ile uygulanması neticesinde daha yüksek mekanik özelliklere sahip numunelerin elde edilebileceği ön görülmektedir.

Tez kapsamında, numunelerin biyoaktivitesi in vitro çalışmalarla incelenmiştir. Nihai kullanıma yönelik olarak sonuçların in vivo testler ile desteklenmesi gerektiği düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

1. Nasab, M. B., Hassan, M. R., and Sahari, B. B., "Metallic biomaterials of knee and hip-a review", *Trends Biomater. Artif. Organs*, 24 (1): 69–82 (2010).
2. Niinomi, M. and Nakai, M., "Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone", *International Journal Of Biomaterials*, 2011: (2011).
3. Frost, H. M., "Wolff's Law and bone's structural adaptations to mechanical usage: an overview for clinicians", *The Angle Orthodontist*, 64 (3): 175–188 (1994).
4. Biermann, P. J., Roberts, J. C., and Corvelli, A. A., "Polymeric composite orthopedic implant", (2003).
5. Staiger, M. P., Pietak, A. M., Huadmai, J., and Dias, G., "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review", *Biomaterials*, 27 (9): 1728–1734 (2006).
6. Hansen, D. C., "Metal corrosion in the human body: the ultimate bio-corrosion scenario", *The Electrochemical Society Interface*, 17 (2): 31 (2008).
7. Manam, N. S., Harun, W. S. W., Shri, D. N. A., Ghani, S. A. C., Kurniawan, T., Ismail, M. H., and Ibrahim, M. H. I., "Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review", *Journal Of Alloys And Compounds*, 701: 698–715 (2017).
8. Hak, D. J., Mauffrey, C., Seligson, D., and Lindeque, B., "Use of carbon-fiber-reinforced composite implants in orthopedic surgery", *Orthopedics*, 37 (12): 825–830 (2014).
9. Viano, A. M., Gronemeyer, S. A., Haliloglu, M., and Hoffer, F. A., "Improved MR imaging for patients with metallic implants☆", *Magnetic Resonance Imaging*, 18 (3): 287–295 (2000).
10. Akay, M. and Asian, N., "An estimation of fatigue life for a carbon fibre/poly ether ether ketone hip joint prosthesis", *Proceedings Of The Institution Of Mechanical Engineers, Part H: Journal Of Engineering In Medicine*, 209 (2): 93–103 (1995).
11. Boudeau, N., Liksonov, D., Barriere, T., Maslov, L., and Gelin, J.-C., "Composite based on polyetheretherketone reinforced with carbon fibres, an alternative to conventional materials for femoral implant: manufacturing process and resulting structural behaviour", *Materials & Design*, 40: 148–156 (2012).

12. Li, C. S., Vannabouathong, C., Sprague, S., and Bhandari, M., "The use of carbon-fiber-reinforced (CFR) PEEK material in orthopedic implants: a systematic review", *Clinical Medicine Insights: Arthritis And Musculoskeletal Disorders*, 8: CMAMD-S20354 (2015).
13. Kurtz, S. M. and Devine, J. N., "PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants", *Biomaterials*, 28 (32): 4845–4869 (2007).
14. Heary, R. F., Parvathreddy, N., Sampath, S., and Agarwal, N., "Elastic modulus in the selection of interbody implants", *Journal Of Spine Surgery*, 3 (2): 163 (2017).
15. Wang, M., Porter, D., and Bonfield, W., "Processing, characterisation, and evaluation of hydroxyapatite reinforced polyethylene", *Br. Ceram. Trans*, 93: 91–95 (1994).
16. Savas, L. A., Tayfun, U., and Dogan, M., "The use of polyethylene copolymers as compatibilizers in carbon fiber reinforced high density polyethylene composites", *Composites Part B: Engineering*, 99: 188–195 (2016).
17. Liu, T., Wood, W., Li, B., Lively, B., and Zhong, W.-H., "Effect of reinforcement on wear debris of carbon nanofiber/high density polyethylene composites: Morphological study and quantitative analysis", *Wear*, 294: 326–335 (2012).
18. Min, B.-W., Song, K.-S., Kang, C.-H., Won, Y.-Y., and Koo, K.-H., "Polyethylene liner failure in second-generation Harris-Galante acetabular components", *The Journal Of Arthroplasty*, 20 (6): 717–722 (2005).
19. Adam, F., Hammer, D. S., Pfautsch, S., and Westermann, K., "Early failure of a press-fit carbon fiber hip prosthesis with a smooth surface", *The Journal Of Arthroplasty*, 17 (2): 217–223 (2002).
20. Willis, E. C., "Thermal characterization of commercial HDPE and UHMWPE", *Los Alamos National Lab.(LANL), Los Alamos, NM (United States)*, (2018).
21. Khanam, P. N. and AlMaadeed, M. A. A., "Processing and characterization of polyethylene-based composites", *Advanced Manufacturing: Polymer & Composites Science*, 1 (2): 63–79 (2015).
22. Akgul, Y., Ahlatci, H., Turan, M. E., Erden, M. A., Sun, Y., and Kilic, A., "Influence of carbon fiber content on bio-tribological performances of high-density polyethylene", *Materials Research Express*, 6 (12): 125307 (2019).
23. Wright, T. M., Fukubayashi, T., and Burstein, A. H., "The effect of carbon fiber reinforcement on contact area, contact pressure, and time-dependent deformation in polyethylene tibial components", *Journal Of Biomedical Materials Research*, 15 (5): 719–730 (1981).

