

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**UHMWPE/SELÜLOZ POLİMER KOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE UYUMLAŞTIRICI ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

SONAY ÖZCAN

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

UHMWPE/SELÜLOZ POLİMER KOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI VE UYUMLAŞTIRICI ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

SONAY ÖZCAN

Dr. Öğr. Üyesi Merve DANDAN DOĞANCI
Danışman, Kocaeli Üniv.
Doç. Dr. Rıdvan YAMANOĞLU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.
Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniv.





Tezin Savunulduğu Tarih: 26.12.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim hayatımın başladığı andan itibaren bilgi ve deneyimleri ile yol göstericim, idealist yaklaşımlarıyla örnek aldığım değerli danışman hocam sayın Dr. Öğr. Üyesi Merve DANDAN DOĞANCI'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışması sırasında değerli fikirleriyle katkıda bulunan ve desteklerini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Erdiç DOĞANCI hocama, teknik bilgi ve birikimiyle çalışmaya katkı sağlayan Doç. Dr. Rıdvan YAMANOĞLU hocama, Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi bölümünde güler yüzleri ve samimiyetleriyle değerli bilgi donanımlarını esirgemeyip bizlerle paylaşan tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunuyorum.

Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi'ne 2019/044 nolu yüksek lisans projesi kapsamında tez çalışması için sağlamış olduğu maddi desteğinden ötürü teşekkür ederim.

Bu süreçte emeği geçen Adem KARAMAN'a, Bahar VURAL'a ve Ayşegül UZUNER'e teşekkür ediyorum.

Bulunmuş olduğum bu noktaya gelene kadar her daim vermiş oldukları desteklerinden dolayı hayattaki en büyük hazinem olan canım annem, canım babam, canım ablam ve sevgili yol arkadaşıma hayat boyu teşekkürlerimi sunuyorum.

Aralık - 2019

Sonay ÖZCAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
GİRİŞ.....	1
1. GENEL BİLGİLER.....	3
1.1. Polietilen (PE).....	3
1.1.1. Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE).....	5
1.2. Selüloz Esaslı Polimerler.....	8
1.2.1. Karboksi Metil Selüloz (CMC).....	9
1.2.2. Mikrokristalin Selüloz (MCC).....	10
1.2.3. Nanokristalin Selüloz (NCC).....	11
1.2.4. Diğer selüloz esaslı polimerler.....	13
1.3. Polietilen-aşı- Maleik Anhidrit Uyumlaştırıcılar (PE-g-MA).....	15
1.4. Kompozitler.....	16
1.5. Sinterleme Prosesi.....	17
1.5.1. Polimerlerde sinterlenme.....	20
1.5.2. Sinterlemeyi etkileyen parametreler.....	21
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	24
2.1. Polietilen/Selüloz Kompozitleri.....	25
2.2. Polietilen Kompozitlerde PE-g-MA Uyumlaştırıcılar.....	27
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	28
3.1. Malzemeler.....	28
3.2. Yöntem.....	28
3.2.1. UHMWPE/Selüloz polimer kompozitlerin hazırlanması.....	28
3.2.1.1. Homojen UHMWPE/Selüloz ve UHMWPE/Selüloz/ PE-g-MA polimer karışımlarının hazırlanması.....	30
3.2.1.2. UHMWPE/Selüloz ve UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA polimer karışımlarının basınç etkisi ile kalıplanması.....	30
3.2.1.3. UHMWPE/Selüloz ve UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA polimer karışımlarının sıcaklık etkisi ile sinterlenmesi.....	31
3.2.2. Karakterizasyon.....	33
3.2.2.1. Sertlik testi.....	33
3.2.2.2. Hava geçirgenlik testi.....	34
3.2.2.3. Yüzey özelliklerinin incelenmesi.....	35
3.2.2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi.....	35
3.2.2.3.2. Temas açısı ölçüm.....	36
3.2.2.4. Termal analizler.....	37

3.2.2.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi.....	37
3.2.2.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1. Saf UHMWPE Peletlerine Ait Sonuçlar.....	39
4.2. UHMWPE/Selüloz Kompozitleri.....	43
4.2.1. UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitleri.....	43
4.2.1.1. Sertlik testi.....	44
4.2.1.2. Hava geçirgenliği testi.....	47
4.2.1.3. Temas açısı.....	49
4.2.1.4. SEM analizi.....	51
4.2.1.5. Termal özelliklerin incelenmesi.....	54
4.2.2. UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitleri.....	57
4.2.2.1. Sertlik testi.....	57
4.2.2.2. Hava geçirgenliği testi.....	59
4.2.2.3. Temas açısı.....	62
4.2.2.4. SEM analizi.....	64
4.2.2.5. Termal özelliklerin incelenmesi.....	68
4.2.3. UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitleri.....	70
4.2.3.1. Sertlik testi.....	70
4.2.3.2. Hava geçirgenliği testi.....	73
4.2.3.3. Temas açısı.....	75
4.2.3.4. SEM analizi.....	77
4.2.3.5. Termal özelliklerin incelenmesi.....	80
4.2.4. UHMWPE/Selüloz kompozitlerine ait sonuçların karşılaştırılması.....	81
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	86
KAYNAKLAR.....	88
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER.....	95
ÖZGEÇMİŞ.....	96

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Etilenin polimerizasyonu ile PE eldesi.....	3
Şekil 1.2.	Selülozun molekül yapısı ($DP = 2n+2$).....	8
Şekil 1.3.	CMC'nin kimyasal yapısı.....	9
Şekil 1.4.	MCC'nin kimyasal yapısı.....	10
Şekil 1.5.	NCC'nin kimyasal yapısı.....	11
Şekil 1.6.	PE-g-MA kopolimerinin kimyasal yapısı.....	16
Şekil 1.7.	Sinterleme yöntemleri.....	18
Şekil 1.8.	Çift küre sinterleme modeli.....	19
Şekil 1.9.	Sinterleme sırasında tozlarda meydana gelen boyun oluşumunun SEM görüntüleri a) 8 µm b) 20 µm.....	20
Şekil 1.10.	İnce (1-10 µm) ve kaba (50-200 µm) taneli tozlarda sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi.....	22
Şekil 1.11.	Geleneksel tek yönlü presin şematik gösterimi.....	23
Şekil 3.1.	Polimer karışımların hazırlanması, presleme ve sinterleme şeması.....	30
Şekil 3.2.	Manuel hidrolik pres, tek eksenli kalıp ve elde edilen pelet şeklindeki kompozitler.....	32
Şekil 3.3.	Etüvde teflon plaka üzerine yerleştirilerek sinterleme prosesinden geçirilen UHMWPE/Selüloz ve UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA kompozit peletleri.....	33
Şekil 3.4.	Shore-D başlı bir Zwick/Roell Shoremetre cihazı (Durametre).....	35
Şekil 3.5.	Çift taraflı hava geçirgenlik kalıbı ve vakum cihazı.....	35
Şekil 3.6.	FEI marka QUANTA FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM).....	37
Şekil 3.7.	Theta Lite temas açısı ölçüm cihazı.....	37
Şekil 3.8.	Mettler Toledo DSC1 Star System marka DSC cihazının genel görünümü.....	38
Şekil 3.9.	TA Q50 model termal gravimetrik analiz cihazının genel görünümü.....	39
Şekil 4.1.	a) 150 °C-30 dk b) 150 °C-60 dk c) 150 °C-120 dk sinterlenmiş saf UHMWPE peletlerin 250X büyütmede SEM görüntüleri.....	41
Şekil 4.2.	a) 165 °C-10 dk b) 165 °C-30 dk c) 165 °C-60 dk sinterlenmiş saf UHMWPE peletlerin 250X büyütmede SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.3.	a) 175 °C-10 dk b) 175 °C-15 dk c) 180 °C-5 dk sinterlenmiş saf UHMWPE peletlerin 250X büyütmede SEM görüntüleri.....	42
Şekil 4.4.	a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk ve c) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin % CMC konsantrasyon değişimine karşı sertlik grafiği.....	46

Şekil 4.5.	a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk ve c) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin % CMC konsantrasyon değişimine karşı hava geçirgenliği grafiği.....	49
Şekil 4.6.	a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk ve c) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin % CMC konsantrasyon değişimine karşı su temas açısı grafiği.....	51
Şekil 4.7.	150 °C-30 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	52
Şekil 4.8.	165 °C-10 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	54
Şekil 4.9.	180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4.10.	a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin DSC termogramları.....	56
Şekil 4.11.	a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk koşullarında sinterlenen kompozitlere ait TGA eğrileri.....	57
Şekil 4.12.	a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk c) 165 °C-30 dk d) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin % MCC konsantrasyon değişimine karşı sertlik grafiği.....	60
Şekil 4.13.	a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk c) 165 °C-30 dk d) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin % MCC konsantrasyon değişimine karşı hava geçirgenliği grafiği.....	63
Şekil 4.14.	a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk c) 165 °C-30 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin % MCC konsantrasyon değişimine karşı su temas açısı grafiği.....	65
Şekil 4.15.	150 °C-30 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	68
Şekil 4.16.	165 °C-10 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.17.	165 °C-30 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	70
Şekil 4.18.	180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.19.	a) 165 °C-10 dk b) 165 °C-30 dk koşullarında sinterlenen UHMWPE/MCC kompozitlerinin DSC termogramları.....	71
Şekil 4.20.	a) 165 °C-10 dk b) 165 °C-30 dk koşullarında sinterlenen kompozitlere ait TGA eğrileri.....	75
Şekil 4.21.	a) 165 °C-10 dk b) 165 °C-30 dk c) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin % NCC konsantrasyon değişimine karşı sertlik grafiği.....	73

Şekil 4.22.	a) 165 °C-10 dk b) 165 °C-30 dk c) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin % NCC konsantrasyon değişimine karşı hava geçirgenliği grafiği.....	77
Şekil 4.23.	a) 165°C-10 dk b) 165°C-30 dk c) 180°C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin %NCC konsantrasyon değişimine karşı temas açısı grafiği.....	79
Şekil 4.24.	165°C-10 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	80
Şekil 4.25.	165°C-30 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	81
Şekil 4.26.	180°C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri.....	82
Şekil 4.27.	165°C-30 dk dk koşulunda sinterlenen UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin DSC termogramları.....	82
Şekil 4.28.	165°C-10 dk koşulunda sinterlenen UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlere ait TGA eğrileri.....	83
Şekil 4.29.	185°C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/Selüloz kompozitlerin hava geçirgenliği grafikleri.....	85
Şekil 4.30.	185°C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/Selüloz kompozitlerin sertlik grafikleri.....	86
Şekil 4.31.	185°C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/Selüloz kompozitlerin temas açısı grafikleri.....	87

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	PE türleri.....	4
Tablo 1.2.	PE özellikleri ve kullanım alanları.....	5
Tablo 1.3.	UHMWPE ve HDPE'nin genel özellikleri.....	6
Tablo 1.4.	NCC'nin mekanik özelliklerinin endüstriyel fiberlerle karşılaştırılması.....	12
Tablo 1.5.	Selüloz türevleri ve kullanım yerleri.....	14
Tablo 1.6.	Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler.....	18
Tablo 3.1.	DeneySEL çalışmalarında kullanılan malzemeler.....	29
Tablo 3.2.	Farklı oran ve koşullarda hazırlanan UHMWPE/Selüloz polimer kompozitlerin içerikleri.....	31
Tablo 3.3.	Hazırlanan UHMWPE/Selüloz kompozit karışımlarının % ağırlıkça bileşimleri.....	30
Tablo 3.4.	Polimer kompozitlerine uygulanan test ve analizler.....	34
Tablo 4.1.	Sinterlenen saf UHMWPE peletlerin proses koşulları ve sinterlenme sonucu.....	40
Tablo 4.2.	Farklı koşullarda sinterlenen UHMWPE peletlerin sertlik, hava geçirgenliği ve su temas açısı sonuçları.....	43
Tablo 4.3.	150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında farklı oranlarda sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin sertlik sonuçları.....	45
Tablo 4.4.	150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında farklı oranlarda sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin hava geçirgenlik sonuçları.....	48
Tablo 4.5.	150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında farklı oranlarda sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin temas açısı değerleri.....	50
Tablo 4.6.	150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin sertlik sonuçları.....	59
Tablo 4.7.	150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin hava geçirgenlik sonuçları.....	62
Tablo 4.8.	Farklı koşullarda sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin temas açısı değerleri.....	64
Tablo 4.9.	165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında farklı oranlarda sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin sertlik sonuçları.....	73
Tablo 4.10.	165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında farklı oranlarda sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin hava geçirgenlik sonuçları.....	76
Tablo 4.11.	Farklı koşullarda sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerinin su temas açıları.....	78

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

M_A	: Moleküler ağırlık, (g/mol)
T_g	: Camlı geçiş sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
T_m	: Erime sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
T_{Erg}	: Ergime Sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
T_{Sin}	: Sinterleme Sıcaklığı, ($^{\circ}C$)
T_{Tam}	: Tammen Sıcaklığı, ($^{\circ}C$)

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
CMC	: Carboxymethyl Cellulose (Karboksi Metil Selüloz)
CMHEC	: Carboxymethyl Hydroxyethyl Cellulose (Karboksimetil-Hidroksietil Selüloz)
DP	: Polimerizasyon Derecesi
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
EC	: Ethyl Cellulose (Etil Selüloz)
HDPE	: High Density Polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)
HDXLPE	: High Density Cross Linked-Polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Çapraz Bağlı Polietilen)
HEC	: Hydroxyethyl Cellulose (Hidroksietil Selüloz)
HPC	: Hydroxypropyl Cellulose (Hidroksipropil Selüloz)
LDPE	: Low Density Polyethylene (Düşük Yoğunluklu Polietilen)
LLDPE	: Linear Low Density Polyethylene (Doğrusal Düşük Yoğunluklu Polietilen)
MC	: Methyl Cellulose (Metil Selüloz)
MCC	: Microcrystalline Cellulose (Mikrokristalin Selüloz)
MDPE	: Middle Density Polyethylene (Orta Yoğunluklu Polietilen)
NCC	: Nanocrystalline Cellulose (Nano Kristalin Selüloz)
PE-g-MA	: Polietilen-graft-Maleik Anhidrit
PE	: Polietilen
PEX	: Cross Linked Polyethylene (Çapraz Bağlı Polietilen)
PI	: Poliimid
PLA	: Poli(laktik asit)
PTFE	: Politetrafloroetilen
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA	: Termo Gravimetrik Analiz

UHMWPE : Ultra High Molecular Weight Polyethylene (Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen)
VLDPE : Very Low Density Polyethylene (Çok Düşük Yoğunluklu Polietilen)



UHMWPE/SELÜLOZ POLİMER KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI VE UYUMLAŞTIRICI ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE), diğer polietilen (PE) türlerine göre oldukça yüksek molekül ağırlığından dolayı üstün karakteristik özelliklere ve geniş kullanım alanına sahip bir mühendislik termoplastiğidir. Selüloz ise reaktif yüzeye sahip düşük fiyatlı bir doğal polimerdir. Yüksek darbe dayanımı ve aşınma direnci sebebiyle polimer matrisi olarak tercih edilen hidrofobik yapıdaki UHMWPE'nin hidrofilik selüloz türevleriyle olan uyumu iyi değildir. Bu nedenle hidrofobik ve hidrofilik iki polimeri birleştirerek yüksek darbe direncine sahip bir kompozit elde edebilmek için uyumlaştırıcı kullanılması gerekmektedir.

Bu çalışmada hidrofobik karakterdeki UHMWPE ve hidrofilik selüloz polimerleri karıştırılıp sinterleme tekniği kullanılarak gözenekli yapıda kompozitler elde edildi. Selüloz türevi olan karboksimetil selüloz (CMC), mikrokristalin selüloz (MCC) ve nanokristalin selüloz (NCC)'nin UHMWPE matrisinde etkili bir şekilde dağılımını sağlayabilmek için maleik anhidrit aşılınmış polietilen (PE-g-MA) uyumlaştırıcı olarak kullanıldı. Elde edilen polimer kompozitlerinin hem sert hem de gözenekli olup filtre, membran vb. uygulamalarda kullanılabilmesi için UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA kompozitleri farklı sinterleme sıcaklığı ve soğutma hızlarında hazırlandı ve sinterleme parametrelerinin kompozitlerin sertlikleri, hava geçirgenlikleri, ısısız, morfolojik ve yüzey özellikleri üzerine etkisi incelendi. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan PE-g-MA'nın polimer kompozitlerin özellikleri üzerine etkileri araştırıldı.

Anahtar Kelimeler: UHMWPE, Selüloz, Kompozit, Uyumlaştırıcı.

PREPARATION OF UHMWPE/CELLULOSE POLYMER COMPOSITES AND INVESTIGATION OF COMPATIBILIZER EFFECT

ABSTRACT

Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), which has superior characteristic properties and wide usage area when compared to other types of polyethylene (PE), is an engineering thermoplastic due to its quite high molecular weight. Cellulose is a low-priced natural polymer with a reactive surface. The hydrophobic UHMWPE which is generally preferred as polymer matrix due to its high impact resistance and abrasion resistance is not compatible with hydrophilic cellulose derivatives. Therefore, it is necessary to use a compatibilizer to combine both hydrophobic and hydrophilic polymers to obtain a high impact resistant composite.

In this study, hydrophobic UHMWPE and hydrophilic cellulose polymers were mixed and porous composites were obtained by using sintering technique. Maleic anhydride grafted polyethylene (PE-g-MA) was used as the compatibilizer to ensure efficient distribution of cellulose derivatives, microcrystalline cellulose (MCC), carboxymethyl cellulose (CMC) and nanocrystalline cellulose (NCC), in the UHMWPE matrix. The hard and porous UHMWPE/Cellulose/PE-g-MA composites were prepared at different sintering temperatures and cooling rates to be used in industrial applications such as filter, membranes etc. and the effects of sintering parameters on the hardness, air permeability, thermal, morphological and surface properties of the composites were examined. The effects of PE-g-MA, which is used as a compatibilizer, on the properties of polymer composites were investigated.

Keywords: UHMWPE, Cellulose, Composite, Compatibilizer.

GİRİŞ

Kompozit malzemeler havacılık, otomotiv, inşaat, ve elektronik gibi birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, bu malzemelerin kullanım yerlerinde yüksek mukavemet, hafiflik, dış hava koşullarına dayanıklılık, darbe dayanımı ve minimum maliyet gibi birçok özelliği karşılayacak nitelikte olması istenmektedir [1]. Otomobil ve yapı endüstrisi daha iyi mekanik ve termal özellikler elde etmek için düşük yoğunluğun yanı sıra aynı zamanda ucuz katkı maddelerinin kullanımını öngörmektedirler [2]. Dünyada çevresel bilincin ortaya çıkmasıyla cam, karbon, poliester, epoksi, poliüretan vb. içeren kompozitlerin üretimi yerine yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doğal lif esaslı kompozitlerin üretilmesinin ve kullanımının gerekli olduğu anlayışı yaygınlaşmaktadır [3]. Maliyet ve çevresel faktörler açısından düşünüldüğünde inorganik dolgu maddeleri ile karşılaştırıldığında yenilenebilir biyokütleden elde edilmesi, düşük yoğunlukları, düşük fiyatı, malzeme prosesinde aşınma olmaması, reaktif yüzeyi gibi nedenlerle polimer matrisinde selüloz kullanımı yaygın bir şekilde artmaya başlamıştır [4, 5]. Fakat kullanılan polimer matrislerinin çoğu hidrofobik olduğundan hidrofilik yapıdaki selüloz ile arayüzey bağlanmayı geliştirip kimyasal bir köprü oluşturmak için uyumlaştırıcı kimyasalların kullanılması gerekmektedir [6-8].

Bu tez çalışmasında UHMWPE ile farklı selüloz türevi polimerler (CMC, MCC, NCC) karıştırılarak sinterleme yöntemiyle sert ve aynı zamanda gözenekli bir kompozit yapı elde edilmesi amaçlanmıştır. Bunun için farklı sinterleme ve soğutma sıcaklık ve sürelerinde kompozitler hazırlanmış, sinterleme parametrelerinin kompozit yapı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca uyumlaştırıcı olarak PE-g-MA ilave edilerek uyumlaştırıcı varlığının ve konsantrasyonunun kompozitlerin sertlik, hava geçirgenliği, ısıl, morfolojik ve yüzey özelliklerine etkileri incelenerek, elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir. Anhidrit gruplarının, kimyasal bağ oluşturmak üzere hidrofob karakterdeki UHMWPE ve selülozun hidroksil grupları ile reaksiyona girerek

aglomerasyonu önlediği, arayüzey yapışmasını ve daha sonra elde edilen karışımların birçoğunun fiziksel özelliklerini geliştirdiği belirlenmiştir [9].

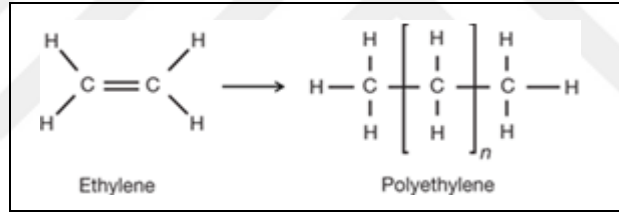
Tez çalışmasında kullanılan selülozik polimerlerin UHMWPE'nin yüzey özellikleri üzerine etkisini araştırmak üzere temas açısı ölçüm cihazı, yüzey morfolojisinden etkin bir sinterlemenin oluşup oluşmadığını anlamak için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), termal davranışları belirlemek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) cihazları kullanılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında Bölüm 1'de PE türleri ve selüloz türevlerinden bahsedilmiş, çalışmada kullanılan UHMWPE, CMC, MCC, NCC ve PE-g-MA'nın kimyasal yapıları verilmiştir. UHMWPE/Selüloz polimer kompozitlerinin elde edilmesinde kullanılan sinterleme prosesinin avantajından, bu süreci etkileyen parametrelerin başında gelen 'presleme' işleminin, son ürünün fiziksel ve yüzey özellikleri açısından önemi vurgulanmıştır. Bölüm 2'de sinterleme tekniği kullanılarak PE, selüloz ve PE-g-MA ile literatürde yapılmış olan çalışmalardan bahsedilmiştir. Bölüm 3'te çalışmada kullanılan malzemelerin genel özellikleri verilip, polimer karışım ve kompozitlerin hazırlanış aşamaları tablo ve şekillerle ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Kompozitleri karakterize etmek için yapılan test ve analizlerden, kullanılan alet ve cihazlardan bahsedilmiştir. Bölüm 4'te farklı konsantrasyonlarda ve farklı sinterleme koşullarında hazırlanan polimer kompozitlerinin karakterizasyonları yapılarak optimum sinterleme koşullarını belirlemek için test ve analiz sonuçları değerlendirilmiştir. Son olarak Bölüm 5'te, Bölüm 4'te elde edilen tüm bulgular tartışılıp neden-sonuç ilişkisi ile birlikte verilmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Polietilen (PE)

Polietilen (PE), üretimi ve tüm dünya çapında tüketimi en fazla olan polimerlerden biridir. 1933 yılında kazara keşfedilen PE nem emme özelliği sıfır olan hidrofobik bir malzemedir. $(-CH_2CH_2-)_n$ molekül formülü ile gösterilen PE, doğal gazın (metan, etan ve propan karışımı) yapısı değiştirilerek veya ham petrolün katalitik ayırmayla benzine dönüştürülmesi sonucu elde edilir [10]. Sadece van der Waals kuvvetinin etkili olduğu etilen gazı, moleküller arası bağın miktarı ve yoğunluğu arttıkça çift bağını açar ve monomerler birleşerek uzun zincirler oluşur, katılaşıyor ve termoplastik PE'yi oluştururlar (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Etilenin polimerizasyonu ile PE eldesi

PE 'yüksek basınçlı' ve 'düşük basınçlı' olmak üzere iki şekilde üretilir. Yüksek basınçlı üretimde genelde düşük yoğunluklu polietilen (LDPE), düşük basınçlı üretimde yüksek yoğunluklu (HDPE) ve doğrusal düşük yoğunluklu (LLDPE) polietilen elde edilir. Radikalik, anyonik, iyon koordinasyon ve kationik polimerizasyon yöntemlerinden biri ile Tablo 1.1'de görüldüğü gibi farklı tiplerde PE üretimi sağlanabilir [11].