24. Dumbleton, J. H., Manley, M. T., and Edidin, A. A., "A literature review of the association between wear rate and osteolysis in total hip arthroplasty", *The Journal Of Arthroplasty*, 17 (5): 649–661 (2002).
25. Barzin, J., Azizi, H., and Morshedian, J., "Preparation of silane-grafted and moisture cross-linked low density polyethylene: Part I: Factors affecting performance of grafting and cross-linking", *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 45 (8): 979–983 (2006).
26. Kurtz, S. M., Gsell, R. A., and Martell, J., "Crosslinked and Thermally Treated Ultra-High Molecular Weight Polyethylene for Joint Replacements", *Astm International*, (2004).
27. Akgul, Y., Ahlatci, H., Turan, M. E., Simsir, H., Erden, M. A., Sun, Y., and Kilic, A., "Mechanical, tribological, and biological properties of carbon fiber/hydroxyapatite reinforced hybrid composites", *Polymer Composites*, .
28. Altinkaynak, A., "Three dimensional finite element simulation of polymer melting and flow in a single-screw extruder: optimization of screw channel geometry", (2010).
29. Reddy, P. C., Chaitanya, K. S. C., and Rao, Y. M., "A review on bioadhesive buccal drug delivery systems: current status of formulation and evaluation methods", *DARU Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 19 (6): 385 (2011).
30. Liu, T., Yao, K., and Gao, F., "Identification and autotuning of temperature-control system with application to injection molding", *IEEE Transactions On Control Systems Technology*, 17 (6): 1282–1294 (2009).
31. Han, S., Jin, X., Wang, J., Costa, F., and Bendickson, R., "The Three Dimensional Numerical Analysis and Validation of Compression Molding Process", *SPE ANTEC*, (2012).
32. Morshedian, J. and MOHAMMAD, H. P., "Polyethylene cross-linking by two-step silane method: a review", (2009).
33. De Azeredo, H. M. C., Rosa, M. F., De Sá, M., Souza Filho, M., and Waldron, K. W., "The use of biomass for packaging films and coatings", *Advances in Biorefineries*, *Elsevier*, 819–874 (2014).
34. Jiao, C., Wang, Z., Liang, X., and Hu, Y., "Non-isothermal crystallization kinetics of silane crosslinked polyethylene", *Polymer Testing*, 24 (1): 71–80 (2005).
35. Tamboli, S. M., Mhaske, S. T., and Kale, D. D., "Crosslinked polyethylene", (2004).
36. Sirisinha, K. and Boonkongkaew, M., "Improved silane grafting of high-density polyethylene in the melt by using a binary initiator and the properties of silane-crosslinked products", *Journal Of Polymer Research*, 20 (4): 120 (2013).

37. Sirisinha, K. and Chimdist, S., "Comparison of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials", *Polymer Testing*, 25 (4): 518–526 (2006).
38. Shieh, Y.-T. and Hsiao, K.-I., "Thermal properties of silane-grafted water-crosslinked polyethylene", *Journal Of Applied Polymer Science*, 70 (6): 1075–1082 (1998).
39. Morshedian, J., Hoseinpour, P. M., Azizi, H., and Parvizzad, R., "Effect of polymer structure and additives on silane grafting of polyethylene", *Express Polym Lett*, 3 (2): 105–115 (2009).
40. Delgado Tobón, A. E., Buitrago Suescún, O. Y., and Aperador Chaparro, W. A., "Grafting telinne monspessulana fiber with vinyl-trimethoxysilane. Effect of dicumyl peroxide catalyst", *Tecciencia*, 10 (18): 20–24 (2015).
41. Grubbström, G., Holmgren, A., and Oksman, K., "Silane-crosslinking of recycled low-density polyethylene/wood composites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 41 (5): 678–683 (2010).
42. Celina, M. and George, G. A., "Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene", *Polymer Degradation And Stability*, 48 (2): 297–312 (1995).
43. Shah, G. B., Fuzail, M., and Anwar, J., "Aspects of the crosslinking of polyethylene with vinyl silane", *Journal Of Applied Polymer Science*, 92 (6): 3796–3803 (2004).
44. Clemons, C. M., Sabo, R. C., and Hirth, K. C., "The effects of different silane crosslinking approaches on composites of polyethylene blends and wood flour", *Journal Of Applied Polymer Science*, 120 (4): 2292–2303 (2011).
45. Bengtsson, M. and Oksman, K., "The use of silane technology in crosslinking polyethylene/wood flour composites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 37 (5): 752–765 (2006).
46. Bengtsson, M., Oksman, K., and Stark, N. M., "Profile extrusion and mechanical properties of crosslinked wood–thermoplastic composites", *Polymer Composites*, 27 (2): 184–194 (2006).
47. Evans, F. G. and Vincentelli, R., "Relations of the compressive properties of human cortical bone to histological structure and calcification", *Journal Of Biomechanics*, 7 (1): 1–10 (1974).
48. Pöllänen, M., Pirinen, S., Suvanto, M., and Pakkanen, T. T., "Influence of carbon nanotube–polymeric compatibilizer masterbatches on morphological, thermal, mechanical, and tribological properties of polyethylene", *Composites Science And Technology*, 71 (10): 1353–1360 (2011).

49. Osman, M. A., Rupp, J. E., and Suter, U. W., "Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites", *Polymer*, 46 (5): 1653–1660 (2005).
50. Zhao, C., Qin, H., Gong, F., Feng, M., Zhang, S., and Yang, M., "Mechanical, thermal and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites", *Polymer Degradation And Stability*, 87 (1): 183–189 (2005).
51. Lei, H., Liu, Z., He, C., Zhang, S.-C., Liu, Y.-Q., Hua, C.-J., Li, X.-M., Li, F., Chen, C.-M., and Cai, R., "Graphene enhanced low-density polyethylene by pretreatment and melt compounding", *RSC Advances*, 6 (103): 101492–101500 (2016).
52. Hotta, S. and Paul, D. R., "Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays", *Polymer*, 45 (22): 7639–7654 (2004).
53. Hlangothi, S. P., Krupa, I., Djoković, V., and Luyt, A. S., "Thermal and mechanical properties of cross-linked and uncross-linked linear low-density polyethylene–wax blends", *Polymer Degradation And Stability*, 79 (1): 53–59 (2003).
54. Balakrishnan, H., Hassan, A., and Wahit, M. U., "Mechanical, thermal, and morphological properties of polylactic acid/linear low density polyethylene blends", *Journal Of Elastomers & Plastics*, 42 (3): 223–239 (2010).
55. Bhattacharyya, A., Chen, S., and Zhu, M., "Graphene reinforced ultra high molecular weight polyethylene with improved tensile strength and creep resistance properties.", *Express Polymer Letters*, 8 (2): (2014).
56. Pang, W., Ni, Z., Chen, G., Huang, G., Huang, H., and Zhao, Y., "Mechanical and thermal properties of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposites", *Rsc Advances*, 5 (77): 63063–63072 (2015).
57. Suwanprateeb, J., Wasoontarat, K., Suvannapruk, W., Leelapatranurak, K., Wanumkarng, N., and Sintuwong, S., "Manufacturing of Porous Polyethylene Ocular Implant by Three Dimensional Printing", *King Mongkut's University Of Technology North Bangkok International Journal Of Applied Science And Technology*, 3 (4): 23–28 (2010).
58. Spector, M., Flemming, W. R., Kreutner, A., and Sauer, B. W., "Bone growth into porous high-density polyethylene", *Journal Of Biomedical Materials Research Part A*, 10 (4): 595–603 (1976).
59. Vollkommer, T., Henningsen, A., Friedrich, R. E., Felthaus, O. H., Eder, F., Morsczech, C., Smeets, R., Gehmert, S., and Gosau, M., "Extent of inflammation and foreign body reaction to porous polyethylene in vitro and in vivo", *In Vivo*, 33 (2): 337–347 (2019).
60. "PEEK Materials | Medical Grade PEEK Polymers", <https://invio.com/materials> (2020).

61. Mohan, T. P. and Kanny, K., "Melt blend studies of nanoclay-filled polypropylene (PP)–high-density polyethylene (HDPE) composites", ***Journal Of Materials Science***, 48 (23): 8292–8301 (2013).
62. Li, S.-C. and Li, Y.-N., "Mechanical and antibacterial properties of modified nano-ZnO/high-density polyethylene composite films with a low doped content of nano-ZnO", ***Journal Of Applied Polymer Science***, 116 (5): 2965–2969 (2010).
63. Wang, M., Hench, L. L., and Bonfield, W., "Bioglass®/high density polyethylene composite for soft tissue applications: Preparation and evaluation", ***Journal Of Biomedical Materials Research: An Official Journal Of The Society For Biomaterials, The Japanese Society For Biomaterials, And The Australian Society For Biomaterials***, 42 (4): 577–586 (1998).
64. Tang, W., Santare, M. H., and Advani, S. G., "Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films", ***Carbon***, 41 (14): 2779–2785 (2003).
65. Liu, F., Qian, X., Wu, X., Guo, C., Lei, Y., and Zhang, J., "The response of carbon black filled high-density polyethylene to microwave processing", ***Journal Of Materials Processing Technology***, 210 (14): 1991–1996 (2010).
66. Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., and Lee, J. H., "Effect of functionalized graphene on the physical properties of linear low density polyethylene nanocomposites", ***Polymer Testing***, 31 (1): 31–38 (2012).
67. Kuila, T., Bose, S., Hong, C. E., Uddin, M. E., Khanra, P., Kim, N. H., and Lee, J. H., "Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method", ***Carbon***, 49 (3): 1033–1037 (2011).
68. Zheng, W., Lu, X., and Wong, S.-C., "Electrical and mechanical properties of expanded graphite-reinforced high-density polyethylene", ***Journal Of Applied Polymer Science***, 91 (5): 2781–2788 (2004).
69. Gao, J., Shen, Y., and Li, C., "Fabrication of high-density polyethylene/multiwalled carbon nanotube composites via submerged friction stir processing: evaluation of morphological, mechanical, and thermal behavior", ***Journal Of Thermoplastic Composite Materials***, 30 (2): 241–254 (2017).
70. Dangsheng, X., "Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber", ***Materials Letters***, 59 (2–3): 175–179 (2005).
71. Joshi, M., Maiti, S. N., Misra, A., and Mittal, R. K., "Influence of fiber length, fiber orientation, and interfacial adhesion on poly (butylene terephthalate)/polyethylene alloys reinforced with short glass fibers", ***Polymer Composites***, 15 (5): 349–358 (1994).