Tablo 1.1. PE türleri

PE Türü	Açılımı
UHMWPE	Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HDXLPE	Yüksek yoğunluklu çapraz bağlı polietilen
PEX	Çapraz bağlı polietilen
MDPE	Orta yoğunluklu polietilen
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen
LLDPE	Lineer düşük yoğunluklu polietilen
VLDPE	Çok düşük yoğunluklu polietilen

PE lineer ve dallanmış molekülleri olan bir polimerdir ve yarı kristalin yapı gösterirler. Kristalin yapının oluşması, molekül zincirlerinin lineer, dallanmış ve çapraz bağlı olmasına ve moleküller arası kuvvetlere bağlıdır. Moleküllerdeki dallanmalar polimer zincirlerin yaklaşmalarını önleyeceği için kristallenmeyi olumsuz etkiler. Yüksek basınçla elde edilen PE'de daha fazla dallanma görüleceğinden kristalitesi daha düşüktür. Düşük basınçta üretilen PE ise tamamen kristalindir ve fazla dallanma yoktur. Moleküller arası bağlar kuvvetli olursa, kristalin yapının meydana gelmesi kolaylaşır.

Ticarileştirilen ilk PE ürünü, serbest radikallerle polimerleştirilen LDPE olmuştur. Daha sonra kromlu katalizör ve Ziegler Natta katalizörünü temel alan yeni polimerleştirme kimyasalları ürünün kullanım alanını genişletmiştir [12]. LDPE, farklı katalizörler kullanılarak üretilmesi ve geliştirilmiş performansı sayesinde enerji iletimi, gıda paketlemeleri, endüstriyel depolama, ulaşım endüstrileri elektronik ve ev eşyaları yapımı gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Teknolojideki gelişmeler sayesinde polietilenin işlevselliği daha artmış ve petrol ve doğal gazın en etkili şekilde kullanıldığı alan olmuştur.

PE kalıplama, ekstrüzyon, dökme gibi yöntemlerle kolayca şekillendirilip kalıplanabilir. Ucuz olmasından dolayı genellikle yapı sektöründe kullanılır, kolayca şekil verilebilir ve kalıplanabilir. Suyu çok az emen, sert, sağlam, dayanıklı ve boyut kararlılığı olan bir malzemedir. İyi bir gaz engelleyicidir ve asit, gres ve petrol gibi kimyasallara karşı iyi direnç gösterir. İnce film olarak hazırlandığında şeffaf ve renksizken, film kalınlığı arttıkça beyazımsı opak hale gelir. PE çok iyi kendi kendini söndürebilme özelliği ile elektrik kablolarında kullanılır. Aynı zamanda mor ötesi ışığa direnç özellikleri vardır. Kaplar, plastik kutular, mutfak eşyaları, kaplamalar, boru ve tüp, oyuncak, kablolarda yalıtkan tabakalar, paketleme ve ambalaj filmi gibi çok yaygın bir kullanım alanı olup düşük maliyetlidir. Mekanik özellikleri, molekül ağırlığı, kristal yapısı ve dallanma tipine bağlıdır. Bazı PE türlerinin temel özellikleri ve kullanım alanları Tablo 1.2 ile verilmiştir.

Tablo 1.2. PE özellikleri ve kullanım alanları

PE Türleri	Temel Özellikleri	Kullanım Yeri
HDPE	Üzerinde bulunan kısa yan dallardan dolayı ana zincirleri birbirlerine daha yakındır. T_m 'i 165 °C'dir.	Eczacılığa ait şişeler, örgüsüz kumaşlar
LDPE	Dallanmış yan zincirlere sahiptir. Kimyasallara karşı dirençli değildir. T_m 'i 105 °C'dir.	Esnek taşıyıcı uygulamalar, tek kullanımlık ve ince folyo ve paketlemeler
LLDPE	Ana zincire sık ve kısa yan zincirler bağlanmıştır. 0,90–0,93 g/cm ³ aralığında yoğunluğa sahiptir. T_m 'i 120 °C'dir.	Torba ve çantalar
VLDPE	Diğer PE türlerine göre daha fazla miktarda olan α -olefinlerin esnek alkil dalları, paketleme yoğunluğunu ve kristalliği düşürür, bu da yüksek tokluk ve elastikiyet ile sonuçlanır, çok düşük gerilme mukavemeti ve erime noktasına neden olur. 0,890-0,914 g/cm ³ aralığında yoğunluğa sahiptir.	Buz torbaları, dondurucu filmler ve gıda paketleme
UHMWPE	Düşük sürtünme katsayısına sahiptir. Korozyon, aşınmaya ve darbelere karşı dayanıklıdır. 0,931-0,949 g/cm ³ aralığında yoğunluğa sahiptir.	Ortopedik implantlarda, toplam kalça kemiği, kaval kemiği platosu, diz eklemlerinde ve diz kapağı protezlerinde

1.1.1. Ultra Yüksek Molekül Ağırlıklı Polietilen (UHMWPE)

Bir mühendislik termoplastiği olan UHMWPE 1958'den beri ticari olarak üretilmekte olan doğrusal, çok uzun bir zincire (2-6 milyon) sahip, yüksek yoğunluklu, düşük basınçlı bir polietilendir [13]. Bir katalizör eşliğinde reaksiyona girerek etilen monomerlerinin sentezlenmesiyle elde edilir. Ortalama molekül ağırlığı, yüksek molekül ağırlıklı HDPE'nin yaklaşık on katıdır. Uzun zincirler, yüksek darbe dayanımlı bir termoplastiğe kıyasla daha dayanıklı ve sert bir yapı oluşmasını sağlar. Aşınmaya direnci teflondan daha iyi, karbon çeliğine kıyasla 15 kat daha yüksektir, bu da proses kolaylığı ve istenilen yüzey morfolojisini sağlar. Aynı zamanda maksimum çekme dayanımı yaklaşık 48 MPa değeri ile HDPE'den daha yüksektir. Tablo 1.3'de UHMWPE ve HDPE'nin karşılaştırmalı olarak özellikleri görülmektedir.

Tablo 1.3. UHMWPE ve HDPE'nin genel özellikleri [14]

Özellik	HDPE	UHMWPE
Moleküler Ağırlık (10^6 g/mol)	0,05-0,25	2-6
Erieme Sıcaklığı (°C)	130-137	125-138
Özgül ağırlık	0,952-0,965	0,932-0,945
Young modülü (Gpa)	0,4-4,0	0,8-1,6
Akma sınırındaki gerilme direnci (Mpa)	26-33	21-28
Üst çekme dayanımı (Mpa)	22-31	39-48
Son kopma uzaması (%)	10-1200	350-525
Kristallenme derecesi (%)	60-80	39-75

UHMWPE, çok yüksek moleküler kütleye sahip bir polietilen türüdür. Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO 11542) (ISO 2001), UHMWPE'yi en az 1 milyon g/mol moleküler ağırlığa sahip olarak tanımlarken, Amerikan Test ve Malzemeler Derneği (ASTM), UHMWPE'nin 3,11 milyon g/mol'den büyük bir moleküler ağırlığa sahip olduğunu belirtir [15]. Moleküler kütesinin yanısıra polimerin mikro yapısı da fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynar. Çoğu polietilen gibi en az iki iç içe geçme fazından oluşan yarı kristalli bir polimer olan UHMWPE tribolojik davranışı, iyonlaştırıcı radyasyon veya çapraz bağlama kullanarak sterilizasyon gibi işleme koşullarının neden olduğu morfoloji ve kimyasal değişikliklere güçlü bir şekilde bağlıdır [16].

Toplam eklem artroplastisinde üstün mekanik özelliklere sahip olması ve diğer polimerlere karşı aşınma direncinden dolayı uzun ve nispeten başarılı bir geçmişe sahip olması ile tanınan UHMWPE, 50 yıldan uzun süredir taşıyıcı madde olarak kullanılmıştır. Bozulmuş kıkırdak yerine polimer astar kullanılması fikri, 1950'lerin sonlarına dayanır. Sir John Charnley, kalça protezi için metalik bir femoral kafaya dayanan doğal asetabulumun yerini alacak taşıyıcı malzeme olarak düşük sürtünmeli bir polimer olan politetrafloroetilen (PTFE)'i kullanmıştır [17]. PTFE'nin kabul edilemez derecedeki düşük aşınma direnci nedeni ile ilk "düşük sürtünme artroplastileri" birkaç yıllık implantasyon sürecinden sonra önemli ölçüde başarısız olunca 1962'de benzer şekilde düşük sürtünmeli ancak aşınmaya daha dirençli bir polimer olan UHMWPE, Charnley'in kalça artroplastisindeki PTFE'den daha iyi performans göstererek önüne geçmiştir. O zamandan beri kendinden yağlamalı yapışmaz yüzeyi ve biyouyumlu oluşuyla kalça ve bacak

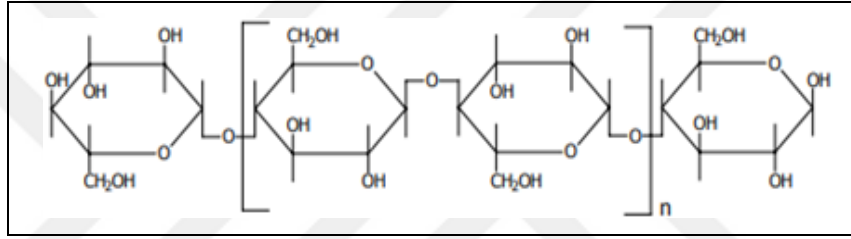
protezlerinde ve diz-omuz gibi diğer yapay eklemler için önemli bir biyomalzeme olarak kullanılmaya devam etmektedir [1].

Karakteristik ultra yüksek molekül ağırlığı sayesinde UHMWPE, herhangi bir plastiğin hem en yüksek aşınma direncine hem de en yüksek darbe dayanımına sahiptir. Öyle ki, bir inç kalınlığında bir levha 0,38 kalibrelik bir tabanca fumesini altı fit mesafede durdurabilir. Statik ve dinamik sürtünme katsayıları çelikten ve diğer birçok plastikten önemli ölçüde düşüktür. UHMWPE ayrıca iyi kimyasal dirence, ihmal edilebilir su emilimine ve mükemmel yalıtım ve dielektrik özelliklere sahiptir. Aşınma direnci ve tokluk ile birleştiğinde UHMWPE, düşük sürtünme katsayısı, düşük sıcaklıkta mükemmel darbe dayanımı, kendinden yağlamalı yapışmaz yüzeyi, kokusuz, tatsız ve zehirli etkisi olmayıp biyouyumlu bir polimer oluşu nedeniyle tercih sebebidir. Üstün fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri sayesinde tekstil, kağıt, üretim hatlarının kayar kısımları, makine, madencilik, deniz halatları, rulmanlar, yüksek performanslı fiber ürünleri gibi birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır [18, 19].

UHMWPE, yüksek molekül ağırlığından dolayı sahip olduğu yüksek erime viskozitesi nedeniyle enjeksiyonla kalıplama gibi geleneksel yöntemler ile işlenemez. Bu nedenle, genellikle, polimerik tozların soğuk olarak sıkıştırılmasını ve ardından yüksek sıcaklıklarda sinterlenmesini içeren toz işleme tekniği ile işlenir [20]. UHMWPE'nin işlenebilirliği toz partiküllerinin morfolojisine bağlıdır. Literatürde özellikle lif morfolojisine sahip olan tozların sinterlemeden sonra iyi fiziksel özellikler sağladığı belirtilmektedir [20]. Bunun yanında partikül büyüklüğü, partikül boyut dağılımı, sinterleme sıcaklığı ve süresi, soğutma hızı ve süresi gibi parametreler genel olarak UHMWPE'nin sinterlenmesinde etkilidir. UHMWPE, uygun sinterlenme sıcaklığı ile kademeli yavaş bir soğutma yapıldığında sağlam kristaller oluşturur ve fiziksel özellikleri yüksek olur. İyi kristallenme yapıldığında yüzeyde nanometre mertebesinde bir porozite elde edilir ve su damlaları yüzeyden içeriye giremez (süper hidrofobiklik). UHMWPE, %85'e kadar kırılma gerilmeleri, %95'e kadar gerilmeler ve geleneksel eriyik işlemleriyle elde edilenlerin %98'ine kadar yoğunluklar verecek şekilde toz sıkıştırma ve sinterleme yoluyla pratik ve ekonomik olarak işlenebilmektedir.

1.2. Selüloz Esaslı Polimerler

Selüloz doğada saf halde bulunmayıp %40 oranında odunun, %60-80 oranında ketenin, %90 oranında pamuğun olmak üzere bitkilerin ana yapısını oluşturur. Selülozun molekül formülü $(C_6H_{10}O_5)_x$ ile karbonhidrat yapısındadır [21]. Karbonhidratlar, yapılarında aldehit veya keton şeklinde bir karbonil gurubu ile farklı sayılarda OH grupları içeren bileşiklerdir. Altıdan az C atomu içeren karbonhidratlar monosakkarit, iki monosakkaritin bir araya gelmesiyle oluşan yapılar disakkarit, çok sayıda monosakkaritin oluşturduğu yapılar ise polisakkaritlerdir. Selüloz ise β -glukoz monosakkaritlerinin birleşmesiyle oluşan polisakkarit yapısındadır.



Şekil 1.2. Selülozun molekül yapısı ($DP = 2n+2$)

Selüloz polimerleri çok sayıda (n) β -D glukoz monomerinin 1. ve 4. karbonları arasında oksijen bağlarıyla birbirine bağlanmasıyla oluşurlar. Şekil 1.2'de görüldüğü gibi her bir glukoz monomerinde oksitlenmeye karşı hassas olan üç adet hidroksil grubu bulunduğundan selüloz molekülleri lif yapıda tek başlarına bulunmayıp hidrojen bağlarıyla bağlıdırlar [22]. Bu hidrojen bağları sayesinde selüloz hidrofil (suyu seven) özellik gösterirler [23, 24]. Su moleküllerini çeken bu polar gruplar sayesinde çözünmez ama şişerler. Polar OH grupları aynı zamanda hidrojen bağları ile D-glukoz yapılarının birbirine yakın ve düzenli bir şekilde dizilmesini sağlayarak sert ve stabil kristalin bölgeleri oluşturur [25]. Selüloz mikrolifleri, daha yüksek tokluk ve reaktivite ile karakterize edilir ve bu nedenle daha büyük çaplara sahip selüloz liflerine kıyasla polimere daha iyi yapışarak sinterlenebilme özelliğine sahiptir. Ancak hidrofil yapıdaki doğal liflerin genellikle hidrofob yapıdaki polimer matrisler ile uyumsuz olması ve yüksek işlem sıcaklıklarında bozunma olasılıkları onların kompozitlerde kullanımını sınırlamaktadır [1]. Hidroksil gruplarından dolayı hidrofil özellik gösteren selüloz

lifleri, hidrofob karakterdeki polimere takviye edildiği zaman zayıf matris/lif arayüzeyi meydana gelmekte ve nem absorpsiyonuna dayanımı düşük olmaktadır. Kompozit yapılarda doğal lifin istenilen performansı göstermesi kullanılan matris kimyasal ve fiziksel uyumlu olmalı, kullanımı kolay ve ucuz olmalıdır. Ayrıca malzemenin nem ve su alma özelliklerinin de göz önünde bulundurulması gerekmektedir [26]. Selülozik liflerin birbirleriyle olan etkileşimi ve lifleri bir arada tutan kuvvetli hidrojen bağları yapıya sertlik ve dayanım kazandırırken, liflerin polimer matris içinde homojen dağılmasını engellemektedir. Liflerin ön bir işleminden geçirilmesi veya uyumlaştırıcı olarak adlandırılan kimyasalların kullanılması ile bu tarz sorunlar azaltılabilmektedir [27].

Biyo-uyumlu ve kaygan özelliğinden dolayı selüloz türevleri medikal alanda protez yapımında kullanılırlar. Kıvam ve aroma verici, inceltici olarak gıda sektöründe; takviye ve kaplama malzemesi olarak ilaç sektöründe; inşaat sektöründe yalıtım sistemlerinde [28] tekstil sektöründe ve kompozitlerde destek materyali olarak plastik sanayinde büyük ölçüde kullanılmaktadır [29].

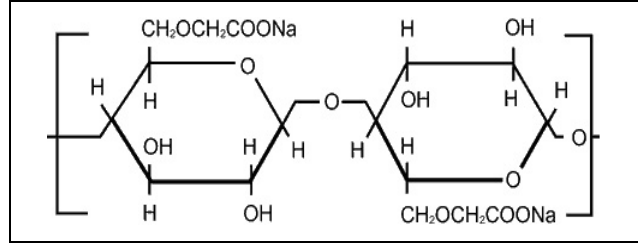
Mikrokristalin selüloz (MCC), nanokristalin selüloz (NCC), karboksi metil selüloz (CMC), hidroksipropil metilselüloz, metil selüloz, etil selüloz, selüloz asetat, selüloz nitrat vb. gibi birçok selüloz esaslı polimer vardır. Diğer geleneksel selüloz lifleri ile karşılaştırıldığında yüksek spesifik yüzey alanı avantajı sebebiyle bu çalışmada MCC, CMC ve NCC polimerleri kullanılmıştır.

1.2.1. Karboksi Metil Selüloz (CMC)

CMC, alkali selüloz polimerinin monokloroasetik asit ve sodyum tuzu ile muamele edilmesi sonucu üretilmektedir. Mükemmel su tutma kapasitesine sahiptirler. Beyaz veya hafif sarımsı renkte bulunmaktadır. CMC'nin kimyasal yapısı Şekil 1.3 ile verilmiştir.

Selüloz gamı olarak da adlandırılan ve ticari olarak önemli bir stabilizatör olan CMC, suda çözünür özelliğinden dolayı farklı alanlarda kullanılmaktadır. CMC dondurulmuş ürünlerde küçük buz kristalleri oluşturma, krema, puding ve hazır çorba gibi gıdalarda serum ayrılmasını engelleme, fırın ürünlerinde hacim artışı

sağlama ve bayatlamayı geciktirme ve dondurmada stabilizatör özellikleri ile kullanılmaktadır [30-32].



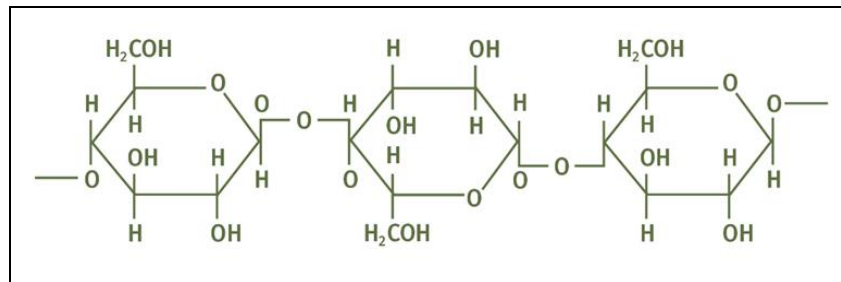
Şekil 1.3. CMC'nin kimyasal yapısı

Doku yapıştırıcı ve yara kapama araçları gibi cerrahi uygulamalarda da biyomalzeme olarak kullanılır [33]. CMC ve sodyum tuzu (Na-CMC) çok fazla kullanım alanına sahip olduğundan diğer ticari selüloz eterlere göre daha fazla üretilmektedir [24].

Metil selüloz (MC) ise selüloz polimerlerinin metil klorür ile muamele edilmesi ile üretilen suda çözünebilir, renksiz, kokusuz ve stabil bir selüloz türevidir. CMC'ye benzemesinden dolayı gıda endüstrisinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır [34].

1.2.2. Mikrokrystalin Selüloz (MCC)

Birçok ülkede yaygın olarak kullanılan gıda katkı maddeleri ve bileşenlerinden biri olan MCC, selülozun kontrollü hidrolizi ile elde edilir. Lifli bitki materyalinden bir hamur olarak elde edilen alfa-selülozun mineral asitleri ile işlenmesiyle hazırlanan saflaştırılmış yüksek kalitede bir selüloz türüdür. Kimyasal yapısı Şekil 1.4 ile verilmiştir. Polimerizasyon derecesi tipik olarak 400'ün altındadır. Doğada higroskopiktir. Suda, etanolde, eterde ve seyreltik mineral asitlerde çözünmeyip, sodyum hidroksit çözeltisi içinde hafifçe çözünür.



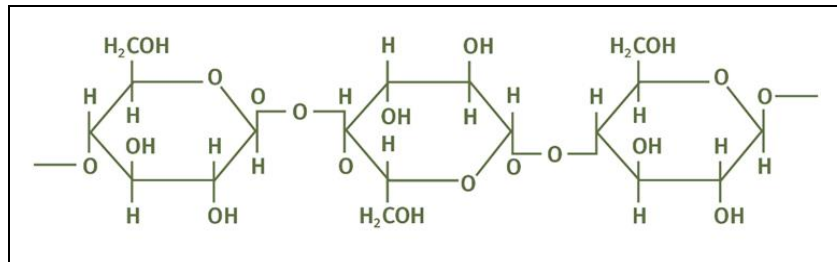
Şekil 1. 4. MCC'nin kimyasal yapısı

MCC beyaz renkte, kokusuz, zararsız, kristal yapıda bir bileşendir ve birçok hazır gıda ürününde köpürtücü, dengeleyici ve yoğunlaştırıcı olarak kullanılmaktadır. İki tür mikrokristalin selüloz vardır. Toz MCC, sünger gibi gözenekli bir yapıya sahiptir, tat-koku maddelerini taşıyıcı ve toz malzemelerde yapışmayı önleyici ajan olarak kullanılır. Kolloidal MCC ise suda kolaylıkla dispersiye olur, üretimi sırasında yoğun mekanik enerji uygulanarak kolloid büyüklüğünde partiküller oluşturulur ve bu agregatların tekrar birleşmesini önlemek için sodyum karboksimetil selüloz eklenir [35]. Kolloidal MCC su içinde hızlıca dağılmakta olup, köpük ve emülsiyonları stabilize etmede, nişasta gibi jelleri ısı direncini arttırmada, gıdalarda kullanılan yağ miktarını azaltmada, buz kristallerin büyümesini kontrol etmede kullanılırlar. MCC'den elde edilen jeller, kuvvet uygulandığında bozulsa da kuvvet ortadan kaldırıldığında tekrardan oluşurlar. Fırınlama ve mikrodalga ile ısıtma sırasında yüksek sıcaklıklardan etkilenmeyip, kurutma süresini ve ürünlerin kızartılmaları sırasında yağ absorblamasını azaltmaktadır [35].