72. Raj, R. G., Kokta, B. V., Maldas, D., and Daneault, C., "Use of wood fibers in thermoplastics. VII. The effect of coupling agents in polyethylene–wood fiber composites", *Journal Of Applied Polymer Science*, 37 (4): 1089–1103 (1989).
73. Joseph, K., Thomas, S., and Pavithran, C., "Viscoelastic properties of short-sisal-fiber-filled low-density polyethylene composites: effect of fiber length and orientation", *Materials Letters*, 15 (3): 224–228 (1992).
74. Kalaprasad, G., Joseph, K., and Thomas, S., "Influence of short glass fiber addition on the mechanical properties of sisal reinforced low density polyethylene composites", *Journal Of Composite Materials*, 31 (5): 509–527 (1997).
75. Guo, Y., Liu, D., Chen, Y., Zhang, T., and Zhu, S., "Preparation and properties of carbon-fiber-and pine-cone-fiber-reinforced high-density polyethylene composites", *Journal Of Applied Polymer Science*, 136 (14): 47304 (2019).
76. Jeon, Y., Alway-Cooper, R., Morales, M., and Ogale, A. A., "Chapter 2.8—Carbon Fibers", *Handbook Of Advanced Ceramics (Second Edition)*, Oxford: Academic Press, (2013).
77. Karsli, N. G. and Aytac, A., "Effects of maleated polypropylene on the morphology, thermal and mechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites", *Materials & Design*, 32 (7): 4069–4073 (2011).
78. Unterweger, C., Brüggemann, O., and Fürst, C., "Effects of different fibers on the properties of short-fiber-reinforced polypropylene composites", *Composites Science And Technology*, 103: 49–55 (2014).
79. Mironov, V. S., Park, M., Kim, J., Lim, S. H., and Choe, C. R., "Effect of sizing agent on the properties of carbon fiber/polyethylene composite film", *Journal Of Materials Science Letters*, 20 (13): 1211–1212 (2001).
80. Hu, C., Liao, X., Qin, Q.-H., and Wang, G., "The fabrication and characterization of high density polyethylene composites reinforced by carbon nanotube coated carbon fibers", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 121: 149–156 (2019).
81. Yu, Y. X., He, B. L., and Li, L., "Effect of Air Oxidation Treated Carbon Fiber on Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polyethylene Resin Composite", *Advanced Materials Research*, 791: 506–509 (2013).
82. Goodman, S. and Lidgren, L., "Polyethylene wear in knee arthroplasty: a review", *Acta Orthopaedica Scandinavica*, 63 (3): 358–364 (1992).
83. Liu, T., Li, B., Lively, B., Eyler, A., and Zhong, W.-H., "Enhanced wear resistance of high-density polyethylene composites reinforced by organosilane-graphitic nanoplatelets", *Wear*, 309 (1–2): 43–51 (2014).

84. Bodhak, S., Nath, S., and Basu, B., "Friction and Wear Properties of Novel HDPE—HAp—Al₂O₃ Biocomposites against Alumina Counterface", *Journal Of Biomaterials Applications*, 23 (5): 407–433 (2009).
85. Siengchin, S., "Impact, thermal and mechanical properties of high density polyethylene/flax/SiO₂ composites: effect of flax reinforcing structures", *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 31 (14): 959–966 (2012).
86. Gungor, A., "Mechanical properties of iron powder filled high density polyethylene composites", *Materials & Design*, 28 (3): 1027–1030 (2007).
87. Erkendirici, Ö. F. and Avci, A., "Effect of inclined cracks on the fatigue and fracture behavior of woven steel/reinforced polyethylene composite", *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 29 (12): 1775–1792 (2010).
88. Sui, G., Zhong, W. H., Ren, X., Wang, X. Q., and Yang, X. P., "Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers", *Materials Chemistry And Physics*, 115 (1): 404–412 (2009).
89. Liang, J. Z. and Yang, Q. Q., "Mechanical properties of carbon black-filled high-density polyethylene antistatic composites", *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 28 (3): 295–304 (2009).
90. Akinci, A., Yilmaz, S., and Sen, U., "Wear behavior of basalt filled low density polyethylene composites", *Applied Composite Materials*, 19 (3–4): 499–511 (2012).
91. Gogoleva, O. V., Petrova, P. N., Popov, S. N., and Okhlopkova, A. A., "Wear-resistant composite materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene and basalt fibers", *Journal Of Friction And Wear*, 36 (4): 301–305 (2015).
92. Wood, W. J., Maguire, R. G., and Zhong, W. H., "Improved wear and mechanical properties of UHMWPE–carbon nanofiber composites through an optimized paraffin-assisted melt-mixing process", *Composites Part B: Engineering*, 42 (3): 584–591 (2011).
93. Johnson, B. B., Santare, M. H., Novotny, J. E., and Advani, S. G., "Wear behavior of carbon nanotube/high density polyethylene composites", *Mechanics Of Materials*, 41 (10): 1108–1115 (2009).
94. Fouad, H. and Elleithy, R., "High density polyethylene/graphite nanocomposites for total hip joint replacements: Processing and in vitro characterization", *Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials*, 4 (7): 1376–1383 (2011).
95. Lahiri, D., Hec, F., Thiesse, M., Durygin, A., Zhang, C., and Agarwal, A., "Nanotribological behavior of graphene nanoplatelet reinforced ultra high molecular weight polyethylene composites", *Tribology International*, 70: 165–169 (2014).