MCC diğer önemli kullanım alanı reçeteli ilaçlarda kırılmaz hap veya tablet oluşumunda ve vitamin takviyelerindeki kullanımındır. Yüksek spesifik yüzey alanı sayesinde minimum sıkıştırma basınçları altında bile iyi sıkışma gösteren MCC, partiküller arası yüksek bağlanma kapasitesi ile son derece sert ve stabil ancak hızla parçalanabilen tabletler oluştururlar. Ayrıca, virüsleri saymak için plak tahlillerinde de kullanılabilir [35].

1.2.3. Nanokristalin Selüloz (NCC)

NCC, selülozik hammaddenin kısmi hidrolizi ile amorf kısımlarından ayrıştırılması ve kristalin kısımlarının elde edilmesi esasına dayanarak üretilen; onlarca nanometre kristal çapına, birkaç yüz nanometre boyunca da kristal boyutuna sahip bir malzemedir. Kimyasal yapısı Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5. NCC'nin kimyasal yapısı

NCC sahip olduğu 145 GPa elastisite modülü ile çelikten daha dayanıklı, 7,5 GPa çekme dayanımı ile de alüminyumdan daha esnek olmasının yanında düşük yoğunluğa sahip bir malzemedir [36]. Tablo 1.4'te NCC'nin bazı mekanik özelliklerinin endüstriyel fiberlerle karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 1.4 NCC'nin mekanik özelliklerinin endüstriyel fiberlerle karşılaştırılması

Malzeme	Yoğunluk (g/cm ³)	Çekme Dayanımı (GPa)
Kevlar 49 Fiber	1,1-1,4	3,5
Karbon Fiber	2,5	3,50-4,5
Çelik Tel	7,8	4,1
Karbon Nano Tüp	2,1	11-73
Cam Fiber	2,6	4,8
Nanokristalin Selüloz	1,6	7,5-7,7

Tablo 1.4'te de görülebileceği üzere yoğunlukları yakın olsa da NCC kevlar fiberinden 2 katından daha fazla dayanıklıdır. Diğer endüstriyel fiberlerle kıyaslandığında daha hafif ve dayanıklı olmasının yanında yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bir malzemedir.

NCC kompozitlerden kullanılmakla birlikte biyoyumlu, biyoçözünür ve modifikasyona uygun yapısı ile uzay ve havacılık endüstrisi, gıda endüstrisi, ilaç, boya, malzeme, kimya, inşaat vb. birçok farklı endüstrilerde kullanılmaktadır. NCC'nin otomobil parçaları için kompozit bir malzeme olarak veya biyo-kompozit kemik malzemesi olarak kullanım alanları da vardır. Ayrıca NCC kızılötesi ışığı engelleyebilmesi nedeniyle, ısı yalıtımlı pencerelerle de kullanılabilir [35]. Son araştırmalar, NCC'lerin hidrasyon derecesini arttırmak ve çimento macunlarının bükülme mukavemetini arttırmak için düşük dozaj seviyelerinde (çimento hacminin yaklaşık %0,2'si) kullanılabileceğini göstermiştir [37].

Basınca duyarlı bir yapıştırıcıya NCC'nin eklenmesi durumunda, soyma yapışmasını korurken yapıştırıcının üst üste binme kayma özelliklerinde önemli bir artış ile sonuçlanır. Avantajlı olarak, akrilik basınca duyarlı yapışkanlarla kesme özelliklerinde artışı gözlemlenmek için sadece az miktarda bir nanokristalin selülozun (yapışkanın (met)-akrilat kopolimerin ağırlığına göre %0,5-15) olması gerekmektedir.

1.2.4. Diğer selüloz esaslı polimerler

Bir polialkol olan selülozun modifikasyonunda hidroksil grupları büyük önem taşır. Selüloz polimerlerinin çeşitli kimyasallarla muamele edilerek hidroksil ve hidrojenlerin metil, etil, karboksimetil ve asetil grupları ile yer değiştirmesi ile selüloz türevleri elde edilir. Selüloz, absorpsiyon yeteneği yüksek olduğundan kendi ağırlığının birkaç katı kadar su tutabilip çözünmezken türevleri ise yapılarına eklenen elektronegatif gruplar nedeniyle suda çözünür özellik kazanmaktadır [38]. Selüloz, türevlerine dönüşürken hidroksil grupları reaksiyona girer [24]. Bu bileşikler sağlığa faydalı diyet lif özelliklerinin yanısıra lezzet geliştirme, viskozite artırma, su bağlama, donma noktasını düşürme, kristal oluşumunu engelleme, yağ absorpsiyonunu azaltma ve en önemlisi ısıtma direnç kazandırma gibi fizikokimyasal özellikleri ile gıda sanayinde kullanılmaktadırlar [39].

Endüstriyel olarak kullanılan selülozun en önemli türevleri selüloz esterleri ve eterleridir [40]. Selüloz eterleri (karboksimetil, etil, metil) üretilirken genellikle ön hidrolizli graft ve asit sülfite yöntemiyle elde edilen, α -selüloz oranı yüksek çözünebilir hamurlar kullanılmaktadır [41]. Selüloz yapısındaki yoğun hidrojen bağlarında dolayı genel solventlerde çözünmediğinden türevleri oluşturularak çözünür hale getirilir. Bu sayede lif, film gibi uygulamalarda daha kolay kullanılabilir hale gelir. Tablo 1.5'de selüloz türevlerinin kullanım alanları verilmiştir [42].

Tablo 1.5. Selüloz türevleri ve kullanım yerleri

Selüloz Türevleri	Kullanım Yerleri
Selüloz Esterler	
Asetat	Film
Filament	Giyim eşyası, mobilya teçhizatı
Karışık Esterler (Plastikler)	Film, levha ve preslenmiş eşyalar
Nitratlar	Vernik, cila, film ve patlayıcılar
Selüloz Eterler	
CMC (Karboksimetil Selüloz)	Deterjan, kozmetikler, gıda, tekstil, kağıt yapıştırma, sondaj kuyusu sıvısı
HEC (Hidroksietil Selüloz)	Kauçuk, boyalar, polimerizasyon emülsiyonları, petrol kuyularında
MC (Metil Selüloz)	Gıda, boyalar, ilaç endüstrisi
EC (Etil Selüloz)	Kaplama, mürekkepler
HPC (Hidroksipropil Selüloz)	Gıda, ilaç endüstrisi
CMHEC (Karboksimetil-Hidroksietil Selüloz)	Sıvı deterjanlar

Selüloz ve türevlerinin mekanik ve fiziksel özellikleri ortalama mol kütlelerine göre farklılık gösterir. Mol kütlelerindeki artış direnç değerlerinin artmasına sebep olurken, bu etkinin derecesi belli bir seviyeden sonra azaldığı görülmektedir [43]. Selüloz eterleri, etil selüloz, metil selüloz, karboksi metil selüloz, hidroksietil selüloz ve benzil selüloz gibi türevlerle endüstriyel önem kazanır. Selüloz türevlerindeki eter grupları sayesinde şişme ve çözünme gösterirler. Reolojik davranışlarına göre kozmetikte emülsiyon sağlayıcı, dağıtıcı ve stabilizatör olarak; çimento ve beton sanayisinde yardımcı madde olarak; mürekkep ve verniklerde inceltici ve yapıştırıcı olarak, ilaç, gıda, kimya, kağıt, tekstil vb. alanlarda kullanılmaktadır [44].

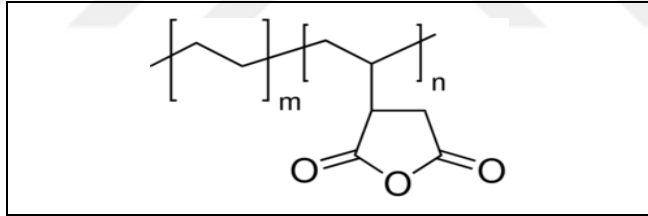
Selülozun elde edilmesi sırasında degradasyonu önlemek ve yüksek molekül ağırlığı elde etmek için genellikle nitratlanmış odundan ekstrakte edilir. Elde edilen selüloz nitrat, nitratlanma seviyesine bağlı olarak dumansız barut, dinamik gibi patlayıcılarda, vernik ve yapıştırıcıların üretiminde kullanılır. Termoplastik özelliği açısından iyi bir materyal olup ısıtıldığında kolayca eriyebilme özelliği gösterir. Formunu kolaylıkla deforme olmayacak şekilde muhafaza edebilen bir elastomerik yapıdadır [41].

1.3. Polietilen-aşıl-Maleik Anhidrit Uyumlaştırıcılar (PE-g-MA)

Çok bileşenli polimerik malzemeler sıklıkla iki veya daha fazla karışabilir veya karışmaz polimerin harmanlanmasıyla yapılır. Özellikle polar polimerlerin apolar polimerlerle olan karışımlarında bileşenler karışmaz olduğundan iyi bir dispersiyon elde etmek zordur. Polarite farklılıkları nedeniyle, karışımlar genellikle iki farklı faza ayrılır. Ana bileşen bir matris, küçük bileşen ise etki alanları oluşturur. Alanların boyutu ve şekli büyük ölçüde, bileşenlerin eriyik viskozitelerinin oranı, arayüzey gerilimi, yapışma ve işleme parametreleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu harmanların genel özellikleri, bileşenlerin hacim kesri, etki alanlarının büyüklüğü, şekli ve iki faz arasındaki arayüzey gerginlik toleransından güçlü bir şekilde etkilenir [45].

Polimer kompozitlerdeki doğal selüloz hidrofilik, polimer ise hidrofob özelliğe sahip olduğundan iki farklı malzeme arasındaki arayüzey bağlanmayı iyileştirmek için matris ve ilave edilen malzeme arasında kimyasal bir köprü oluşturmak üzere

uyumlaştırıcı kimyasalların kullanılması gerekmektedir. Uyumlaştırıcı kimyasal maddenin amacı polimer matrisi içerisine ilave edilen madde ile polimer arasında kimyasal bir bağın oluşmasını sağlamaktır. PE kompozitlerinde en çok kullanılan uyumlaştırıcı PE-g-MA kopolimeridir (Şekil 1.6). PE-g-MA selülozdaki hidroksil grubu ile reaksiyona girerek ester oluşturur. Bu reaksiyonlar kompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileşmesini sağlamaktadır [46-48]. Uyumlaştırma özelliğine sahip sentetik polimerle aşılınmış maleik anhidritin selülozik dolgu maddesi ile polimer matrisi arasında bir köprü görevi gördüğü birçok çalışma tarafından kanıtlanmıştır. Literatürde özellikle hidrofilik özellikteki MCC liflerinin, nonpolar ve hidrofobik özellikteki polimer matrisi arasındaki uyumsuzluğun bazı kimyasallar kullanılarak azaltılabildiği rapor edilmiştir [49]. Maleik anhidrit ile aşılınmış polietilen içerisinde bulunan maleik anhidrit asit-baz etkileşimi olduğu gibi polar bir etkileşim oluşturmakta, böylece selülozik dolgu maddeleri üzerindeki hidroksil gruplarına kovalent bağla bağlanabilmektedir. Bazı durumlarda ise uyumlaştırıcıların içerdiği farklı bileşikler nedeniyle kompozitlerin eğilme direnci değerleri olumsuz etkilenmektedir [49].



Şekil 1.6. PE-g-MA kopolimerinin kimyasal yapısı

Reaktif gruplara ve benzer kimyasal yapıya sahip olan kopolimerler veya aşılı polimerleri dağılmış fazın boyutunu azaltabilir ve arayüzey bağlanmasını artırabilir. Örneğin, polar PE-g-MA metal, cam veya seramik ile iyi bir şekilde yapışır ve ayrıca polar gruplarla moleküler zincirinden dolayı bazı polimerlerle iyi bir uyum gösterir. Literatürde birçok polimer/polimer karışımında uyumlaştırıcı madde olarak PE-g-MA kullanıldığı rapor edilmiştir [8, 50, 51].

Tez çalışması kapsamında hidrofobik polimer matrisi (UHMWPE) ile hidrofilik selüloz türevi dolgu partiküllerinin (CMC, MCC, NCC) karıştırılması zor olduğu için aradaki uyumsuzluğu giderip kimyasal köprü kurabilecek bir uyumlaştırıcı olan PE-g-MA kullanılmıştır.

1.4. Kompozitler

Kompozit malzeme, karmaşık, çok bileşenli, çok fazlı bir sistemdir. Birden fazla farklı malzeme içeren çok fazlı bir kombinasyon malzemesi olup, orijinal bileşenlerin özelliklerini belirli oranlarda içeren ve aynı zamanda yeni özellikler kazandırılmış malzemelerdir [52]. Genellikle kompozitler, yüksek mukavemetli takviye malzemesinin matris malzemesiyle çevrelendiği malzemeler olarak tanımlanırlar [53]. Mikroskobik olarak homojen olmayan bu malzemeler ayrı bir arayüze sahiptir. Oluşan yapıyı kompozit olarak tanımlayabilmemiz için oluşan kompozit malzemelerin performansında büyük bir iyileşme olmalıdır ve bileşen malzemelerin hacim oranı %10'dan fazladır [54].

Modern teknolojiye yeni özellikler ileri kompozit malzemelere sürekli artan talepler getirmektedir. Modern mühendislikte en yaygın kullanılan kompozit malzemelerden polimer matrisli kompozitlerin, metal matris ve seramik matrislere göre çok daha düşük ağırlıkları ve daha iyi korozyon direnci ve biyoyumlulukları nedeniyle artan uygulamaları bulunmaktadır [55]. Örneğin UHMWPE, iyi kimyasal stabilite, biyoyumluluk ve sürtünme nedeniyle rulman uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [5].

Kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinde iyileşme genellikle eriyik akış karakteristiğine bağlıdır [56, 57]. Normal enjeksiyon ve ekstrüzyon kalıplamada, aynı eriyik akış karakteristiklerini elde etmek için işlem sıcaklığının artırılması gerekir. Sıcaklıktaki bu artış, matrisin oksidasyonuna veya kimyasal bozulmasına neden olabilir [58]. Termoplastik malzemelerin işlenmesi durumunda, yalnızca termoplastiklerin eriyik üretim özellikleri korunursa mekanik özelliklerde iyileştirme yapılabilir. Bu, pratikte liflerin kısa uzunluklarda olması ve sadece makul miktarlarda bulunması gerektiği anlamına gelir. Bu açıdan, kısa elyaf takviyeli kompozitlerin toz sıkıştırılması ve sinterlenmesi, eriyik işleme tekniklerine göre avantajlara sahiptir. Toz işlemede takviye edici elyafların kullanımını erime-akış özelliklerine tabi değildir ve aynı işlem sıcaklığı, saf matris için olduğu gibi kullanılabilir.

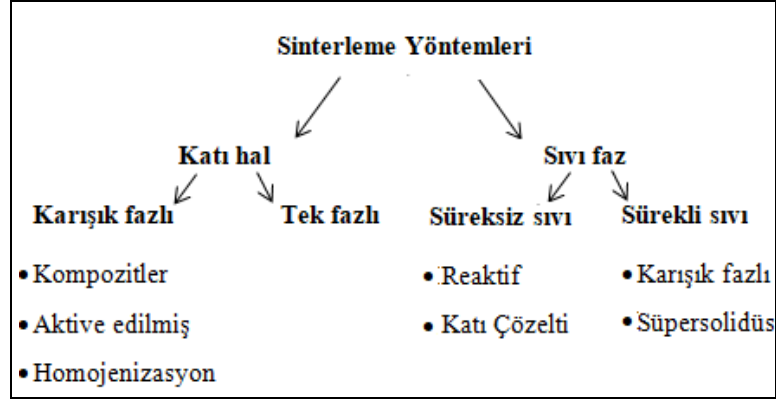
1.5. Sinterleme Prosesi

Tarih öncesi çağlardan başlayarak çömlüklerin ateşlenmesi ile ortaya çıkan en eski insan teknolojilerinden biri olan sinterleme, ön şekillendirmeye tabi tutulan ve yüksek oranda porozite içeren tozların aktif yüzey alanının küçülmesi, partikül temas noktalarının büyümesi, gözenek şeklinin değişmesi ve porozite hacminin azalması gibi olayları içeren ısı olarak aktive edilmiş bir malzeme taşıma olayıdır [35].

Sinterlemenin amacı toz parçacıkları arasındaki fiziksel bağları kimyasal bağlara çevirmektir. Sıcaklık, camsı geçiş sıcaklığından (T_g) veya erime sıcaklığından (T_m) düşük olduğunda, sinterleme olmaz. Sıcaklık, T_g veya T_m 'den daha yüksek olduğunda partiküller arasında boyunlar gelişmeye başlar [59]. Sinterleme atomlarda hareketliliğin başladığı Tammen (T_{Tam}) sıcaklığı denilen bir sıcaklıkta gerçekleşir ve bu esnada partiküller bir araya gelerek birleşmeye başlar. Bu sıcaklık malzemenin ergime sıcaklığının 0.53 katı ($0.53 \cdot T_{Erg}$) olarak kabul edilir. $T_{Erg} > T_{Sin} > T_{Tam}$ ilişkisine göre sinterleme sıcaklığı ergime sıcaklığı ile Tammen sıcaklığının arasındadır [35]. Sinterlenmesi sırasında kullanılan malzemelerin özellikleri bozulabileceğinden ısıtma süresi uzun tutulmamalı, en uygun süre ayarlanmalıdır.

Metal, seramik veya polimer tozlarından yoğunluk kontrollü materyal veya bileşenler üretmek için kullanılmakta olan sinterleme prosesinde toplam arayüzey enerjisindeki azalma yoğunlaşma ve tane büyümesi yoluyla gerçekleşmektedir. Genel olarak, sinterleme için tozların boyutu 0,1 ila 100 mikron arasındadır. Tozun toplam yüzey enerjisi 0,5-500 J/mol'dür (bu enerji, genellikle 300 ile 1500 kJ/mol arasında değişen oksit oluşumundaki enerji değişimi ile kıyaslandığında çok küçüktür) [60]. Toz metalürjisinde kullanılan metal, seramik ve plastik partiküllerinin boyutu 0,1 ile 200 mikron arasında değişir. Polimer partikülleri gelen olarak seramiklerden daha büyüktür [61]. İdeal bir sinterleşme sonunda porozite tamamen ortadan kalkar ve malzeme kompakt bir kitle haline gelir.

Sinterleme genel olarak ikiye ayrılır: Katı hal ve sıvı faz sinterlemesi. Şekil 1.7'de uygulanan sinterleme yöntemleri verilmiştir [62].



Şekil 1.7. Sinterleme yöntemleri

Bir toz sisteminin sinterlenebilirliğini ve sinterlenmiş mikroyapısını etkileyen birçok değişken vardır. Bu değişkenler Tablo 1.9’da verilmiştir [63].

Tablo 1.6. Sinterlenebilirliği ve mikroyapıyı etkileyen değişkenler

DEĞİŞKENLER	Başlangıç malzemeleri	Toz Karakteri	Kimyasal Yapı
		Şekil, boyut, boyut dağılımı, aglomerasyon	Bileşim, empürite (kirlilik, safsızlık), homojenlik
Sinterleme koşulları	Sıcaklık, süre, basınç, soğutma hızı	atmosfer, ısıtma ve soğutma hızı	

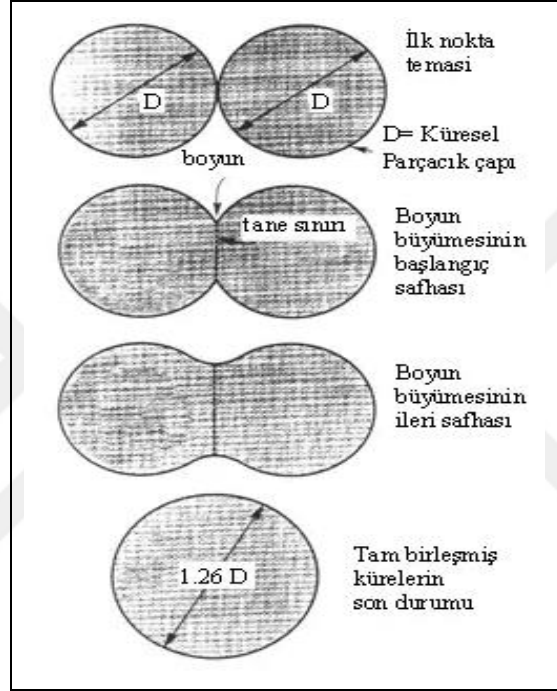
Polimerlerin katı hal sinterlemesi mekanizmasında malzeme taşınımı hacim difüzyonuyla gerçekleşir. Partikülün yüzeyi ile boyun oluşum bölgesi arasındaki serbest enerji veya kimyasal potansiyel farkı partikül transferine neden olan bir itici güç yaratır. Sıkıştırılma ile toz partikülleri birbirine yaklaştığında difüzyon hızlanır, birbiri ile temasta bulunan özellikle yüzeydeki partiküllerde karşılıklı atom difüzyonu sonucu tozlar aralarında boyun oluşturarak kenetlenir. Temas noktalarındaki kohezif boyun büyümesi ile partiküller arasında bağlanma meydana gelir. Böylece porların şekilleri de küreleşir, gözeneklilik azalır ve yoğunlaşma sağlanır.

Sinterleme genellikle yüzey, tanecik sınırı veya kristal kafesinde oluşan difüzyon işlemleridir. Sinterleme sırasında uygulanan yüksek sıcaklıklar, moleküller arasında atomların hareketini sağlar, sinterlemenin ilerlemesi ile partiküller arasında mesafe kapanır böylelikle gözenekler küçülür ve tanecikler büyümeye başlar. Atomların

hareket edebilmesi için gerekli olan en düşük enerjiye aktivasyon enerjisi denir ve kullanılan malzemelere ve atomlar arası bağ kuvvetlerine bağlıdır [61].

Sinterleme Mekanizmaları

Sinterleme mekanizması genel olarak üç basamakta açıklanır. Şekil 1.8’de sinterleme aşamaları çift küre modeli ile gösterilmiştir.

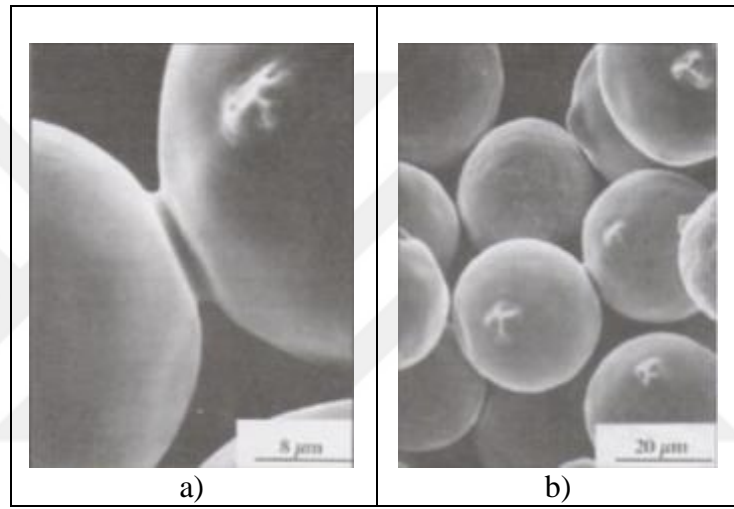


Şekil 1.8. Çift küre sinterleme modeli

İlk basamakta sinterlenen partiküller arasında ‘boyun’ denilen köprüler oluşur. Toz partikülleri birbirinden bağımsızdır. Yavaş yavaş partiküller birbirinde yaklaşırken, iki partikül arasında temas yüzeylerinde tane sınırı oluşumu başlar. İkinci aşamada güçlü boyun oluşumu gözlenir ve birleşmenin başlamasıyla yeni tanecik büyümeye başlar. Son aşamada ise kapalı gözenek miktarı hızla azalır. Birbirinden izole edilen gözenekler küresel şekil kazanmaya başlar. Gözenekler arasındaki boşluklarda gaz yok ise partiküller arasındaki yoğunluk artışı devam eder ve %100 teorik yoğunluğa ulaşılabilir. Eğer gözenekler arasında buharlaşıp uzaklaşamayan gaz bulunuyorsa sinterlenmiş yapıda teorik yoğunluğa çıkmak mümkün olamaz. Genellikle küresel şekilli partiküller kullanılarak elde edilen yüksek gözenekli yapılarda sadece 1. aşama yeterli sinterleme oluşturur.

Katı-Hal Sinterleme Mekanizması

Tek bileşenli sistemlerin katı hal sinterlenmesi, sinterlemeyi en iyi tanımlayan durumdur. Genel olarak büyük partiküller yüksek sıcaklıklarda sinterlenirler. Küçük partiküllerde ise daha az sayıda atom ile boyun bölgesi doldurulabilir durumda olduğundan atomlar daha mesafede hareket edebilir, bu sebeple de daha düşük sıcaklıklarda daha hızlı sinterlenebilirler [61]. Şekil 1.9'da sinterleme sırasında birbirine yakın partiküller arasındaki temas ve boyun oluşumları görülmektedir [64].



Şekil 1.9. Sinterleme sırasında tozlarda meydana gelen boyun oluşumunun SEM görüntüleri a) 8 μm b) 20 μm

Sinterleme sırasında partiküllerin birbirinden farklı noktalardan temas eden kısımlarında birleşme başlar ve boyun büyümesi gözlenir. İlk etapta partiküller arasındaki gözenekler dairesel değil daha köşeli ve düzensizdir ve zamanla dış bükey bölgedeki atomlar tarafından bu gözenekler doldurularak boyun büyümesi olur. Gözenekler yavaş yavaş yuvarlaklaşmaya başlar. Son aşamada ise tamamen küresel hale gelen gözenekler kapanır.

1.5.1. Polimerlerde sinterlenme

Ham polimerik malzemelerin bitmiş ürünlere dönüştürülmesiyle sonuçlanan polimer işleme teknikleri şekillendirmenin yanısıra, makromoleküler modifikasyonlara, morfoloji stabilizasyonuna ve dolayısıyla katma değer yapılarına yol açan kimyasal reaksiyonları içerir [65].

UHMWPE, poliimid (PI), aromatik poliesterler gibi yüksek sıcaklık polimerlerinin eritilip şekillendirilmesi için yüksek basınçlı sıkıştırma işleminin ardından sinterleme önerilir. Sinterleme sırasında, polimerik tozlar interdifüzyon adı verilen bir süreç boyunca birleşir. 1 °C sıcaklık değişimlerinde bile örneklerin arayüzey dayanımı ve gözenekliliği kristalleşme üzerindeki etkisinden dolayı önemli ölçüde değişir [66]. Kristalizasyon sıcaklığı iki yolla arayüz oluşumunu etkiler:

1- Daha yüksek sıcaklıklarda, kristalleşme hızı daha yavaştır ve interdifüzyon daha az sınırlamaya maruz kalır.

2- Daha düşük sıcaklıklarda kristalleşme interdifüzyonun üstesinden gelir ve dar bir ara yüzey genişliği ortaya çıkar [10].

Diğer taraftan, daha düşük sıcaklıklarda, ara yüzeylerdeki çekirdekleşme interdifüzyon için bir tıkanıklık olarak işlev görür. Erime noktasına yakın sıcaklıklarda zincirler yavaş yavaş kristalinden amorf faza geçerler ve bu süreç boyunca kaçınılmaz olarak interdifüzyondan geçerler ve bu, sıcaklık artışı ile prosese daha fazla zincir dahil edilir [10].

Tozların sinterlenmesi belirli ve sabit bir sıcaklıkta meydana geldiği zaman, polimer aynı zamanda bir tavlama işleminden geçer ve lamellar kalınlaşma ile sonuçlanır. Sonuç olarak, bazı lamellerin kalınlığı, işlem sıcaklığına bağlı olarak kademeli olarak belirli bir değere yükselecektir. Belirli kalınlıklara sahip bazı yeni lamellerin görünmesine rağmen, bazı erimiş kristaller hiçbir zaman yeniden kristalleşmez. Parçacıklar kokristalizasyon ile birbirine bağlanır. Kristalizasyon erime noktasına yakın sıcaklıklarda interdifüzyonu engeller.

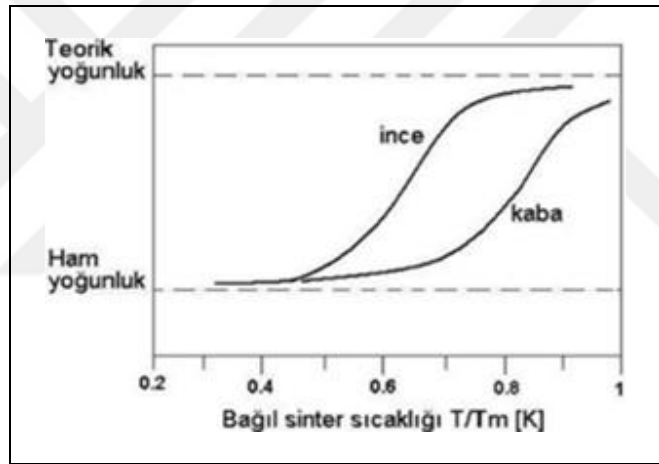
1.5.2. Sinterlemeyi etkileyen parametreler

Sinterleme, viskoz akış içeren bitişik parçacıklar arasında gerçekleştiği için çalışma koşullarına son derece duyarlı olup sıcaklıktan büyük ölçüde etkilenir. Malzeme taşınımını kolaylaştırmak için ise işlem ancak yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Sinterleme prosesini etkileyen parametreler şu şekilde sıralanabilir:

1. Hammaddenin nitelikleri (toz boyutu, dağılımı)
2. Şekillendirme koşulları

3. Safsızlıklar ve katkı maddeleri
4. Sinterleme süresi
5. Sinterleme sıcaklığı

Sinterlemede mikroyapı gelişiminin ana belirleyicisi sıcaklıktır [61]. Sıcaklık düşük olduğunda atomlar daha yavaş hareket edeceğinden partiküllerin birbirine yaklaşması ve boyun oluşumu daha yavaş olacağından sinterleme hızı düşüktür. Sıcaklık arttıkça atomların hareketi artar, sinterleşme hızı artar, yoğunluk yükselir ve limit değerlerine doğru yaklaşır. Kristalizasyon ve interdifüzyon arasındaki etkileşim, arayüzey genişliğini belirler. Daha yüksek sıcaklıklardaki sinterleme ise daha büyük arayüz hacimlerine yol açar. Sinterlenme yoğunluğuna partikül boyutunun etkisi Şekil 1.10'da verilmiştir.

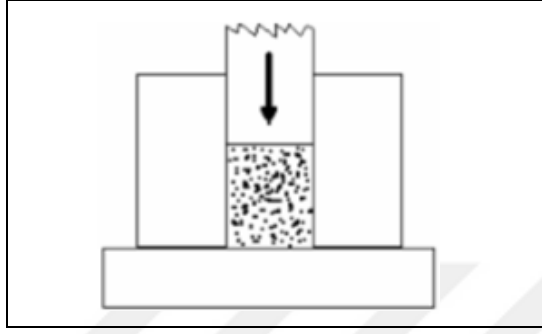


Şekil 1.10. İnce (1-10 µm) ve kaba (50-200 µm) taneli tozlarda sıcaklığa bağlı yoğunluk değişimi

Sinterleme işleminde, parçacık büyüklüğü ve dağılımı, yavaş soğutma hızı gerilme özelliklerini iyileştirir [35]. Küçük partikül boyutuna sahip tozlar yüksek yüzey enerjisine sahip olduklarından ve daha hızlı hareket edebileceklerinden büyük partiküllere göre daha kolay sinterlenirler. Sinterleme öncesi tozların sıkıştırılması işlemi partiküller arası temas boyutunun artması sonucu ham yoğunluğu artırır. Boyun boyutu, dayanım, hava geçirgenliği ve süneklik gibi özellikleri etkiler [61].

Tozların sıkıştırılmasında tek eksenli kalıpta basma (sıkıştırma) önemli bir şekil verme işlemidir. Toz parçacıklarının istenilen şekle ve forma dönüştürülmesi için yük altında sıkıştırmada (pres) ana amaç yoğunluk ve dayanıklılık kazanmadır [35].

Son ürünün özellikleri yoğunluğa bağlı olduğundan, malzemenin her yerinde homojen bir dağılım ve yoğunluk sağlanmalıdır [67]. Şekil 1.11’de de görüldüğü gibi tek yönden uygulanan basınç ile birlikte anizotropik yoğunluk dağılımı elde edilir. Soğuk presleme yapılabileceği gibi geliştirilen teknikler sayesinde sıkıştırma işlemi ile ısıtmanın aynı anda yapılabileceği pres sistemleri de bulunmaktadır.



Şekil 1.11. Geleneksel tek yönlü presin şematik gösterimi

Sıkıştırma genel olarak üç aşamada ele alınabilir. İlk aşamada parçacık boyutu, toz boyut dağılımı, parçacık şekli ve yüzey özellikleri ile parçacıklar arası sürtünme önemli rol oynar. Sıkıştırma basıncının uygulanması ile parçacıkların yer değiştirmesi gerçekleşir. Plastik şekil değiştirme yoktur. Kısmi olarak bazı parçacıklarda mekanik kırılmalar olabilir. Toz sıkıştırmanın ikinci aşamasında partiküller arası etkileşmeler önemlidir ve partiküller arasında bağlar oluşmaya başlar, bu aşamada elastik ve plastik deformasyon faktörleri baskındır. Sıkıştırmanın son aşamasında ise pres basıncı artmış durumdadır ve toz partiküllerinin kırılması ve plastik deformasyon ile boşlukların doldurulması sağlanır. Kalıp içerisindeki tozun başlangıç yüksekliği sıkıştırılabilirliğinde belirleyici rol oynar. Tozun kalıp içerisine sorunsuz ve hızlı akması da önemlidir. Partiküllerin şekli ve boyutları önemlidir ve küçük partiküller daha fazla sıkıştırılabilirler.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Polietilen/Selüloz Kompozitleri

UHMWPE yüksek molekül ağırlığından dolayı, eriyik işleme teknikleriyle imal edilmesini zorlaştıran çok yüksek bir eriyik viskozitesine sahiptir. Bu sebeple ekstrüzyon, enjeksiyon gibi geleneksel yöntemlerle işlenemez. Toz metalurjisi tekniklerine dayanan toz sıkıştırma ve sinterleme teknikleri ile şekillendirilir. Üretilmesi zor bazı polimerlerde geçmişte toz sıkıştırma ve sinterleme işlemleri kullanılmıştır [58, 68]. Bu teknik kullanılarak, poliamidimid ve poli(fenilen oksit) gibi kalıplanması zor polimerler kolaylıkla işlenip kalınlığı 1 cm olan parçalar başarıyla üretilmektedir.

UHMWPE'nin toz sıkıştırma ve sinterlenmesi üzerine yapılan çalışmalar, sinterleme sırasında meydana gelen bileşiklerin yoğunlaştırılması için genellikle 100 µm'den daha küçük parçacık boyutuna duyulan ihtiyacı vurgulamıştır [68, 69]. Bununla birlikte, partikül şekli ve morfolojisi, partikül büyüklüğü (50 ila 100 µm), partikül büyüklüğü dağılımı, sinterleme süresi, sıcaklık ve soğutma hızı gibi faktörlerin etkileri ortaya koyulmuştur [70]. Siegmann ve arkadaşları, çeşitli molekül ağırlıklarındaki polietilenlerin sinterleme oranlarını karşılaştırmışlardır. HMWPE'nin UHMWPE'den daha küçük bir viskoziteye sahip olmasına rağmen UHMWPE için birleşme oranının şaşırtıcı bir şekilde HMWPE'ye kıyasla daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Bu durum reçineler arasındaki morfolojik farklılıklara bağlanmıştır [71].

Bellehumeur ve arkadaşları HDPE ve LLDPE'nin sinterleme hızının ve birleşmeyi tamamlamak için gereken zamanın büyük ölçüde parçacık büyüklüğüne bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Sinterleme deneyleri için, toz parçacık büyüklüğü dağılımı, elek analizi kullanılarak 250 ila 600 µm arasında yapılmıştır. Reçinenin molekül ağırlığı ve viskozitesi düşük olduğunda daha hızlı birleşme meydana gelmiştir. Partikül boyutunun başlangıç sinterleme oranı üzerindeki etkisi, LDPE

reçinesi için daha belirgindir. HDPE için birleşme 170 °C'de 10. dakika sonunda tamamlanmıştır [72].

Allied Chemical Company'nin UHMWPE'nin toz sıkıştırma ve sinterleme olasılığını açıklayan patentine (US4091855A 1976-10-26 1978-05-30) göre, UHMWPE'nin sinterlenmesini sağlamak ve iyi mekanik özellikler sağlamak için, UHMWPE parçacıklarının 75 µm'den küçük bir ortalama parçacık boyutuna ve 0,70'den düşük bir dağılım fonksiyonuna sahip olması gerekmektedir. Bu patente göre ortalama parçacık büyüklüğü UHMWPE sinterlenmesinde en önemli faktör olarak kabul edilmiştir [73].

Araştırmalar doğrultusunda UHMWPE bazlı kısa elyaf kompozitlerin toz sıkıştırma ve sinterleme ile hazırlandığında, cam ve grafit elyaf miktarının artmasıyla elastik modülün doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Boyutsal değişiklikler, liflerin miktarına, lif uzunluğuna ve lifler ile matris arasındaki ıslanmaya bağlı olarak değişmiştir. Sıkıştırılmış ve sinterlenmiş UHMWPE tozunun haddelenmesi, artan yapı yönelimi nedeniyle mekanik özelliklerini geliştirmiştir. Bununla birlikte, UHMWPE bazlı kısa elyaf kompozitlerinin haddelenmesi ise elyaflar ve matris arasındaki bağların çözülmesi sonucunda mekanik özelliklerini azaltmıştır [58].

UHMWPE'nin sinterlenme sürecini kapsayan bir çalışmada kullanılan sinterleme sıcaklıklarının 130-200 °C aralığında olduğu, yani genel olarak UHMWPE'nin erime noktasının (140 °C) üzerinde olduğu görülmüştür. Oda sıcaklığındaki bir UHMWPE numunesi 200 °C'deki bir fırına yerleştirildiğinde ısıtmanın ilk etkisi, numunenin yüzeyini iç kısımdan daha hızlı sinterleme sıcaklığına ısıtmaktır. Yüzey tabakasının sinterlenmesi ile ilişkili büzülme, deformasyonun numunenin içindeki partiküllerin sıkıştırılmasından gevşetilmesiyle ortaya çıkan genleşme ile engellenir. Bu yüzeyde daha düşük yoğunluklu bir bölge sağlar. Daha düşük bir sıcaklıkta (142 °C) sinterleme yapıldığında ise termal gradyandan gelen gerilmeler olmamıştır. Ayrıca, örnekler 1 saatlik bir süre zarfında 2 °C'ye kadar erime sıcaklığı boyunca çok yavaş bir şekilde ısıtıldığında, özelliklerde hiçbir iyileşme gözlenmemiştir. Isıtma hızından çok soğutma hızı etkilerinin daha da önemli olduğu rapor edilmiştir [20].

Wang ve arkadaşları UHMWPE'nin implantasyon sürecini uzatmak için sıcak presleme (160 °C, 20 Mpa, 15 dakika) ile yapıya NCC takviye ederek biyouyumluluğu iyileştirmeyi ve aşınmayı azaltmayı amaçlamışlardır. Bunun için ilk olarak toz metalürjisinde en önemli faktörlerden biri olan homojenliği sağlamak için polimer karışımları bilyalı değirmen makinesi (200 r/dak, 6 saat, YXQM-0.4 L, MITR, Çin) ile karıştırılmıştır. Hidrofilik sert NCC partikülleri sürtünme sırasında UHMWPE yüzeyinden ayrılma eğilimi gösterdikleri için UHMWPE'yi aşınmadan korurken çapraz bağlanmış UHMWPE'nin oksidasyonu ise UHMWPE'nin bozunmasına neden olmuş ve UHMWPE'nin implantasyon süresini önemli ölçüde azaltmıştır. Gama ışınması veya oksitleyici maddeler tarafından modifiye edilen çapraz bağlanmış UHMWPE ise aşınma direncinin artmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak dolgu maddelerinin kullanımı UHMWPE'yi çapraz bağlamadan daha basit bir şekilde değiştirmiş ve aşınmaya dirençli kaplamadan daha iyi bir stabilite göstermiştir. Aynı zamanda tribolojik özellikler de gelişmiştir [74]. Bir başka yöntem olan grafen veya karbon siyahı gibi dolgu malzemelerinin kullanılması durumunda ise UHMWPE'nin aşınma direncini önemli ölçüde artırabilir, fakat bu dolgu malzemeleri zararlı biyolojik etkileri tetikleyerek protezlerin başarısız olmasına neden olabilirdi. Saf UHMWPE ile karşılaştırıldığında, hidrofilik NCC ilavesinden dolayı NCC/UHMWPE kompozitlerin yüzey temas açısında hafif bir düşüş olmuş; artan NCC konsantrasyonu ile sürtünme katsayısı, aşınma hacimleri ve çatlakların sayısı giderek azalmış; mikro sertlik ise neredeyse sabit kalarak basınç altındaki kompozitlerin değişmez mekanik performansını göstermiştir. Ekstrüde edilmiş numunenin mikro sertliği ise %5 daha yüksek çıkmıştır. Tüm bunlara karşın NCC'nin (> %2) UHMWPE içinde toplanması, NCC'nin hidrofilik dolgu maddesi ile UHMWPE'nin hidrofobik matriks materyali arasında uyumsuz bir ara yüz olduğunu göstermiştir. Kompozitlerin gerilme mukavemeti ise %4 veya daha az olan NCC içerikleri için 27 MPa'dan daha yüksek çıkmıştır. Çalışmaya ek olarak NCC agregasyonunun sürtünme üzerindeki etkilerini incelemek için çift vidalı ekstrüzyon ile 180 °C'de kütlece %8 NCC içerikli NCC/UHMWPE kompozit diski üretilmiş, numunelerin SEM görüntülerinden elde edilen sonuca göre kompozit yüzeyinde NCC agregasyonu gözlenmemiştir. Tribolojik özellikler, mekanik özellikler ve kompozitlerin biyouyumluluğu dahil olmak üzere üç temel faktör değerlendirildiğinde optimum NCC miktarı kütlece %2 ve üzeri olarak

belirlenmiştir. Mekanik özellik açısından, kompozitlerin mikro sertliği, %8'e kadar artan NCC içeriği ile değişmeden kalmış gerilme mukavemeti ise önemli ölçüde azalmıştır. En nihayetinde UHMWPE'ye katkılı optimum NCC miktarının %4 olduğu sonucuna varılmıştır [20].

2.2. Polietilen Kompozitlerde PE-g-MA Uyumlaştırıcılar

Fendler ve arkadaşları HDPE/Selüloz elyaf kompozitlerine uyumlaştırıcı (PE-MA) etkisini incelemiştir. %2 ile %4 arasında bir uyumlaştırıcı ilaveli numunelerde plastik deformasyonun mevcudiyeti sonucu matris ile daha güçlü ara yüzey yapışması ve kırılma yüzeyinde çok sayıda ara malzeme köprüleme noktası görülmüştür. Böylelikle PE-MA ilavesinin, MA grupları ve selülozun hidroksil (-OH) grupları arasında bağlanma ve ikincil etkileşimlerin oluşumu yoluyla pozitif bir ara yüzey yapışmasına yol açtığı teyit edilmiştir. Buna karşın PE-MA uyumlaştırıcısının (ağırlıkça %2) ilave edilmesi HDPE'ye kıyasla daha düşük sertlik ile sonuçlanmış, uyumlaştırıcı katılmamış ağırlıkça %5 fiber sistemi daha yüksek bir sertlik sergilemiştir. Sünekliği ve dayanıklılığını koruyan daha sert malzeme eldesi açısından optimum %10 ağırlıklı elyaf yüklemesi, toplam özellik dengesi açısından %5 ila %20 civarında elyaf yüklemesi önerilmiştir (çünkü kompozit düşük çekilebilirlik gösterse bile, yine de akma noktasının ötesinde deforme olacaktır). Sıkıştırarak kalıplandıktan sonra eriyikten yavaş soğumaya bırakılan HDPE/Selüloz elyaf kompozitlerinin kristalliliği yüksek malzemeler oluşturduğu görülmüştür. Artan selüloz lif içeriği ile polimerin moleküler hareketliliği ve zincirlerin yeniden düzenlenmesi bozularak kristallenme fraksiyonu giderek düşmüştür. Numunelerin rijitliğine bakıldığında ise, sıcaklıkla aktive olan moleküler hareketliliğe bağlı olarak sıcaklığın artmasıyla azalmış, yavaş soğutulmuş numunelerde daha yüksek çıkmıştır [75].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan malzemelerin genel özellikleri ve temin edildikleri firmalar Tablo 3.1’de belirtilmiştir. Bu malzemeler ile ilgili kapsamlı bilgi Bölüm 1’ de detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Genel Özellikleri
UHMWPE	Sigma Aldrich	T _m : 144–152°C M _w : 3.000.000-6.000.000 d: 0,94 g/cm ³ Partikül boyutu: 150 µm
CMC	TİTO	T _m : 274 °C M _w : 36.000 d: 1,50 g/cm ³
MCC	Merck	T _m : 260-270 °C d: 1,50 g/cm ³ Ph: 5.0-7.5
NCC	Nanografi	Partikül boyutu: 10-20 nm Genişlik: 300-900 nm, Selüloz Kristallliği (XRD): %92 d: 1,49 g/cm ³
PE-g-MA	Licocene PE MA 4351 Fine Grain, Clariant	T _m : 126 °C M _w : 92,14 g/mol d: 0,865 g/ml, 25 °C’de
Etil Alkol	Teknik	KN: 78°C d: 0,79 g/cm ³

3.2. Yöntem

3.2.1. UHMWPE/Selüloz polimer kompozitlerin hazırlanması

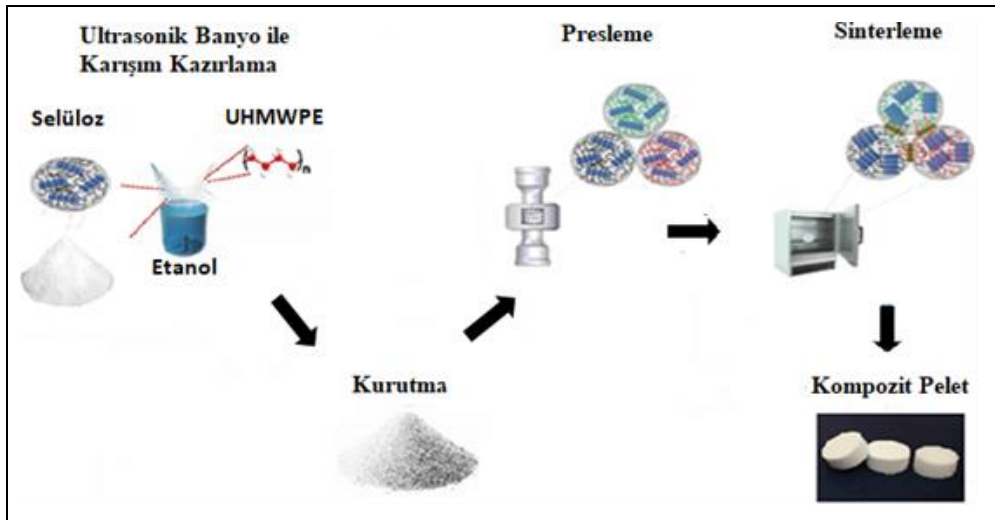
Bu çalışmada, kuru ortamda havayı geçirebilen gözenekli bir kompozit yapı elde edebilmek için esasında metal, seramik ve diğer bazı polimer kompozitlerde olduğu

gibi belirli gözenek boyutlarına sahip olacak kadar sinterleme yapılmıştır. Kompozitlerin sertliği de göz önünde bulundurulduğunda partiküller arası boyun boyutu, porozite (gözeneklilik) tamamen kaybolmayacak şekilde sınırdaki bir değerde sabitlenmeye çalışılmış, bunun için de Tablo 3.2’de verilen farklı oranlardaki uyumlaştırıcı ve selüloz kombinasyonları ile hazırlanan polimer karışımları, ayrı ayrı dört temel sinterleme koşulundan geçirilmiştir.