96. Elnaggar, M. Y., Fathy, E. S., and Hassan, M. M., "Effect of carbon fiber and gamma irradiation on acrylonitrile butadiene styrene/high density polyethylene composites", *Polymer Science, Series B*, 59 (4): 472–478 (2017).
97. Rahman, M., Ramakrishna, S., Prakash, J. R. S., and Tan, D. C. G., "Machinability study of carbon fiber reinforced composite", *Journal Of Materials Processing Technology*, 89: 292–297 (1999).
98. Luo, H., Xiong, G., Ma, C., Li, D., and Wan, Y., "Preparation and performance of long carbon fiber reinforced polyamide 6 composites injection-molded from core/shell structured pellets", *Materials & Design*, 64: 294–300 (2014).
99. Fu, S.-Y., Lauke, B., Mäder, E., Yue, C.-Y., and Hu, X., "Tensile properties of short-glass-fiber-and short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composites", *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 31 (10): 1117–1125 (2000).
100. Lee, E. S., Kim, J. S., Kim, K. Y., Lim, D. Y., and Kim, D. H., "Preparation of polypropylene composites reinforced with long carbon fibers and their properties", *Fibers And Polymers*, 15 (12): 2613–2617 (2014).
101. Hanchi, J. and Eiss Jr, N. S., "Dry sliding friction and wear of short carbon-fiber-reinforced polyetheretherketone (PEEK) at elevated temperatures", *Wear*, 203: 380–386 (1997).
102. Xian, G. and Zhang, Z., "Sliding wear of polyetherimide matrix composites: I. Influence of short carbon fibre reinforcement", *Wear*, 258 (5–6): 776–782 (2005).
103. Sclippa, E. and Piekarski, K., "Carbon fiber reinforced polyethylene for possible orthopedic uses", *Journal Of Biomedical Materials Research*, 7 (1): 59–70 (1973).
104. Rushton, N. and Rae, T., "The intra-articular response to particulate carbon fibre reinforced high density polyethylene and its constituents: an experimental study in mice", *Biomaterials*, 5 (6): 352–356 (1984).
105. Suchanek, W. and Yoshimura, M., "Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants", *Journal Of Materials Research*, 13 (1): 94–117 (1998).
106. Kane, R. J., Converse, G. L., and Roeder, R. K., "Effects of the reinforcement morphology on the fatigue properties of hydroxyapatite reinforced polymers", *Journal Of The Mechanical Behavior Of Biomedical Materials*, 1 (3): 261–268 (2008).
107. Di Silvio, L., Dalby, M., and Bonfield, W., "In vitro response of osteoblasts to hydroxyapatite-reinforced polyethylene composites", *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, 9 (12): 845–848 (1998).

108. Fang, L., Gao, P., and Leng, Y., "High strength and bioactive hydroxyapatite nano-particles reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene", **Composites Part B: Engineering**, 38 (3): 345–351 (2007).
109. Huang, J., Di Silvio, L., Wang, M., Tanner, K. E., and Bonfield, W., "In vitro mechanical and biological assessment of hydroxyapatite-reinforced polyethylene composite", **Journal Of Materials Science: Materials In Medicine**, 8 (12): 775 (1997).
110. Wang, M. and Bonfield, W., "Chemically coupled hydroxyapatite–polyethylene composites: structure and properties", **Biomaterials**, 22 (11): 1311–1320 (2001).
111. Deng, Y., Zhou, P., Liu, X., Wang, L., Xiong, X., Tang, Z., Wei, J., and Wei, S., "Preparation, characterization, cellular response and in vivo osseointegration of polyetheretherketone/nano-hydroxyapatite/carbon fiber ternary biocomposite", **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, 136: 64–73 (2015).
112. Liao, C. Z., Wong, H. M., Yeung, K. W. K., and Tjong, S. C., "The development, fabrication, and material characterization of polypropylene composites reinforced with carbon nanofiber and hydroxyapatite nanorod hybrid fillers", **International Journal Of Nanomedicine**, 9: 1299 (2014).
113. Jianfeng, H., Juanying, L., Liyun, C., and Liping, Z., "Preparation and properties of carbon fiber/hydroxyapatite-poly (methyl methacrylate) biocomposites", **Journal Of Applied Polymer Science**, 116 (3): 1782–1787 (2010).
114. Zhao, J.-L., Fu, T., Han, Y., and Xu, K.-W., "Reinforcing hydroxyapatite/thermosetting epoxy composite with 3-D carbon fiber fabric through RTM processing", **Materials Letters**, 58 (1–2): 163–168 (2004).
115. Pervaiz, M., Oakley, P., and Sain, M., "Extrusion of thermoplastic starch: effect of “green” and common polyethylene on the hydrophobicity characteristics", **Materials Sciences And Applications**, 5 (12): 845 (2014).
116. Gao, H., Xie, Y., Ou, R., and Wang, Q., "Grafting effects of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood–plastic composites", **Composites Part A: Applied Science And Manufacturing**, 43 (1): 150–157 (2012).
117. Kalaprasad, G., Francis, B., Thomas, S., Kumar, C. R., Pavithran, C., Groeninckx, G., and Thomas, S., "Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites", **Polymer International**, 53 (11): 1624–1638 (2004).
118. Lu, J. Z., Negulescu, I. I., and Wu, Q., "Maleated wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling mechanisms and interfacial characterization", **Composite Interfaces**, 12 (1–2): 125–140 (2005).