Tablo 3.2. Farklı oran ve koşullarda hazırlanan UHMWPE/Selüloz polimer kompozitlerin içerikleri

Polimer Matris	Selülozik Polimerler	Selüloz Konsantrasyonu (%)	Uyumlaştırıcı (PE-g-MAH) Konsantrasyonu (%)	Sinterleme Koşulları
UHMWPE	CMC MCC NCC	1	0 1 3	150 °C-30 dk 165 °C-10 dk 165 °C-30 dk 180 °C-5 dk
		5		
		10		
		20		
		30		
50				

Şekil 3.1’de proses akım şeması görülmektedir. Uyumlaştırıcı varlığında veya yokluğunda hazırlanan karışımlar her seferinde sadece bir parametre (pres basıncı, sinterleme sıcaklığı, sinterleme süresi, uyumlaştırıcı etkisi, toplam etüvde kalma süresi, soğuma hızı) değiştirilerek optimum sinterleme koşulları belirlenmiştir.



Şekil 3.1. Polimer karışımların hazırlanması, presleme ve sinterleme şeması

3.2.1.1. Homojen UHMWPE/Selüloz ve UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA polimer karışımlarının hazırlanması

Polimer karışımlarının hazırlanmasında selüloz partiküllerinin polietilen içerisinde etkili bir şekilde dağılmasını sağlamak için DAIHAN WUC-A03 Analog Ultrasonic Cleaners kullanıldı.

Tablo 3.3. Hazırlanan UHMWPE/Selüloz kompozit karışımlarının %ağırlıkça bileşimleri.

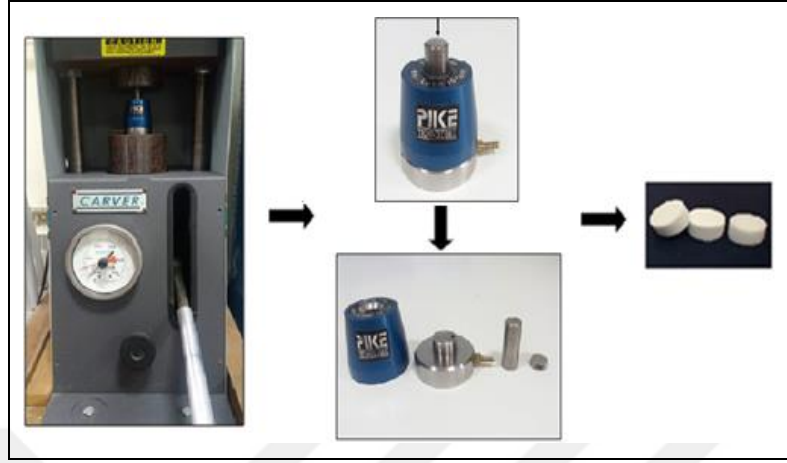
	Selüloz (% ağı/ağı)	UHMWPE (% ağı/ağı)	PE-g-MA (% ağı/ağı)
UHMWPE/Selüloz	1	99	-
	5	95	-
	10	90	-
	20	80	-
	30	70	-
	50	50	-
	1	98	1
	5	94	1
	10	89	1
	20	79	1
	30	69	1
	50	49	1
	1	96	3
	5	92	3
	10	87	3
	20	77	3
	30	67	3
50	47	3	

Toplam ağırlık 0,50 g olacak şekilde viyallere hazırlanan ağırlıkça %1, 5, 10, 20, 30 ve 50 selüloz içerikli UHMWPE-Selüloz ve %1 ve 3 oranında PE-g-MA uyumlaştırıcı içeren UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA polimer karışımları ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca etanol (EtOH) içerisinde sonike edildi (Tablo 3.3). Bu şekilde homojenizasyonu sağlanan polimer karışımındaki selüloz partiküllerinin karışım kurutulduktan sonra aglomera olması engellendi.

3.2.1.2. UHMWPE/Selüloz ve UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA polimer karışımlarının basınç etkisi ile kalıplanması

Tez çalışmasında homojen polimer karışımlarının kalıplanıp son şekillerini almaları için 10 cm yuvarlak tabanlı çalışma alanına ve 8,9 cm yuvarlak üst plakaya sahip, 12 ton kapasiteli bir Carver 4350 manuel ısıtmasız pelet presi kullanılmıştır. Pres,

tam tonajın kolay uygulanabilmesi için öne monteli pompa kolu yardımıyla çalışmaktadır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Manuel hidrolik pres, tek eksenli kalıp ve elde edilen pelet şeklindeki kompozitler

% Ağırlıkça 0,5 g olacak şekilde hazırlanmış olan polimer karışımları (UHMWPE, UHMWPE/Selüloz veya UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA) Şekil 3.2’de görülen tek eksenli silindirik kalıpta oda sıcaklığında soğuk presleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterlenme evresine girildiğinde sıcaklık ile yüzeyleri aktive olan polimer partiküllerinin boyun oluşumlarının daha verimli olabilmesi için başlangıçta kalıp içerisinde uygun pozisyonlarını almaları açısından 2 dakikalık presleme süresinin yetersiz kaldığı düşünülmüş ve tüm peletlerin preslenme koşulu 0,5 psi/3dk olacak şekilde sabitlenmiştir. Presleme esnasında pompa kolu yardımıyla basınç kademeli olarak üç seferde arttırıldı ve gösterge 0,5 psi’ye ulaştığında polimer tozlarının son pozisyonlarını almaları için 3 dakika beklendi. Üçüncü dakika sonunda 0,25 psi’ye düşen basınç tekrar 0,5 psi’ye basılarak kalıp 3 saniye sonra presten alındı. Mekanik kilitlemesi tamamlanıp son şeklini almış olan 13 mm çapa ve 5 mm kalınlığa sahip olan disk (pelet) şeklindeki polimer karışımı kalıptan çıkarıldı ve sinterlenmek üzere etüve koyuldu.

3.2.1.3. UHMWPE/Selüloz ve UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA polimer karışımlarının sıcaklık etkisi ile sinterlenmesi

Kalıptan çıkarılan peletler Şekil 3.3’te görüldüğü gibi sürtünme katsayısı düşük olan teflon plaka üzerine ısı sirkülasyonu yeterli olacak bir aralıkta dizilerek

önceden sinterleme sıcaklığına getirilmiş etüve koyuldu ve sinterlenmiş polimer kompozitler elde edildi.



Şekil 3.3. Etüvede teflon plaka üzerine yerleştirilerek sinterleme prosesinden geçirilen UHMWPE/Selüloz ve UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA kompozit peletleri

Sinterleme sıcaklığı, kompozit eldesi için kullanılacak olan iki polimerin erime sıcaklıkları arasında ve T_m 'i daha düşük olan matris malzemesine (UHMWPE, T_m : 140°C) daha yakın olacak şekilde belirlenmiştir. Bu şekilde 110°C–180°C arası sıcaklıklarda ve farklı sinterleme sürelerinde birçok deneme yapılmıştır. Farklı pres basınçlarında kalıplanan polietilen peletlerin farklı sıcaklıklardaki sinterlenme davranışları incelenmiş, sinterleme sonucu oluşan renk değişimleri gözlenip, azalan porozite sonucu yoğunluk artışı ve dolayısıyla mukavemetteki artışın nedenleri Bölüm 4'teki “Bulgular ve Tartışma” kısmında detaylı bir şekilde verilip tartışılmıştır.

Yüzey morfolojisi açısından sinterlenen peletlerde, düzgün bir kristal yapı elde etmek için kontrollü bir şekilde (fırın açık iken) ilk etapta 30 °C'ye kadar soğutma

yapılmıştır. Aynı şekilde 50 °C'ye kadar soğutma yapıldığında peletlerin morfolojisinde önemli fark görülmediği için tüm numuneler sinterlenme süreleri dolduğunda etüv 50 °C'ye set edilerek soğutma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kompozit peletler nemden etkilenmemeleri için ölçüm ve analiz işlemleri yapılmaya kadar vakumlu cam desikatörde tutulmuştur.

3.2.2. Karakterizasyon

Tez çalışmasında farklı oranlarda - % ağırlıkça - kullanılan her bir kompozit bileşenin sinterleme sonrası performans özellikleri incelenerek polimer kompozitin optimum sinterleme sıcaklığı saptanmaya çalışılmış ve kompozitlerin sırasıyla mikro sertliklerine, hava geçirgenlikleri ile porozite oranlarına, yüzey morfolojilerine ve termal özelliklerine bakılarak değerlendirme yapılmıştır. Bunun için Tablo 3.4'te verilen sırasıyla sertlik ve hava geçirgenlik testleri, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), temas açısı (TA), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizlerinde kullanılmak üzere her bir kompozit peletten dörder adet üretilerek ölçüm sonuçları ortalamaları alınarak rapor edilmiştir.

Tablo 3.4. Polimer kompozitlerine uygulanan test ve analizler

İncelenecek Özellik	Yapılan Test ve Analizler
Mikro sertlik	Sertlik testi
Hava geçirgenlik	Hava geçirgenlik testi
Yüzey morfolojisi	SEM
Termal özellik	DSC-TGA
Hidrofobiklik	Temas Açısı Ölçer

3.2.2.1. Sertlik testi

Toz metalurjisi ile üretilen parçaların fiziksel özellikleri gözenek oranı ile ilişkilidir. Gözenekler gerilimin yoğunlaştığı merkezler olarak davranırken, çatlak ilerlemesine de katkı sağlamaktadır [76]. Polimerlerin, elastomerlerin, kauçukların, kumaşların, süngerlerin sertlik değerini belirlemede kullanılan Shore sertlik değeri yöntemi ile hazırlanan kompozit peletlerin deformasyona karşı gösterdiği direnç değerleri ölçülmüştür. Bunun için daha rijit mühendislik plastiklerinin sertlik ölçümünde kullanılan Şekil 3.4'te görülen Shore D başlı bir Shoremetre cihazı (Durometre) kullanılmıştır. Peletlerin sertlik değeri ölçülürken köşelere gittikçe,

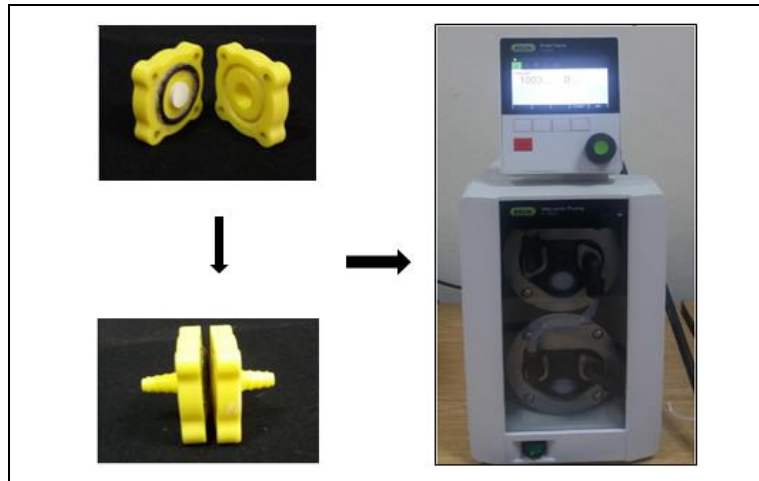
dalma derinliği fazla, uygulanan kuvvet az, sertlik 3-4 Shore D daha düşük çıkmıştır. Bu nedenle sağlıklı bir sertlik ölçümü için alt ve üst yüzey olmak üzere merkeze yakın üç noktadan ölçüm alınıp sonuçların ortalaması alınmıştır.



şekil 3.4. Shore-D başlı bir Zwick/Roell Shoremetre cihazı (Durametre)

3.2.2.2.Hava geçirgenliği testi

Optimum sinterleme koşullarını belirlemede en büyük paya sahip olan hava geçirgenliği testleri şekil 3.5'te gösterilen saatte m³ başına 50 Hz emiş gücüyle alışan Buchi V300 Pro vakum pompasına bağlı hava geçirgenlik aparatı ile gerçekleştirildi.



şekil 3.5. Çift taraflı hava geçirgenlik kalıbı ve vakum cihazı

Birbirine vidalarla sabitlenen, bir ucu atmosfere açık diğ er ucu kauçuk hortumla vakum cihazına bağı olan poli(laktik asit) (PLA) kalıp, SolidWorks programı ile birçok defa tasarlanıp 3D printer ile en uygun formunda üretilmiştir.

Ölçümler, vakum cihazı 0 mbar'a set edilip 1010 mbar atmosfer basıncından çekme başlatılarak yapılmıştır. Tam bir hava sızdırmazlığı için kompozit peletler alt ve üst yüzeyleri açık olacak şekilde kenarlarından teflon bant ile sarılıp kalıba sıkı bir şekilde oturtulmuştur.

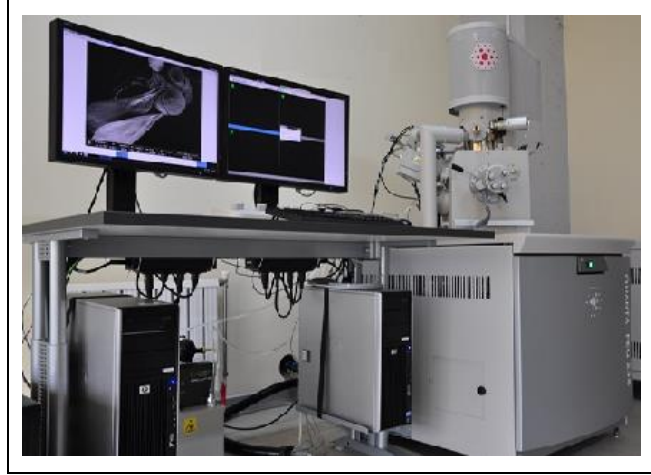
Yapılan sertlik ve hava geçirgenlik testlerinin sonuçları, iki polimer arası boyun boyut oranlarına, partiküllerin homojen dağılımlarına ve kullanılan uyumlaştırıcının kimyasal köprü vazifesini görüp görmediğine bakılarak teyit edilmiştir.

3.2.2.3.Yüzey özelliklerinin incelenmesi

Farklı proses koşullarında gerçekleştirilen sinterleme işlemi sonucu elde edilen kompozitlerin yüzey özelliklerini incelemek üzere SEM analizi ve temas açısı ölçümleri yapılmıştır.

3.2.2.3.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi

Hazırlanan polimer kompozitlerin yüzey morfolojileri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan kompozitler herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan yaklaşık 1cm çapındaki özel örnek tutucular üzerine karbon iletken çift taraflı bantlar ile yapıştırılarak hazırlanmış ve görüntüleme oda sıcaklığında (21-24 °C) Şekil 3.6'da görülen FEI marka QUANTA FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler kendi orijinal formlarını bozmadan hazne (chamber) basıncı 90-120 Pascal olacak şekilde uygun ivmelenme potansiyellerinde maksimum çözünürlüğün yakalandığı şartlarda gerçekleştirildi. Bu sistemin en büyük avantajı örneklerin orijinal formlarını bozmadan (kurutma benzeri ön işleme tabi tutmadan) sistemin basınç değerleri ile oynayarak maksimum çözünürlükte örneğin gerçek görüntüsüne en yakın SEM mikrogramları vermesidir.



Şekil 3.6. FEI marka QUANTA FEG 250 model Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

3.2.2.3.2. Temas açısı ölçümü

UHMWPE/Selüloz ve UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA kompozitlerin ıslatılabilirlik özelliğini belirlemek için Şekil 3.7’de gösterilen Theta Lite Temas Açısı Ölçüm cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.7. Theta Lite temas açısı ölçüm cihazı

Sağlıklı bir ölçüm için her bir peletten alt ve üst yüzey olmak üzere üçer üçer toplamda altı su temas açısı alacak şekilde ölçümler yapıлып sonuçların ortalaması alınmıştır.

3.2.2.4. Termal analizler

Yüksek lisans tez çalışmasında UHMWPE/Selüloz ve UHMWPE/Selüloz/PE-g-MA kompozitlerin termal analizlerinin yapılması için sıcaklık ile kütledeki değişimi ölçme tekniğine dayanan Termogravimetrik Analiz (TGA), numuneye ve referansa uygulanan sıcaklık değişimlerinde soğurulan veya salınan enerji miktarındaki değişimi ölçme tekniğine dayanan Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kullanılmıştır.

3.2.2.4.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizi

Çalışma kapsamında diferansiyel taramalı kalorimetre analizleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın genel görünümü Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Termal analizler esnasında 10 °C/dk'lık ısıtma hızı uygulanmıştır. Bütün numunelerin analizi 25-300 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sisteme analizler esnasında 80 ml/dk hacimsel akış hızında azot gazı beslemesi yapılmıştır. Yapılan analizlerin ardından numunelerde gözlenen termodinamik geçişler değerlendirilmiştir.



Şekil 3.8. Mettler Toledo DSC1 Star System marka DSC cihazının genel görünümü

3.2.2.4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kompozitlerin termal kararlılıklarını belirlemek amacıyla Mettler Toledo marka TA Q50 model TGA cihazı kullanılmıştır. Numuneler azot gazı altında 15 °C/dk

ısıtma hızı ve 20 ml/dk süpürme hızı ile 25 °C'den 600 °C'ye kadar ısıtılarak analiz edilmiştir. TGA analizi sonrası test edilen karışımların bozunma sıcaklıkları belirlenmiştir. Cihazın genel görünümü Şekil 3.9'da görülmektedir.



Şekil 3.9. TA Q50 model termal gravimetrik analiz cihazının genel görünümü

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

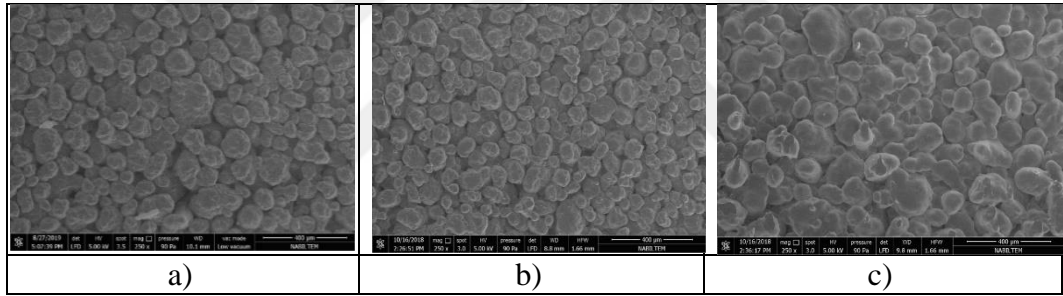
4.1. Saf UHMWPE Peletlerine Ait Sonuçlar

Tez çalışmasının ilk kısmında, sinterleme davranışını belirlemek için farklı sıcaklık, sinterleme süresi, soğuma süresi ve pres basınçlarında saf UHMWPE peletleri hazırlandı. Proses şartlarına göre P1-P18 olarak kodlanan saf UHMWPE peletlerine ait sinterleme sonuçları Tablo 4.1’de özetlendi.

Tablo 4.1. Sinterlenen saf UHMWPE peletlerin proses koşulları ve sinterlenme sonucu

Numune	Sinterleme Sıcaklığı [°C]	Sinterleme Süresi [dk]	Soğuma Süresi [dk]	Pres Basıncı [psi]	Sinterlenme
P1	110	60	240	0,5	Yok
P2		60	240	1	Yok
P3	120	60	260	0,5	Yok
P4		60	260	1	Yok
P5	130	60	270	0,5	Yok
P6		120	270		Yok
P7	140	60	135		Yok
P8		120	135		Sinterlendi, kırılğan
P9		240	135		Sinterlendi, kırılğan
P10	150	30	85		Sinterlendi, sert, opak
P11		60	90		Sinterlendi, sert, opak
P12		120	170		Eridi
P13	165	10	90		Sinterlendi, sert, opak
P14		30	100		Erime başlangıcı
P15		60	150		Eridi
P16	175	10	100		Sinterlendi, sert, opak
P17		15	130		Eridi
P18	180	5	110		Sinterlendi, sert, opak

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi 0,5-1 psi olarak farklı basınçlarda preslenen, 110 °C ve 120 °C sıcaklıklarda ve 60 dakika sürelerde elde edilen peletler (P1-P4), uygulanan sinterleme sıcaklığı erime sıcaklığından (T_m) oldukça düşük olduğu için sinterlenmedi [59]. Bu numunelerde peletlerin kenarlarından hafifçe bastırıldığında dağılma olduğu gözlemlendi. Sinterleme sıcaklığı 130 °C’ye çıkarıldığında 60 ve 120 dk sinterlenen numunelerde de sinterleme olmadığı belirlendi (P5-P6). Sinterleme sıcaklığı 140 °C’ye çıkarıldığında 1 saatlik sinterleme süresinin yeterli gelmediği (P7), sürenin arttırılmasıyla sinterlenmenin gerçekleştiği gözlemlendi (P8-P9). Ancak yine de bu numunelerde de sinterleme süresi arttırılmış olsa da kenarlardan uygulanan hafif basınçla dağılma olduğu tespit edildi. 150 °C’de 30 dk boyunca sinterleme sıcaklığına tabi tutulan P10 numunesinden iyi sonuçlar elde edildi. 150 °C’de farklı sürelerde sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verildi.

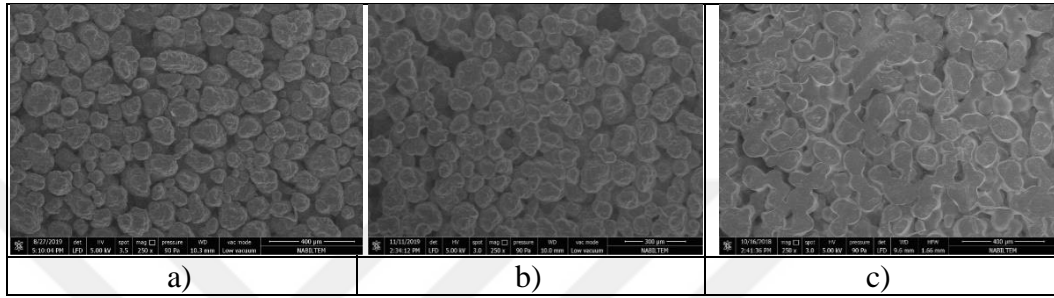


Şekil 4.1. a) 150 °C-30 dk b) 150 °C-60 dk c) 150 °C-120 dk sinterlenmiş saf UHMWPE peletlerin 250X büyütmede SEM görüntüleri

Sinterleme sıcaklığı T_m ’den daha yüksek olduğu için partiküller arasındaki boyunlar gelişmeye başladı ve hemen hemen istenen sertlik seviyesine ulaşıldı [59]. Numuneler kenarlardan uygulanan basınçla dağılmayacak kadar iyi sertlikte ve opak bir görünümde. UHMWPE’nin sinterlenme sıcaklığı için en düşük sıcaklık 150 °C olarak belirlendi (Tablo 4.1). Şekil 4.1.a’da yüzeydeki UHMWPE partikülleri ve sinterleme sonrası oluşan gözenekler görülmektedir. Aynı sıcaklıkta 1 saat sinterlenen P11 numunesinin de sinterlendiği ve iyi sertlik ve opaklık sağladığı gözlemlendi. 150 °C’de 120 dk sinterlenen numuneler (P12) ise sert olsa da sinterleme süresinin çok uzun olmasından dolayı yüzeyde erimenin başladığı tespit edildi (Şekil 4.1.c). 2 saat ve üzeri sürelerde sinterlenen numunelerin opaklığını

yitirip şeffaflaştığı ve yerini eriyik, gözenekleri kapanmış bir yapıya bıraktığı gözlemlendi.

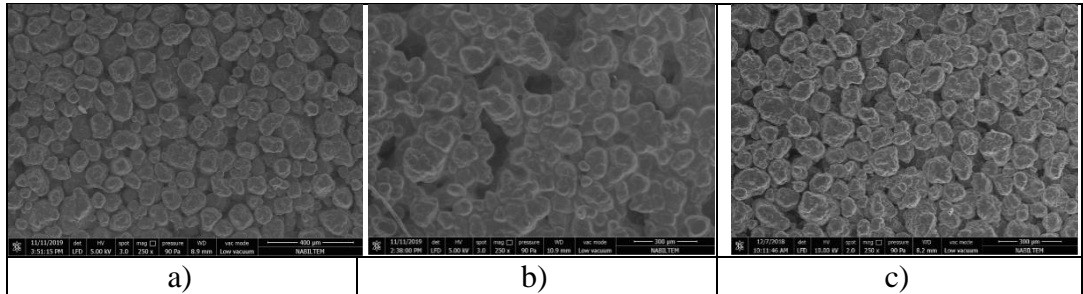
Sıcaklık 165 °C'ye çıkartıldığında 10 dk sinterlenen peletlerin (P13) kenarlarından baskı uygulandığında dağılma göstermeyecek sertliğe sahip olduğu ve opak bir görünümde olduğu tespit edildi. 165 °C sıcaklıkta farklı sürelerde sinterlenen peletlerin SEM fotoğrafları Şekil 4.2'de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.2. a) 165 °C-10 dk b) 165 °C-30 dk c) 165 °C-60 dk sinterlenmiş saf UHMWPE peletlerin 250X büyütmede SEM görüntüleri

Sinterleme süresi 30 dk olduğunda (P14) erimenin başladığı, 60 dk olduğunda ise (P15) tamamen erimenin gerçekleştiği, peletlerin opaklığını kaybedip şeffaflaştığı belirlendi.

175 °C-10 dk ve 15 dk ile 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen PE numunelerine (P16, P17, P18) ait SEM görüntüleri Şekil 4.3 ile verildi. 175 °C'de 10 dakikadan fazla sinterleme yapıldığında (P17) erime olduğu gözlemlendi. 175 °C için maksimum 10 dk, 180 °C için 5 dk başarılı sinterleme için yeterli sürelerdir.



Şekil 4.3. a) 175 °C-10 dk b) 175 °C-15 dk c) 180 °C-5 dk sinterlenmiş saf UHMWPE peletlerin 250X büyütmede SEM görüntüleri

Tüm SEM görüntüleri değerlendirildiğinde, UHMWPE sinterlenmesi için 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk proses koşulları optimum sıcaklık ve sinterleme süreleri olarak belirlendi.

Farklı koşullarda sinterlenen UHMWPE peletlerin sertlik, hava geçirgenlik ve su temas açısı sonuçları Tablo 4.2’de verildi.

Tablo 4.2. Farklı koşullarda sinterlenen UHMWPE peletlerin sertlik, hava geçirgenliği ve su temas açısı sonuçları

Sinterleme Koşulları		Sertlik (Shore D)	Hava Geçirgenliği (mPa/m ³)	Su Temas Açısı (°)
T _{sin} (°C)	t _{sin} (dk)			
150	30	17	450	133
150	60	22	415	126
150	120	39	50	118
165	10	20	410	132
165	30	38	80	119
165	60	40	20	117
175	10	32	400	131
175	15	36	320	125
180	5	18	470	135

Şekil 3.6’daki kalıp yardımı ile gerçekleştirilen hava geçirgenlik test sonuçlarına bakıldığında, m³ pelet hacmi başına hava geçişinin atm basıncının (1013 mbar) yaklaşık yarısına yakın çıkan değerler iyi sonuç vermektedir. Optimum olarak belirlenen 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarının hava geçirgenliklerinin sırasıyla 450, 410 ve 470 mBar/m³ olması bu durumu desteklemektedir.

UHMWPE yaklaşık 112° yüksek temas açısıyla hidrofobik karakterde bir polimerdir [77]. Tablo 4.2’den görüldüğü üzere sinterleme ile gözenekli hale gelen pelet yüzeylerinde artan pürüzlülüğe bağlı olarak temas açısı yaklaşık 135°’ye yükseldi. Sinterleme süresi arttıkça yüzeylerdeki gözenekler küçülmemekte, yüzey pürüzlü halden erimenin başlamasıyla daha düz bir hale gelmekte, o sebeple de aynı sıcaklıkta daha uzun süre sinterlenen numunelerde temas açısı değeri düşmektedir.

Sertlik değerleri incelendiğinde sinterleme süresinin artması ile sertlik değerlerinin arttığı ve gözeneklerin küçülmeye başladığı; bununla birlikte hava geğirgenliğinin azaldığı ve temas açısı değerlerindeki düşüşün de bu durumu desteklediği görülmektedir. Erimenin başladığı veya tam olarak erimenin gözlendiği durumlarda sertlik değerleri 36-40 Shore D değeri arasındadır. Normal sinterleme sağlanan koşullardaki numunelerin sertlik değerleri ise 17-22 Shore D aralığında olduğu tespit edildi. Buna göre bu polimerin sinterlenmesinden sonra elde edilen numunenin sertlik değerinin optimum koşullarda olması için genel olarak 22-36 Shore D aralığında olması gerektiği tespit edildi.

4.2. UHMWPE/Selüloz Kompozitleri

Bu çalışmada hidrofobik özelliğe sahip UHMWPE polimer matrisine farklı oranlarda hidrofilik özelliğe sahip farklı selülozik polimerler ilave edilerek hidrofobik/ hidrofilik kompozitler hazırlandı. Bunun için CMC, MCC ve NCC selülozik polimerleri kullanılmış ve elde edilen kompozit peletler aynı şekilde test ve analizlere tabi tutulmuştur. Literatürde farklı karakterlere sahip (hidrofobik/ hidrofilik gibi) malzemeler arasındaki arayüzey bağlanmayı geliştirmek üzere matris ve ilave edilen malzeme arasında kimyasal bir köprü oluşturmak için uyulaştırıcılar kullanılması gerektiği belirtilmektedir [49, 60, 75]. Hazırlanan kompozitlerdeki selüloz bileşenleri hidrofilik, UHMWPE ise hidrofobik olduğu için iki malzeme arasında kimyasal bağ oluşturmak ve iki polimeri uyulaştırmak üzere PE-g-MA polimeri ilave edildi. Uyulaştırıcı varlığının ve konsantrasyonun kompozit özelliklerine etkisi incelendi.

4.2.1. UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitleri

Optimum koşullar olarak belirlenen sırasıyla 150°C-30 dk, 165°C-10 dk ve 180°C-5 dk koşullarında sinterlenmiş kütlece %1, 5, 10, 20, 30 ve 50 CMC içeren UHMWPE/CMC kompozit peletleri ve kütlece %1 ve %3 konsantrasyonundaki PE-g-MA içeren UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozit peletlerinin konsantrasyon artışına bağlı değişimler tablo ve grafikler halinde verilerek karşılaştırıldı.

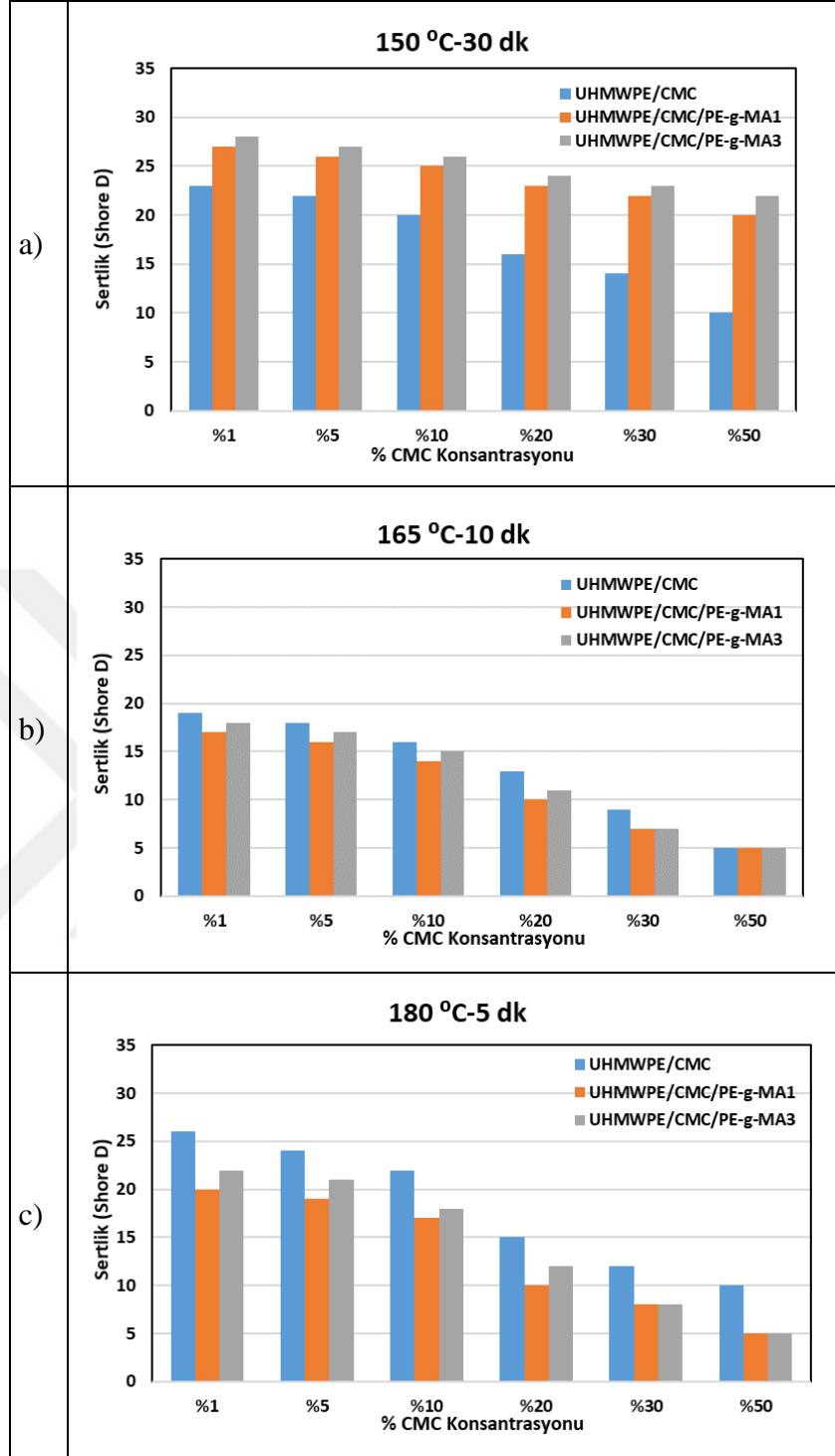
4.2.1.1. Sertlik testi

150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında farklı oranlarda UHMWPE/CMC ile PE-g-MA uyumlaştırıcı içeren UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin Shoremetre ile elde edilen sertlik test sonuçları Tablo 4.3 ile verildi.

Tablo 4.3. 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında farklı oranlarda sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin sertlik sonuçları

Sinterleme Koşulu	CMC (%)	Sertlik (Shore D)		
		UHMWPE/CMC	%1 PE-g-MA'lı UHMWPE/CMC	%3 PE-g-MA'lı UHMWPE/CMC
150 °C 30 dk	1	23	27	28
	5	22	26	27
	10	20	25	26
	20	16	23	24
	30	14	22	23
	50	10	20	22
165 °C 10 dk	1	19	17	18
	5	18	16	17
	10	16	14	15
	20	13	10	11
	30	9	7	7
	50	5	5	5
180 °C 5 dk	1	26	20	22
	5	24	19	21
	10	22	17	18
	20	15	10	12
	30	12	8	8
	50	10	5	5

Tablo 4.3'de verilen 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin kütlece % CMC konsantrasyon değişimine karşı sertlik grafikleri Şekil 4.4'de verildi.



Şekil 4.4. a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk ve c) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin % CMC konsantrasyon değişimine karşı sertlik grafiği

Tablo 4.3 ve Şekil 4.4'deki veri ve grafikler incelendiğinde, UHMWPE/CMC kompozitlerinde CMC miktarı artmasıyla tüm sinterleme koşulundaki kompozitler için sertlik değerlerinin azaldığı gözlemlendi. %1, 5 ve 10 CMC konsantrasyonlarında

sertlikler optimum değerdeyken, konsantrasyon artışı ile değerlerde düşüşler görüldü. UHMWPE polimerlerinin kendi aralarında sinterlenmesi ne kadar çok olursa numune bir o kadar sert olacağından, CMC miktarının artması UHMWPE polimerlerinin kendi aralarında sinterlenmesini azaltacaktır. Aynı sıcaklık ve sürelerde PE-g-MA uyumlaştırıcısı eklenerek hazırlanan UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerde de CMC konsantrasyonu artışı ile sertlik değerinin düzenli bir şekilde azaldığı görüldü. Aynı şekilde PE-g-MA uyumlaştırıcısının eklenmesiyle CMC polimerinin UHMWPE polimer matrisi içerisinde daha fazla homojen bir şekilde dağılmasına sebep olarak, UHMWPE polimerlerinin sinterlenmesini azaltarak sertliğin düşmesine sebep olmaktadır. Homojen dağılıma katkısı bulunduğu için elde edilen kompozitlerde PE-g-MA, UHMWPE ve CMC arayüzeyinde uyumu arttırarak kimyasal köprüyü kurmakta ve ideal sinterlemeyi sağlamaktadır. Ayrıca PE-g-MA içeren kompozitlerde sinterleşme süresinin uzaması sinterleşme oluşumunu arttırdığı dolayısı ile kompozit sertliğini arttırdığı gözlemlendi (Şekil 4.4.a).

Her üç koşulda elde edilmiş farklı CMC konsantrasyonunda sinterlenen kompozitler karşılaştırıldığında genel olarak CMC konsantrasyonunun artmasıyla sertliklerin azaldığı gözlemlendi. 150 °C-30 dk sinterleme koşulunda hazırlanmış kompozitlerden, uyumlaştırıcı ilavesiyle sertlik değerlerinin arttığı ve %3 PE-g-MA içeren UHMWPE/CMC/PE-g-MA3 kompozitlerinin sertlik değerinin en yüksek çıktığı görüldü. Uygulanan sinterleme süresi ise boyun oluşumlarının tamamlanmasında yeterli oldu.

165 °C-10 dk koşulunda genel olarak sertlik değerleri 20 Shore D değerinin altındadır ve CMC konsantrasyonu artmasıyla ters orantılı olarak azalmaktadır. Uyumlaştırıcı ilavesinin önemli etkisinin olmadığı ve aynı koşullardaki uyumlaştırıcı katılmamış numunelerle çok yakın değerler verdiği gözlemlendi.

Sinterleme sıcaklığının arttırıldığı sürenin kısaldığı 180 °C-5 dk koşulunda ise uyumlaştırıcı ilavesi ile sertlik değerlerinde düşüşler elde edildi. Yüksek sıcaklıklarda kısa süreli yapılan sinterlemede hidrofilik CMC ve hidrofobik UHMWPE arasındaki kimyasal köprünün kurulması açısından sinterleme süresi yetersiz kaldı. UHMWPE molekülleri bir araya gelmeye çalışırken hızlı sinterleme

ile aralara uyumlaştırıcı partiküllerinin daha fazla girişiyle kısa süreli sinterleme yeterli olmayıp sertlik değerlerinde düşüşe sebep oldu.

4.2.1.2. Hava geçirgenliği testi

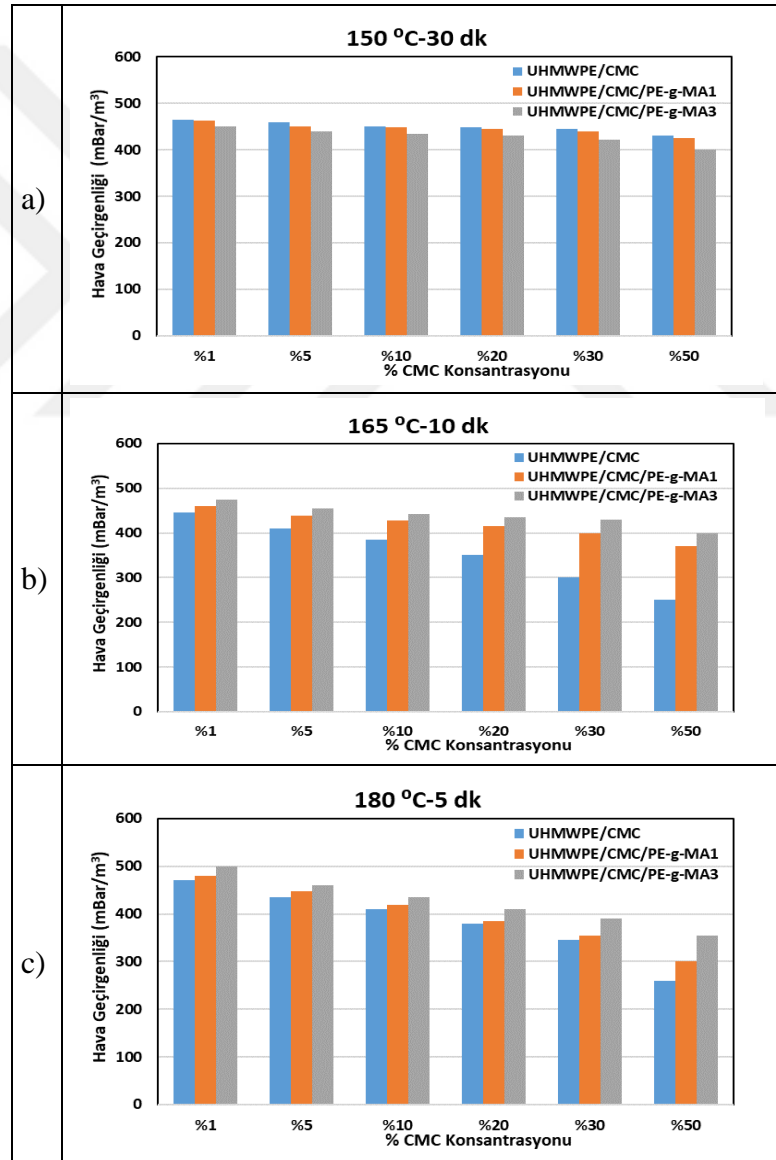
150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin kütlece % CMC konsantrasyon değişimine karşı hava geçirgenlik değişimi Tablo 4.4. ve Şekil 4.5'te verildi.

Tablo 4.4. 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında farklı oranlarda sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin hava geçirgenlik sonuçları

Sinterleme Koşulu	CMC (%)	Hava Geçirgenliği (mBar/m ³)		
		UHMWPE/CMC	%1 PE-g-MA'lı UHMWPE/CMC	%3 PE-g-MA'lı UHMWPE/CMC
150 °C 30 dk	1	465	462	450
	5	459	450	440
	10	450	448	435
	20	449	445	430
	30	445	440	422
	50	430	425	400
165 °C 10 dk	1	445	460	475
	5	410	448	455
	10	385	428	443
	20	350	415	435
	30	300	400	430
	50	250	370	400
180 °C 5 dk	1	470	480	500
	5	435	438	460
	10	410	418	435
	20	380	385	410
	30	345	355	390
	50	260	300	355

Tablo 4.4'te ve Şekil 4.5'deki grafikler, 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA polimer kompozitlerinde CMC miktarının artmasıyla gözenekli kompozit yapıların hava geçirgenliğinin 150 °C-30 dk koşullarında nispeten azalma görülürken 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında belirgin bir azalma görüldü. Tozlar interdifüzyon boyunca birleşirken örneklerin arayüzey dayanımı ve gözenekliliği birkaç derecelik sinterleme sıcaklığı değişimlerinde bile önemli ölçüde değişti ve bu durum

kompozitlerin hava geçirgenlik sonuçlarına yansdı [66]. Yine bu koşullar altında sıcaklık yükseldikçe genel olarak polimer kompozitlerin hava geçirgenlik değerleri azaldı. PE-g-MA uyumlaştırıcı eklendiğinde özellikle kütlece %CMC konsantrasyonunun artmasıyla uyumlaştırıcılı kompozitlere ait hava geçirgenlik değerleri 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında belirgin bir şekilde artmaktadır. Özellikle 180 °C’de 5 dakika boyunca yapılan sinterlemede oluşan daha büyük arayüz hacminden dolayı düşük CMC konsantrasyonlu kompozitlerin hava geçişi artarak kütlece %1 CMC ve %3 uyumlaştırıcı içerikli UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin hava geçirgenliği 500 mBar’a ulaştı [8, 26, 61].