119. George, T. S., Krishnan, A., Joseph, N., Anjana, R., and George, K. E., "Effect of maleic anhydride grafting on nanokaolinclay reinforced polystyrene/high density polyethylene blends", *Polymer Composites*, 33 (9): 1465–1472 (2012).
120. Yang, B.-X., Pramoda, K. P., Xu, G. Q., and Goh, S. H., "Mechanical reinforcement of polyethylene using polyethylene-grafted multiwalled carbon nanotubes", *Advanced Functional Materials*, 17 (13): 2062–2069 (2007).
121. Zhou, Z., Xu, M., Yang, Z., Li, X., and Shao, D., "Effect of maleic anhydride grafted polyethylene on the properties of chopped carbon fiber/wood plastic composites", *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 33 (13): 1216–1225 (2014).
122. Quiroz-Castillo, J. M., Rodríguez-Félix, D. E., Grijalva-Monteverde, H., del Castillo-Castro, T., Plascencia-Jatomea, M., Rodríguez-Félix, F., and Herrera-Franco, P. J., "Preparation of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride", *Carbohydrate Polymers*, 101: 1094–1100 (2014).
123. Wang, S., Yu, J., and Yu, J., "Influence of maleic anhydride on the compatibility of thermal plasticized starch and linear low-density polyethylene", *Journal Of Applied Polymer Science*, 93 (2): 686–695 (2004).
124. Gunning, M. A., Istrate, O. M., Geever, L. M., Lyons, J. G., Blackie, P., Chen, B., and Higginbotham, C. L., "The effect of maleic anhydride grafting efficiency on the flexural properties of polyethylene composites", *Journal Of Applied Polymer Science*, 124 (6): 4799–4808 (2012).
125. Chen, Z., Fang, P., Wang, H., and Wang, S., "Effect of the graft yield of maleic anhydride on the rheological behaviors, mechanical properties, thermal properties, and free volumes of maleic anhydride grafted high-density polyethylene", *Journal Of Applied Polymer Science*, 107 (2): 985–992 (2008).
126. Shaikh, H., Gulrez, S. K., Anis, A., Poulouse, A. M., Qua, P. E., Yadav, M. K., and Al-Zahrani, S. M., "Progress in carbon fiber and its polypropylene-and polyethylene-based composites", *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 53 (17): 1845–1860 (2014).
127. Sharma, M., Gao, S., Mäder, E., Sharma, H., Wei, L. Y., and Bijwe, J., "Carbon fiber surfaces and composite interphases", *Composites Science And Technology*, 102: 35–50 (2014).
128. Stepashkin, A. A., Chukov, D. I., Gorshenkov, M. V., Tcherdyntsev, V. V., and Kaloshkin, S. D., "Electron microscopy investigation of interface between carbon fiber and ultra high molecular weight polyethylene", *Journal Of Alloys And Compounds*, 586: S168–S172 (2014).
129. Mohan, L., Anandan, C., and Rajendran, N., "Electrochemical behaviour and bioactivity of self-organized TiO₂ nanotube arrays on Ti-6Al-4V in Hanks' solution for biomedical applications", *Electrochimica Acta*, 155: 411–420 (2015).

130. Kokubo, T. and Takadama, H., "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", *Biomaterials*, 27 (15): 2907–2915 (2006).
131. Ravarian, R., Moztarzadeh, F., Hashjin, M. S., Rabiee, S. M., Khoshakhlagh, P., and Tahriri, M., "Synthesis, characterization and bioactivity investigation of bioglass/hydroxyapatite composite", *Ceramics International*, 36 (1): 291–297 (2010).
132. Janković, A., Eraković, S., Mitrić, M., Matić, I. Z., Juranić, Z. D., Tsui, G. C., Tang, C., Mišković-Stanković, V., Rhee, K. Y., and Park, S. J., "Bioactive hydroxyapatite/graphene composite coating and its corrosion stability in simulated body fluid", *Journal Of Alloys And Compounds*, 624: 148–157 (2015).
133. Rezaei, F., Yunus, R., Ibrahim, N. A., and Mahdi, E. development of short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composite for car bonnet, "Development of short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composite for car bonnet", *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 47 (4): 351–357 (2008).
134. Zhou, S., Zhang, Q., Wu, C., and Huang, J., "Effect of carbon fiber reinforcement on the mechanical and tribological properties of polyamide6/polyphenylene sulfide composites", *Materials & Design*, 44: 493–499 (2013).
135. Chukov, D. I., Stepashkin, A. A., Maksimkin, A. V., Tcherdyntsev, V. V., Kaloshkin, S. D., Kuskov, K. V., and Bugakov, V. I., "Investigation of structure, mechanical and tribological properties of short carbon fiber reinforced UHMWPE-matrix composites", *Composites Part B: Engineering*, 76: 79–88 (2015).
136. He, B. L., Yu, Y. X., and Li, L., "Preparation and tensile properties of carbon fiber reinforced polyethylene resin composite", *Advanced Materials Research*, 791: 498–501 (2013).
137. Karsli, N. G. and Aytac, A., "Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites", *Composites Part B: Engineering*, 51: 270–275 (2013).
138. Garoushi, S. K., Lassila, L. V., and Vallittu, P. K., "Short fiber reinforced composite: the effect of fiber length and volume fraction", *J Contemp Dent Pract*, 7 (5): 10–7 (2006).
139. Sui, G., Zhong, W. H., Ren, X., Wang, X. Q., and Yang, X. P., "Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers", *Materials Chemistry And Physics*, 115 (1): 404–412 (2009).
140. Turan, M. E., Sun, Y., Aydın, F., and Akgul, Y., "Influence of multi-wall carbon nanotube content on dry and corrosive wear performances of pure magnesium", *Journal Of Composite Materials*, 52 (23): 3127–3135 (2018).