Şekil 4.5. a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk ve c) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin %CMC konsantrasyon değişimine karşı hava geçirgenliği grafiği

4.2.1.3. Temas açısı

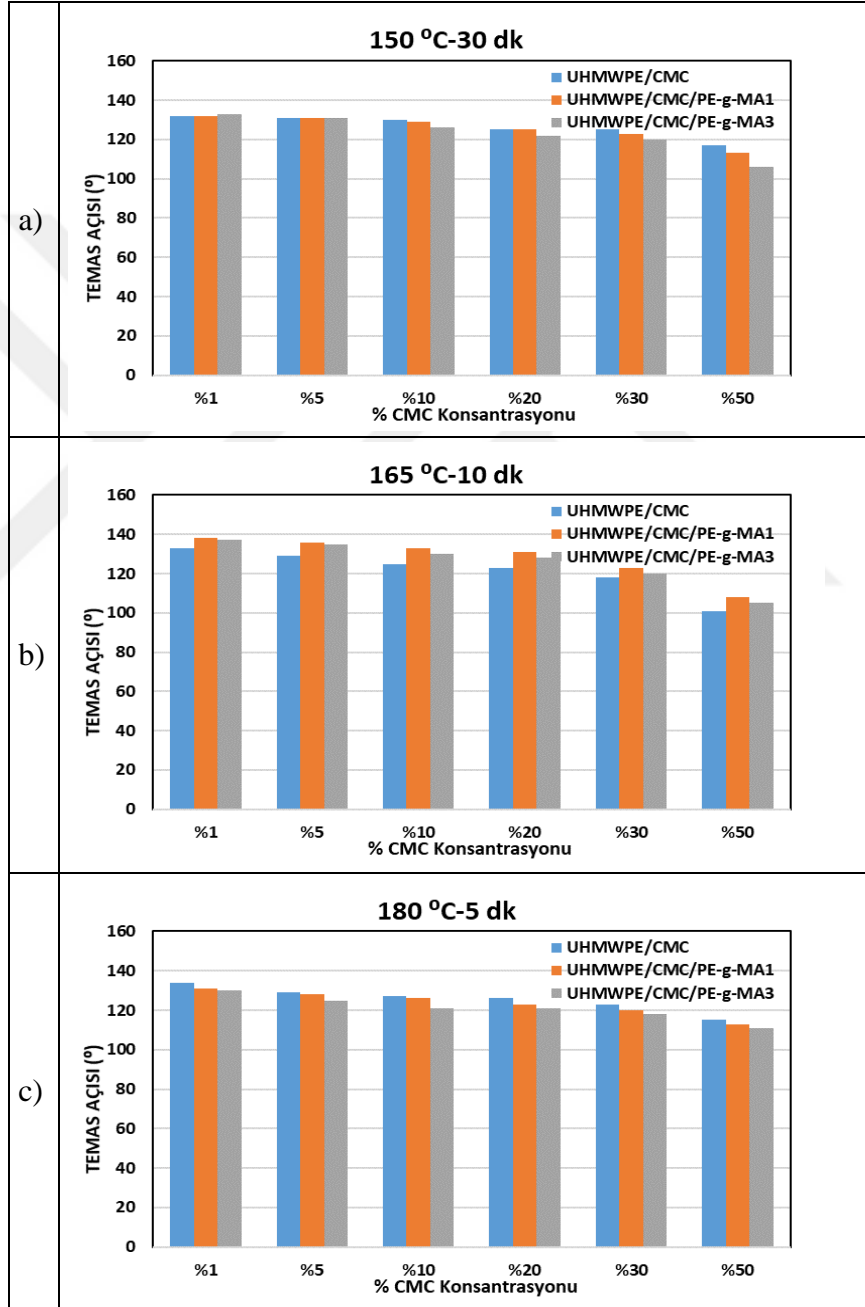
Farklı sinterleme koşullarında ve farklı konsantrasyonlarda hazırlanan UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerine ait temas açısı değerleri Tablo 4.5'te verilmektedir.

Tablo 4.5. 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında farklı oranlarda sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin temas açısı değerleri

Sinterleme Koşulu	CMC (%)	Su Temas Açısı (°)		
		UHMWPE/CMC	%1 PE-g-MA'lı UHMWPE/CMC	%3 PE-g-MA'lı UHMWPE/CMC
150 °C 30 dk	1	132	132	133
	5	131	131	131
	10	130	129	126
	20	125	125	122
	30	125	123	120
	50	117	113	106
165 °C 10 dk	1	133	138	137
	5	129	136	135
	10	125	133	130
	20	123	131	128
	30	118	123	120
	50	101	108	105
180 °C 5 dk	1	134	131	130
	5	129	128	125
	10	127	126	121
	20	126	123	121
	30	123	120	118
	50	115	113	111

150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen bütün UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitler aynı %CMC konsantrasyonunda karşılaştırıldığında hemen hemen birbirine yakın temas açıları

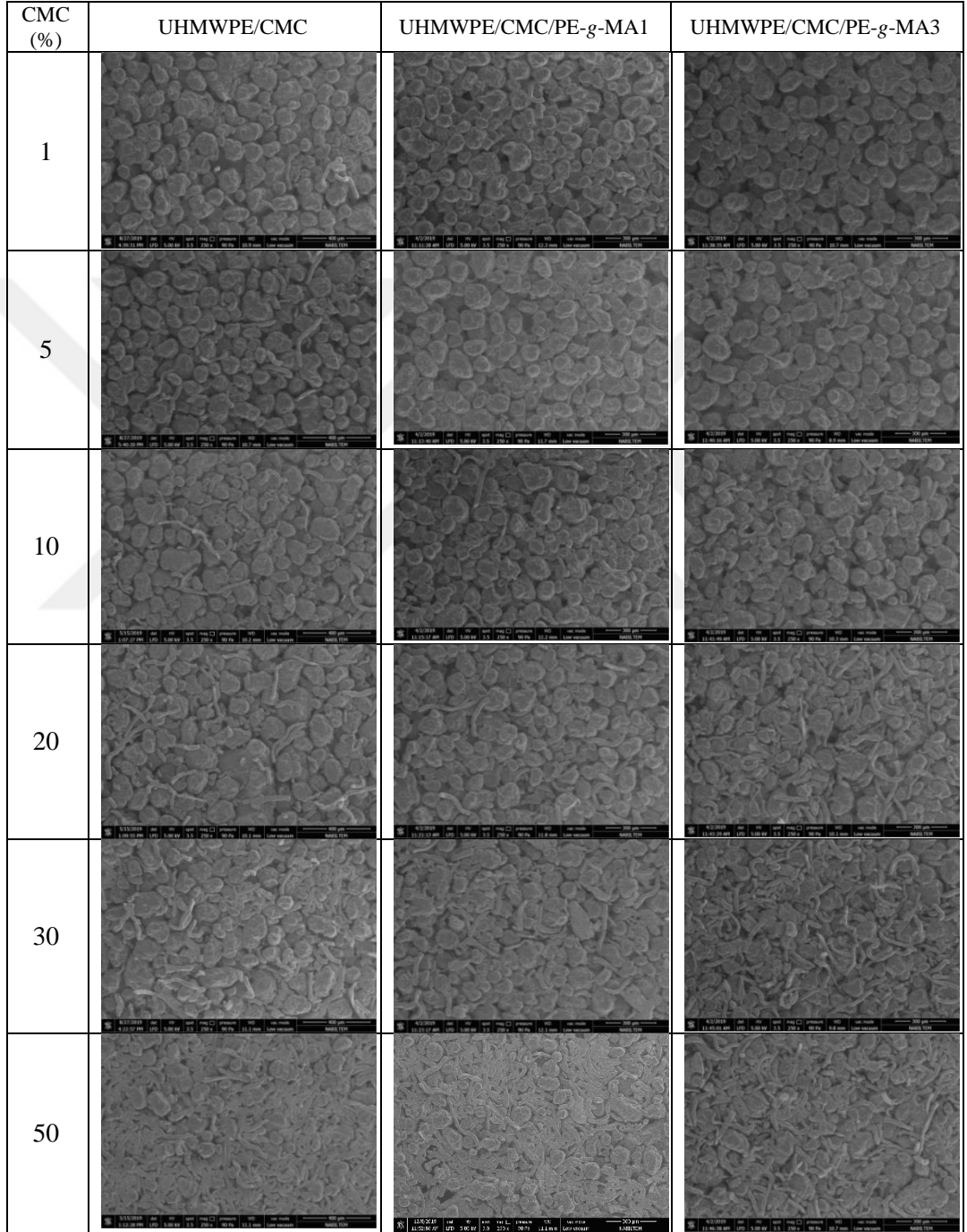
vermektedir (Tablo 4.5 ve Şekil 4.6). PE/selüloz kompozitlerin yüzey özelliklerine bakıldığında hidrofilik yapı olan selüloz konsantrasyonu arttıkça genel olarak temas açıları da orantılı bir şekilde azalma göstermektedir. CMC miktarının artışı ile yüzeyde polietilenler arasında daha fazla görülen selüloz partikülleri temas açısının azalmasına sebep olmaktadır. PE-g-MA uyumlaştırıcı kullanımı ile temas açısı değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.6. a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk ve c) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin % CMC konsantrasyon değişimine karşı su temas açısı grafiği

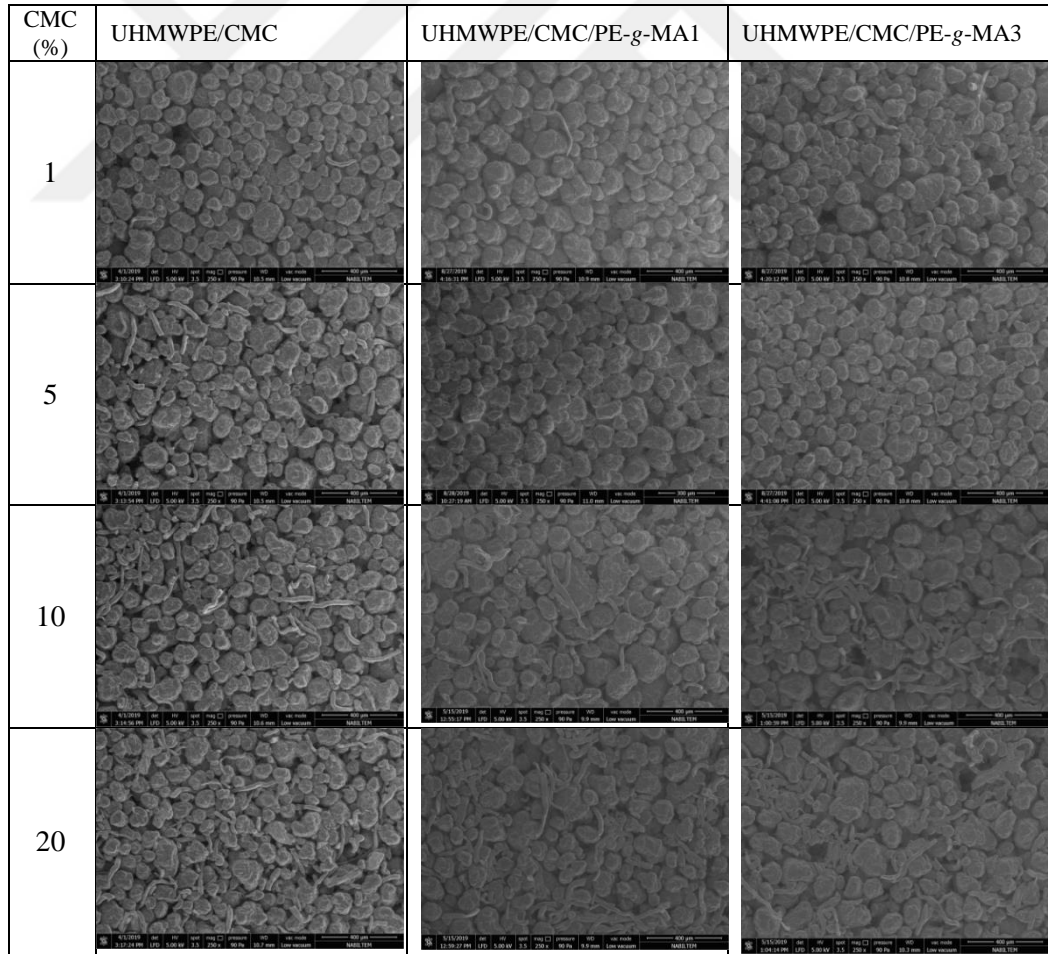
4.2.1.4. SEM analizi

Belirlenen koşullarda ve farklı kütlece %CMC oranlarında UHMWPE/CMC ile PE-g-MA uyumlaştırıcı içeren UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin SEM ile elde edilen yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 ile verildi.

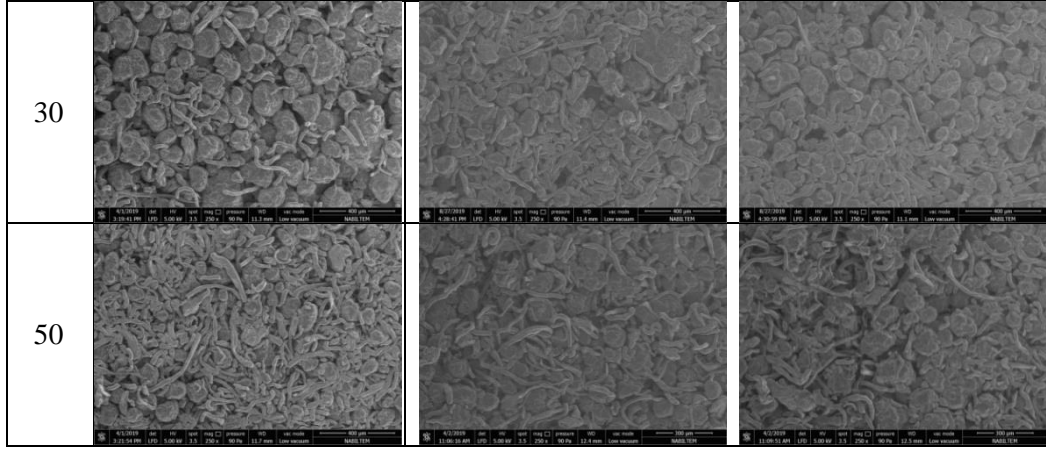


Şekil 4.7. 150 °C-30 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

Etkin bir sinterlemenin oluşup oluşmadığını anlamak için partiküller arası boyun oluşumlarına, tanecik sınırlarına ve tozların homojen dağılımına bakıldı [35, 64]. Şekil 4.7’den 150 °C-30 dk koşullarında sinterlenmiş kompozit yüzeylerde %CMC konsantrasyon artışının etkisi açıkça görülmektedir. UHMWPE’nin 150 °C’de yarım saat uygulanan ve erime sıcaklığına yakın (144-152 °C) bir sıcaklık etkisi ile numunenin iç ve yüzey kısmı dengeli bir şekilde sinterlenme imkanı buldu. Düşük sinterleme sıcaklığı neticesinde yüzeyde gerilmeler gözlenmedi (Şekil 4.7) [20]. %1 konsantrasyonda ortamda çok az CMC olduğu için yüzeyde PE molekülleri ağırlıklı olarak görülmekte iken, konsantrasyon artışı ile PE molekülleri arasında çubuksu yapıdaki CMC partikülleri yüzeyde görülmeye başlandı. %50 CMC konsantrasyonunda ise yüzeyin CMC ile kaplandığı, PE moleküllerinin CMC molekülleri arasında kaldığı görülmektedir. Uyumlaştırıcı varlığının etkisi SEM ile görülememektedir.

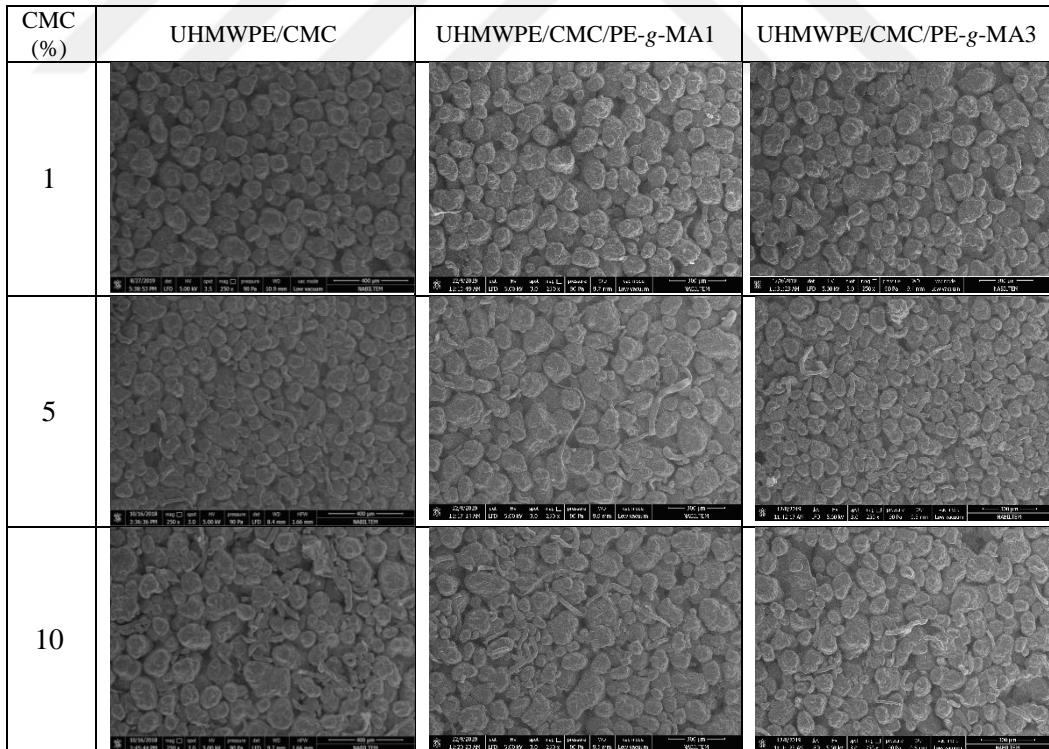


Şekil 4.8. 165 °C-10 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

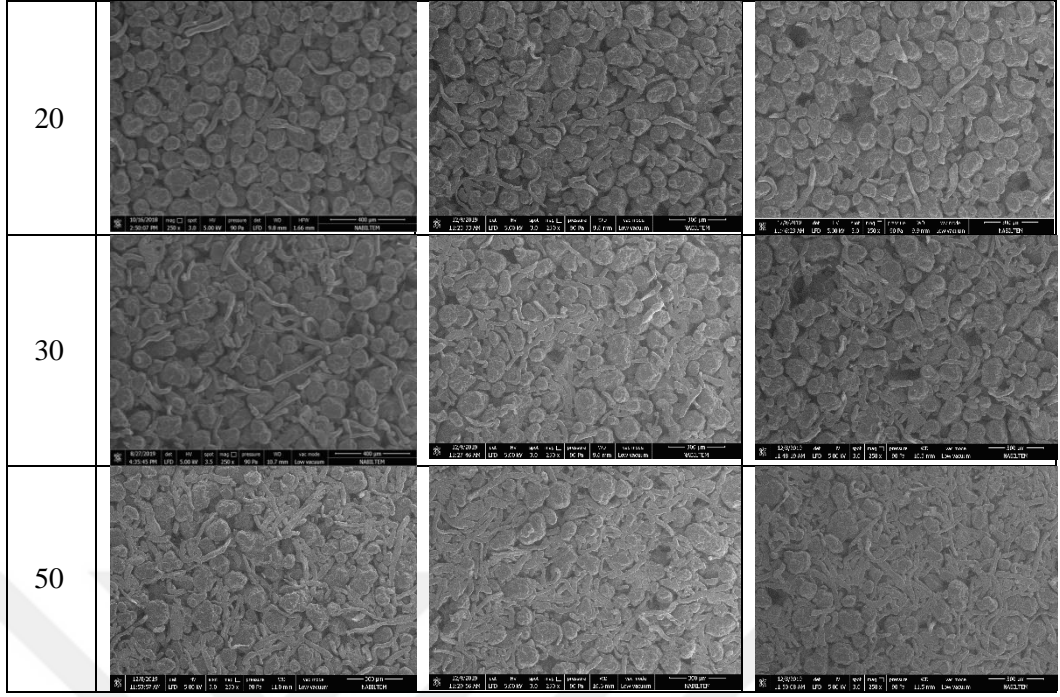


Şekil 4.8.(Devam) 165 °C-10 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

165 °C-10 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin yüzeylerinde de aynı şekilde çubuksu yapıdaki CMC moleküllerinin konsantrasyon artışı ile belirginleştiği ve yüzeyi kapladığı görülmektedir (Şekil 4.8).



Şekil 4.9. 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

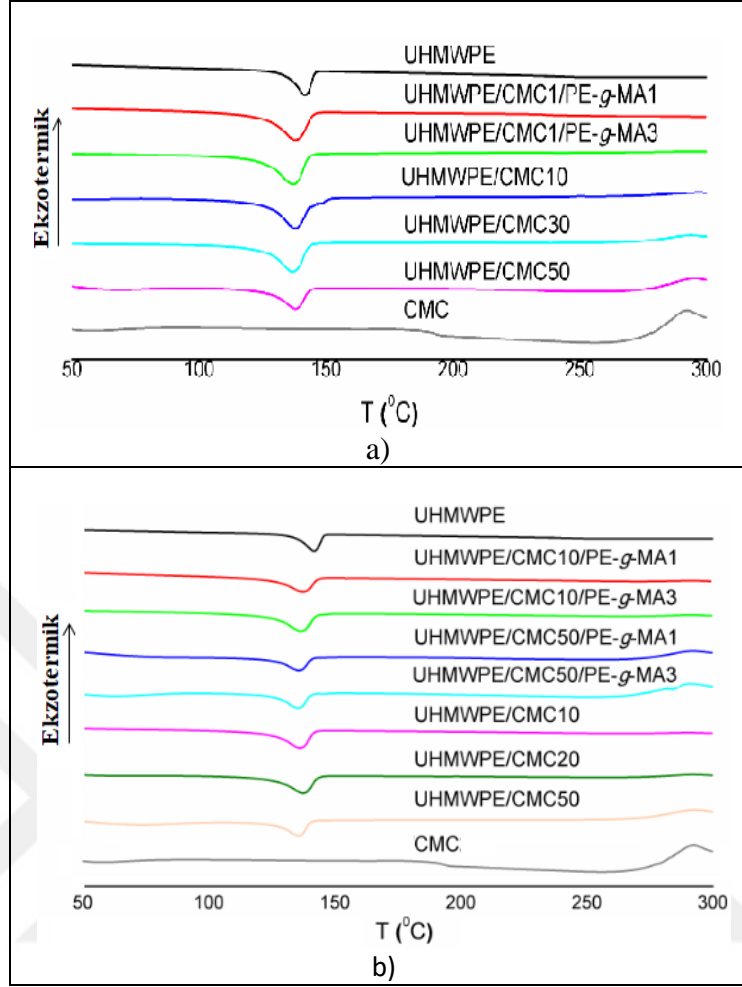


Şekil 4.9. (Devam) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

Şekil 4.9'a bakıldığında 180 °C'de sinterlenen numunelerde yüksek sıcaklıkta ısıtmanın etkisine bağlı olarak daha düşük sıcaklıkta (150 °C) sinterlenen numunelere kıyasla (Şekil 4.7) numune yüzeyi iç kısımdan daha hızlı sinterleme sıcaklığına ısıtıldığından dolayı yüzey tabakasının ani sinterlenmesi ile birlikte büzölmeler gerçekleşmektedir. CMC molekülleri daha yüzeye çıkamadan PE moleküllerinin birleşerek sinterleme yaptığı görölmektedir.