141. Kong, L., Gao, Y., Lu, G., Gong, Y., Zhao, N., and Zhang, X., "A study on the bioactivity of chitosan/nano-hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering", *European Polymer Journal*, 42 (12): 3171–3179 (2006).
142. Rezaei, F., Yunus, R., and Ibrahim, N. A., "Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites", *Materials & Design*, 30 (2): 260–263 (2009).
143. Karsli, N. G., Aytac, A., and Deniz, V., "Effects of initial fiber length and fiber length distribution on the properties of carbon-fiber-reinforced-polypropylene composites", *Journal Of Reinforced Plastics And Composites*, 31 (15): 1053–1060 (2012).
144. Thongruang, W., Balik, C. M., and Spontak, R. J., "Volume-exclusion effects in polyethylene blends filled with carbon black, graphite, or carbon fiber", *Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40 (10): 1013–1025 (2002).
145. Girish, B. M., Satish, B. M., Sarapure, S., Somashekar, D. R., and Basawaraj, "Wear behavior of magnesium alloy AZ91 hybrid composite materials", *Tribology Transactions*, 58 (3): 481–489 (2015).
146. Huang, L.-P., Zhou, X.-P., Cui, W., Xie, X.-L., and Tong, S.-Y., "Maleic anhydride-grafted linear low-density polyethylene with low gel content", *Polymer Engineering & Science*, 49 (4): 673–679 (2009).
147. Huang, L.-P., Zhou, X.-P., Cui, W., Xie, X.-L., and Tong, S.-Y., "Toughening effect of maleic anhydride grafted linear low density polyethylene on linear low density polyethylene", *Journal Of Materials Science*, 43 (12): 4290–4296 (2008).
148. Shen, Y., Qi, R., Liu, Q., Wang, Y., Mao, Y., and Yu, J., "Grafting of maleic anhydride onto polyethylene through a green chemistry approach", *Journal Of Applied Polymer Science*, 110 (4): 2261–2266 (2008).
149. Razavi Aghjeh, M. K., Nazockdast, H., and Assempour, H., "Parameters affecting the free-radical melt grafting of maleic anhydride onto linear low-density polyethylene in an internal mixer", *Journal Of Applied Polymer Science*, 99 (1): 141–149 (2006).
150. Ganzeveld, K. J. and Janssen, L., "The grafting of maleic anhydride on high density polyethylene in an extruder", *Polymer Engineering & Science*, 32 (7): 467–474 (1992).
151. Qiu, W., Endo, T., and Hirotsu, T., "A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins", *European Polymer Journal*, 41 (9): 1979–1984 (2005).
152. Li, C., Zhang, Y., and Zhang, Y., "Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends", *Polymer Testing*, 22 (2): 191–195 (2003).

153. Wang, Y., Shi, Y., Shao, W., Ren, Y., Dong, W., Zhang, F., and Liu, L.-Z., "Crystallization, Structures, and Properties of Different Polyolefins with Similar Grafting Degree of Maleic Anhydride", *Polymers*, 12 (3): 675 (2020).
154. Kada, D., Koubaa, A., Tabak, G., Migneault, S., Garnier, B., and Boudenne, A., "Tensile properties, thermal conductivity, and thermal stability of short carbon fiber reinforced polypropylene composites", *Polymer Composites*, 39 (S2): E664–E670 (2018).
155. Hamid, F., Akhbar, S., and Halim, K. K., "Mechanical and thermal properties of polyamide 6/HDPE-g-MAH/high density polyethylene", *Procedia Engineering*, 68: 418–424 (2013).
156. Savaş, S., Gurbanov, N., and Doğan, M., "Effect of fiber type, fiber content, and compatibilizer on two-body abrasive wear performance of HDPE matrix composites", *Journal Of Composite Materials*, 53 (19): 2743–2760 (2019).
157. Savaş, S. and Al-Obaidi, A. Y., "Influence of PP-g-MA Compatibilization on the Mechanical and Wear Properties of Polypropylene/Thermoplastic Polyurethane Blends", *Tribology Transactions*, 61 (4): 754–764 (2018).
158. TURAN, M. E., Sun, Y., and Akgul, Y., "Improved wear properties of magnesium matrix composite with the addition of fullerene using semi powder metallurgy", *Fullerenes, Nanotubes And Carbon Nanostructures*, .
159. Azizi, H., Fallahi, H., Ghasemi, I., Karrabi, M., and Nazemian, M., "Silane Modification of Carbon Nanotubes and Preparation of Silane Cross-Linked LLDPE/MWCNT Nanocomposites", *Journal Of Vinyl And Additive Technology*, (2019).
160. Azizi, H., Morshedian, J., and Barikani, M., "Silane grafting and moisture crosslinking of polyethylene: The effect of molecular structure", *Journal Of Vinyl And Additive Technology*, 15 (3): 184–190 (2009).
161. Barzin, J., Azizi, H., and Morshedian, J., "Preparation of silane-grafted and moisture crosslinked low density polyethylene. Part II: Electrical, thermal and mechanical properties", *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 46 (3): 305–310 (2007).
162. Kuan, H.-C., Kuan, J.-F., Ma, C.-C. M., and Huang, J.-M., "Thermal and mechanical properties of silane-grafted water crosslinked polyethylene", *Journal Of Applied Polymer Science*, 96 (6): 2383–2391 (2005).
163. Xu, S., Akchurin, A., Liu, T., Wood, W., Tangpong, X. W., Akhatov, I. S., and Zhong, W.-H., "Mechanical properties, tribological behavior, and biocompatibility of high-density polyethylene/carbon nanofibers nanocomposites", *Journal Of Composite Materials*, 49 (12): 1503–1512 (2015).

164. Xu, S., Akchurin, A., Liu, T., Wood, W., Tangpong, X. W., Akhatov, I. S., and Zhong, W.-H., "Wear of carbon nanofiber reinforced HDPE nanocomposites under dry sliding condition", *Journal Of Nanotechnology In Engineering And Medicine*, 3 (4): (2012).
165. McKellop, H., Shen, F., Lu, B., Campbell, P., and Salovey, R., "Development of an extremely wear-resistant ultra high molecular weight polyethylene for total hip replacements", *Journal Of Orthopaedic Research*, 17 (2): 157–167 (1999).
166. Saikko, V. and Ahlroos, T., "Type of motion and lubricant in wear simulation of polyethylene acetabular cup", *Proceedings Of The Institution Of Mechanical Engineers, Part H: Journal Of Engineering In Medicine*, 213 (4): 301–310 (1999).
167. Saikko, V., Calonijs, O., and Keränen, J., "Effect of counterface roughness on the wear of conventional and crosslinked ultrahigh molecular weight polyethylene studied with a multi-directional motion pin-on-disk device", *Journal Of Biomedical Materials Research: An Official Journal Of The Society For Biomaterials, The Japanese Society For Biomaterials, And The Australian Society For Biomaterials And The Korean Society For Biomaterials*, 57 (4): 506–512 (2001).
168. Turell, M. E., Friedlaender, G. E., Wang, A., Thornhill, T. S., and Bellare, A., "The effect of counterface roughness on the wear of UHMWPE for rectangular wear paths", *Wear*, 259 (7–12): 984–991 (2005).
169. Saikko, V. and Kostamo, J., "RandomPOD—A new method and device for advanced wear simulation of orthopaedic biomaterials", *Journal Of Biomechanics*, 44 (5): 810–814 (2011).
170. Lim, K. L. K., Ishak, Z. M., Ishiaku, U. S., Fuad, A. M. Y., Yusof, A. H., Czigany, T., Pukanzsky, B., and Ogguniyi, D. S., "High density polyethylene/ultra high molecular weight polyethylene blend. II. Effect of hydroxyapatite on processing, thermal, and mechanical properties", *Journal Of Applied Polymer Science*, 100 (5): 3931–3942 (2006).
171. Li, K. and Tjong, S. C., "Preparation and mechanical and tribological properties of high-density polyethylene/hydroxyapatite nanocomposites", *Journal Of Macromolecular Science, Part B*, 50 (7): 1325–1337 (2011).
172. Wang, M., Joseph, R., and Bonfield, W., "Hydroxyapatite-polyethylene composites for bone substitution: effects of ceramic particle size and morphology", *Biomaterials*, 19 (24): 2357–2366 (1998).
173. Sousa, R. A., Reis, R. L., Cunha, A. M., and Bevis, M. J., "Structure development and interfacial interactions in high-density polyethylene/hydroxyapatite (HDPE/HA) composites molded with preferred orientation", *Journal Of Applied Polymer Science*, 86 (11): 2873–2886 (2002).

174. Oonishi, H., Hench, L. L., Wilson, J., Sugihara, F., Tsuji, E., Matsuura, M., Kin, S., Yamamoto, T., and Mizokawa, S., "Quantitative comparison of bone growth behavior in granules of Bioglass®, A-W glass-ceramic, and hydroxyapatite", ***Journal Of Biomedical Materials Research: An Official Journal Of The Society For Biomaterials, The Japanese Society For Biomaterials, And The Australian Society For Biomaterials And The Korean Society For Biomaterials***, 51 (1): 37–46 (2000).
175. Cao, W. and Hench, L. L., "Bioactive materials", ***Ceramics International***, 22 (6): 493–507 (1996).
176. LeGeros, R. Z., "Calcium phosphate-based osteoinductive materials", ***Chemical Reviews***, 108 (11): 4742–4753 (2008).



ÖZGEÇMİŞ

Yasin AKGÜL 1988 yılında İstanbul’da doğdu; ilk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2007 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde öğrenime başlayıp 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında başladığı, yüksek lisans eğitimini 2015 yılında Karabük Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği anabilim dalında tamamlamıştır. 2015 yılından itibaren doktora çalışmalarını yürütmektedir. 2013 yılından beri Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Karabük Üniversitesi, Demir Çelik Enstitüsü Merkez / KARABÜK

Tel : 444 0 478

E-posta : yasinakgul@karabuk.edu.tr