4.2.1.5. Termal özelliklerin incelenmesi

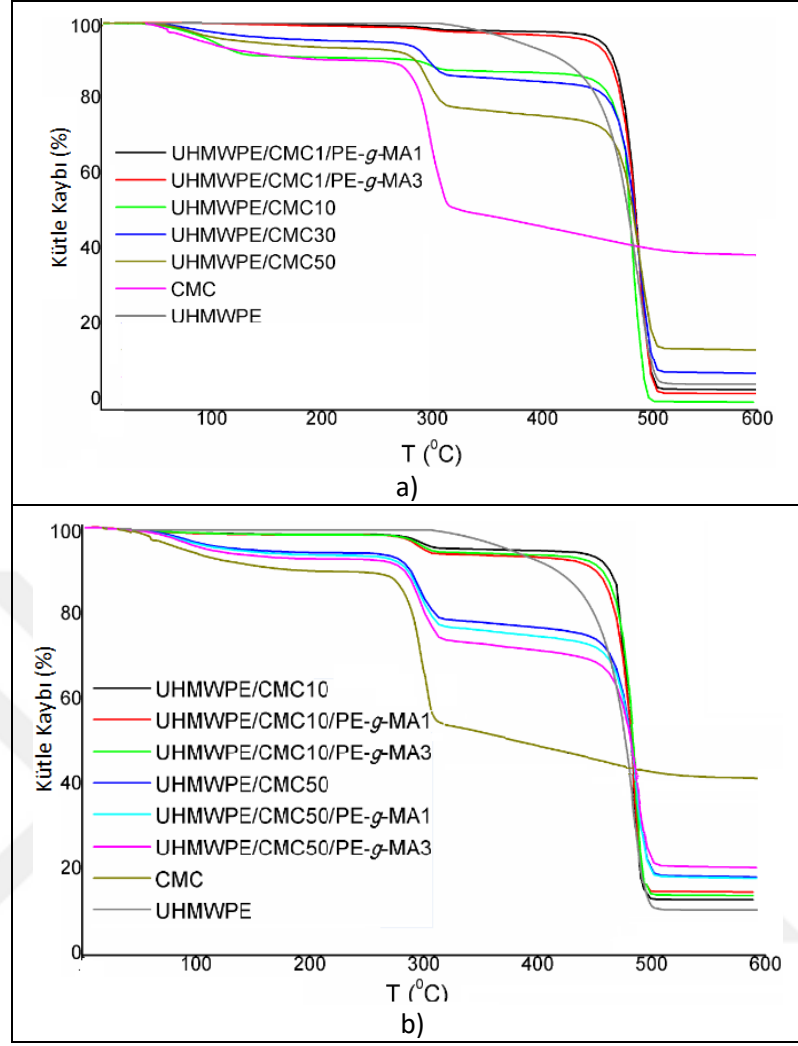
UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerine ait DSC analizi sonucu elde edilen termal geçişler ve erime sıcaklığı değişimleri incelendi. Kompozitlerin DSC termogramları Şekil 4.10'da verildi.



Şekil 4.10. a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk koşullarında sinterlenen UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerin DSC termogramları

Şekil 4.10'daki DSC analiz sonuçları incelendiğinde UHMWPE erime piki civarında pik görüldü, CMC konsantrasyon artışı ve uyumlaştırıcı ilavesinin ısı özellikleri üzerinde önemli etkisi olmadığı gözlemlendi. Kompozitlerin yüzeyinden alınan örneklerin DSC ölçümlerinde erime pikinden önce herhangi bir kristallenme piki gözlemlenmedi.

UHMWPE/CMC ve UHMWPE/CMC/PE-g-MA kompozitlerine ait TGA analizleri sonucu elde edilen eğriler Şekil 4.11'de verildi.



Şekil 4.11. a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk koşullarında sinterlenen kompozitlere ait TGA eğrileri

Literatürde TGA analizi sonucunda UHMWPE için 450-500 °C aralığında düz bir eğri vererek bozulduğu gösterilmiştir [78, 79]. Selüloz ve türevi polimerler ise 300 °C civarı yüksek kül bırakarak bozunma göstermektedir [80-84]. Şekil 4.11.a'daki TGA eğrileri incelendiğinde düşük konsantrasyonlarda CMC ilavesinin ve uyumlaştırıcının kompozit yapıda UHMWPE miktarı baskın olduğu için ısıl davranışını değiştirmedeği görülmektedir. CMC miktarının artışıyla kompozit yapıda iki farklı polimerin varlığı ve literatüre uyumlu olarak 250-300 °C civarı CMC'nin karakteristik bozunma eğrisi görülmektedir. Kompozitteki CMC miktarı arttıkça kül miktarı artmaktadır. Şekil 4.11.b'de CMC miktarındaki artış ile karakteristik bozunmanın belirginleştiği ve kül miktarının arttığı daha net bir şekilde görülmektedir.

4.2.2. UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitleri

Çalışmanın bu bölümünde 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş kütlece %1, 5, 10, 20, 30 ve 50 MCC içeren UHMWPE/MCC ve kütlece %1 ve %3 konsantrasyonundaki PE-g-MA içeren UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozit peletlerinin konsantrasyon artışına bağlı değişimleri incelendi.

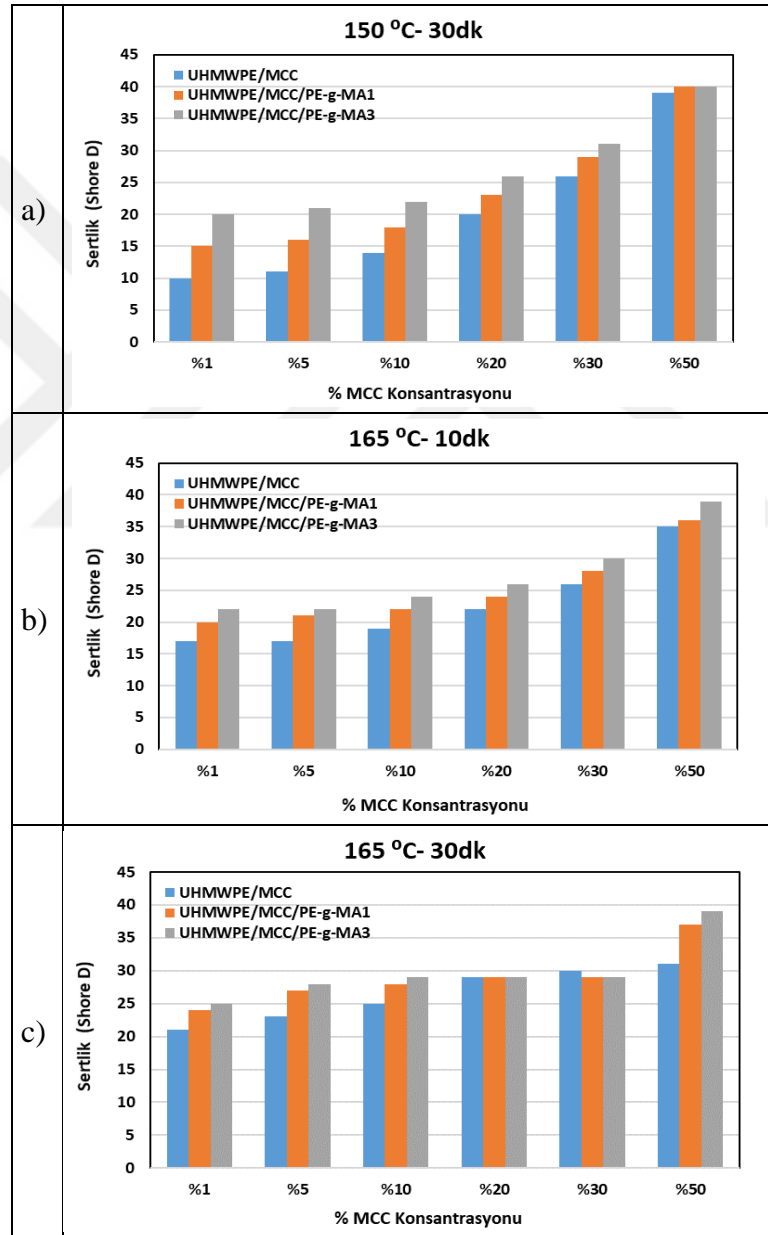
4.2.2.1. Sertlik testi

150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında farklı oranlarda UHMWPE/MCC ile PE-g-MA uyumlaştırıcı içeren UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin sertlik test sonuçları Tablo 4.6 ile verilmiştir.

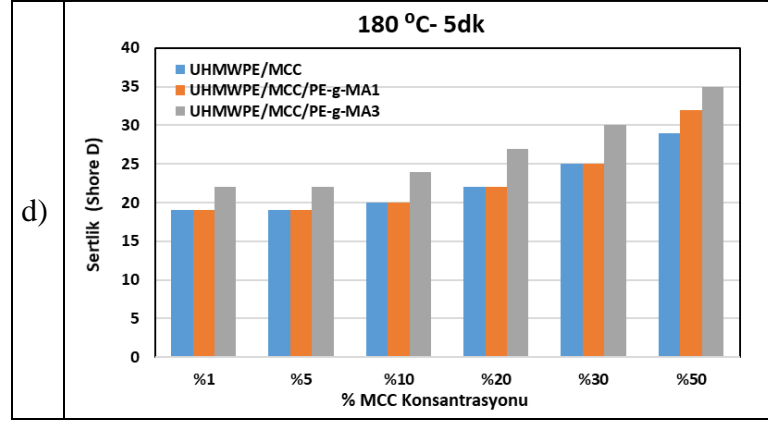
Tablo 4.6. 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin sertlik sonuçları

Sinterleme Koşulu	MCC (%)	Sertlik (Shore D)		
		UHMWPE/MCC	%1 PE-g-MA'lı UHMWPE/MCC	%3 PE-g-MA'lı UHMWPE/MCC
150 °C 30 dk	1	10	15	20
	5	11	16	21
	10	14	18	22
	20	20	23	26
	30	26	29	31
	50	39	40	40
165 °C 10 dk	1	17	20	22
	5	17	21	22
	10	19	22	24
	20	22	24	26
	30	26	28	30
	50	35	36	39
165 °C 30 dk	1	21	24	25
	5	23	27	28
	10	25	28	29
	20	29	29	29
	30	30	29	29
	50	36	37	39
180°C 5 dk	1	19	19	22
	5	19	19	22
	10	20	20	24
	20	22	22	27
	30	25	25	30
	50	29	32	35

Tablo 4.6’da verilen 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin kütlece %MCC konsantrasyon değişimine karşı sertlik grafikleri Şekil 4.12’de verilmektedir. Tablo ve grafikler incelendiğinde, UHMWPE/MCC kompozitlerinde MCC miktarı artmasıyla UHMWPE/CMC kompozitlerinin tersine sertlik değerlerinde artış gözlemlendi. MCC liflerinin birbirleriyle olan etkileşimi ve lifleri bir arada tutan kuvvetli hidrojen bağları yapıya sertlik ve dayanım kazandırmaktadır.



Şekil 4.12. a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk c) 165 °C-30 dk d) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin %MCC konsantrasyon değişimine karşı sertlik grafiği



Şekil 4.12.(Devam) a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk c) 165 °C-30 dk d) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin %MCC konsantrasyon değişimine karşı sertlik grafiği

Genel olarak UHMWPE/MCC kompozitlerinde sertlik değerleri %10 konsantrasyona kadar 20 Shore D civarında iken, MCC miktarının artması ile artış göstermektedir. 150 °C-30 dk olan düşük sıcaklık ve uzun süreli sinterleme prosesinde sisteme uyumlaştırıcı katılması kompozit yapılarında sertlik değerlerini arttırmaktadır. 180 °C’ de 5 dakika sinterlenen UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerinde %1 PE-g-MA ilavesi MCC partiküllerinin termoplastik PE içindeki homojen dağılımını sağlamada yetersiz kaldığı ve sertliklerin değişmediği (%10 CMC’ye kadar) daha sonra CMC miktarı arttıkça arttığı, uyumlaştırıcı miktarının artırılmasıyla sertlik değerlerinde artış olduğu gözlemlendi.

4.2.2.2.Hava geçirgenliği testi

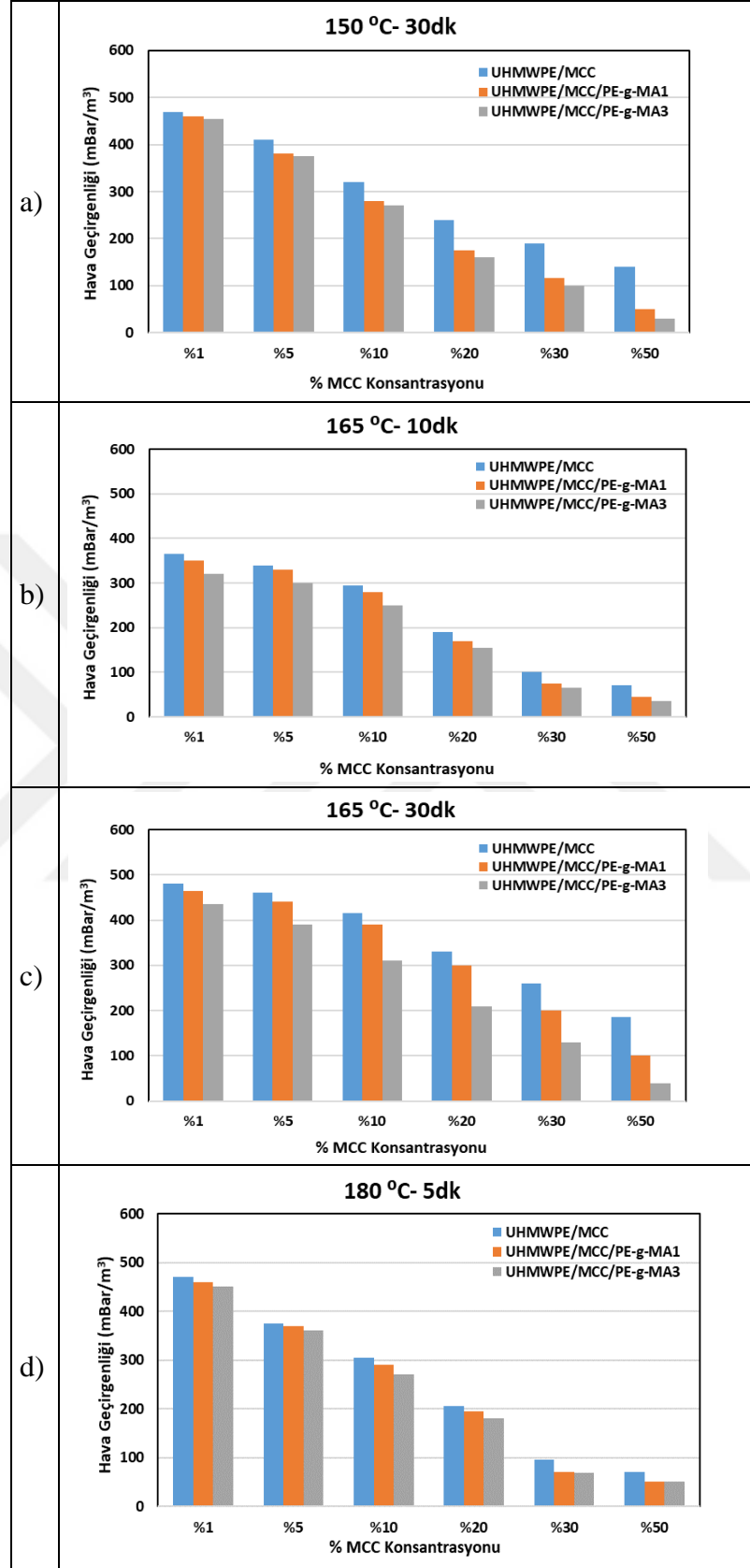
150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin kütlece %MCC konsantrasyon değişimine karşı hava geçirgenlik değişimi Tablo 4.7. ve Şekil 4.13’de verildi.

Tablo 4.7 ve Şekil 4.13’deki veri ve grafikler incelendiğinde, MCC konsantrasyonun artması ile hava geçirgenlik değerleri beklendiği üzere sertlik değerlerinin tersine azalmaktadır. PE-g-MA ilavesi ve artışı ile iki polimer arasında yüksek uyum sağlandığı için sinterlenen yapıda azalan porozite miktarına bağlı olarak hava geçirgenlikleri de azalmaktadır. 165 °C-10 dk ve 180 °C-5 dk sinterleme koşullarında %50 MCC konsantrasyonunda %100 teorik yoğunluğa

yaklaşarak neredeyse hava geçişi durma noktasına geldiği gözlemlendi. 165 °C-10 dk sinterleme koşullarında gerçekleştirilen UHMWPE/MCC sinterlemesinde, partiküllerin sinterleşme hızının artması sonucu yoğunluk yükselerek limit değerlerine doğru yaklaşarak kompozitlerin hava geçirgenlik değerlerini giderek düşürmektedir. Aynı zamanda gözenekler düşük tane büyümesi hızından dolayı da tane sınırına bağlı kalarak düşük hava geçirgenliği sergilediler [61].

Tablo 4.7. 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin hava geçirgenlik sonuçları

Sinterleme Koşulu	MCC (%)	Hava Geçirgenliği (mBar/m ³)		
		UHMWPE/MCC	%1 PE-g-MA'lı UHMWPE/MCC	%3 PE-g-MA'lı UHMWPE/MCC
150 °C 30 dk	1	470	460	455
	5	410	380	375
	10	320	280	270
	20	240	175	160
	30	190	115	100
	50	140	50	30
165 °C 10 dk	1	365	350	320
	5	340	330	300
	10	295	280	250
	20	190	170	155
	30	100	75	65
	50	70	45	35
165 °C 30 dk	1	480	465	435
	5	460	440	390
	10	415	390	310
	20	330	300	210
	30	260	200	130
	50	185	100	40
180 °C 5 dk	1	470	460	450
	5	375	370	360
	10	305	290	270
	20	205	195	180
	30	95	70	68
	50	70	50	50



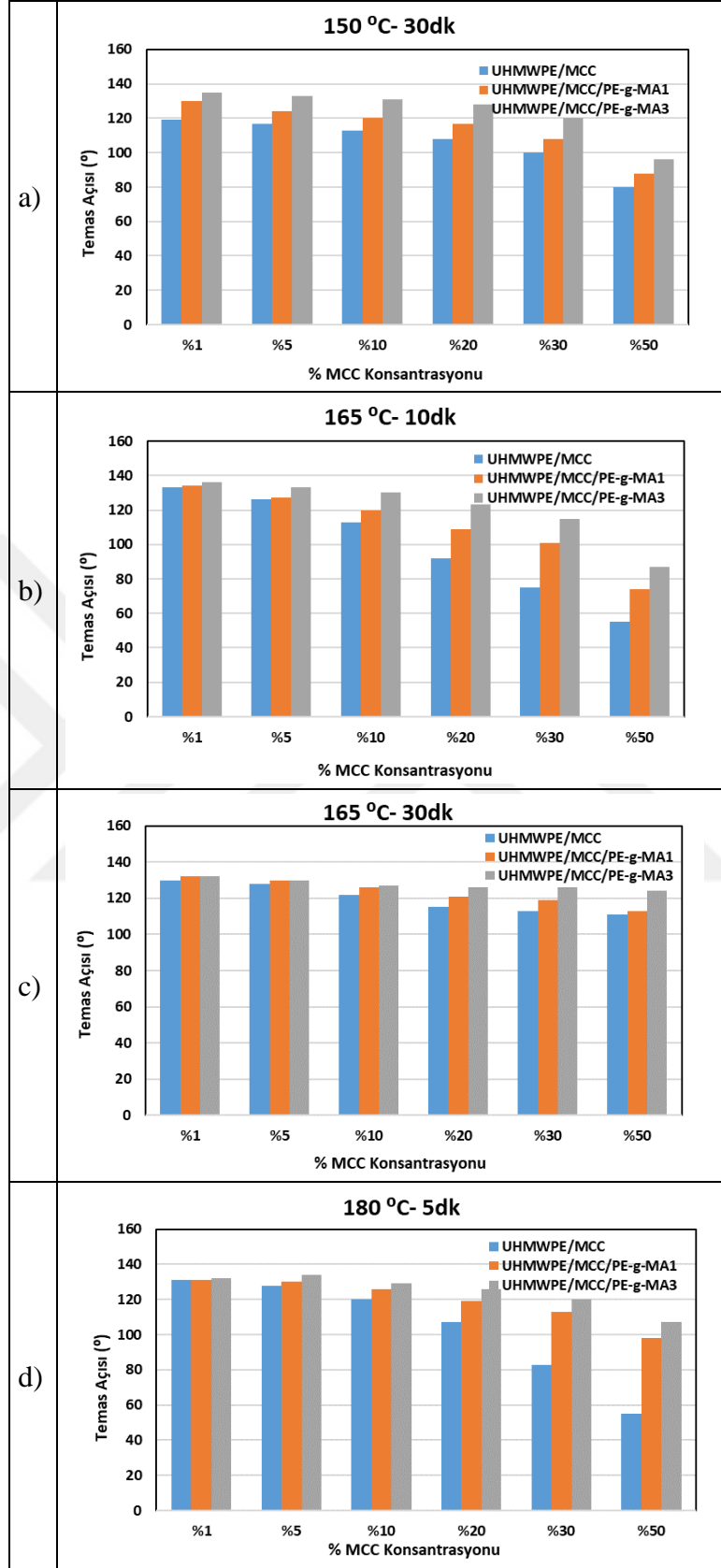
Şekil 4.13 a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk c) 165 °C-30 dk d) 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin %MCC konsantrasyon değişimine karşı hava geçirgenliği grafiği

4.2.2.3. Temas açısı

Farklı sinterleme koşulu ve konsantrasyonlardaki UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerine ait temas açısı değerleri ve grafikleri sırasıyla Tablo 4.8 ve Şekil 4.14 ile verildi.

Tablo 4.8. Farklı koşullarda sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin temas açısı değerleri

Sinterleme Koşulu	MCC (%)	SU TEMAS AÇISI (°)		
		UHMWPE/MCC	%1 PE-g-MA'lı UHMWPE/MCC	%3 PE-g-MA'lı UHMWPE/MCC
150 °C 30 dk	1	119	130	135
	5	117	124	133
	10	113	120	131
	20	108	117	128
	30	100	108	120
	50	80	88	96
165 °C 10 dk	1	133	134	136
	5	126	127	133
	10	113	120	130
	20	92	109	123
	30	75	101	115
	50	55	74	87
165 °C 30 dk	1	130	132	132
	5	128	130	130
	10	122	126	127
	20	115	121	126
	30	113	119	126
	50	111	113	124
180 °C 5 dk	1	131	131	132
	5	128	130	134
	10	120	126	129
	20	107	119	126
	30	83	113	120
	50	55	98	107

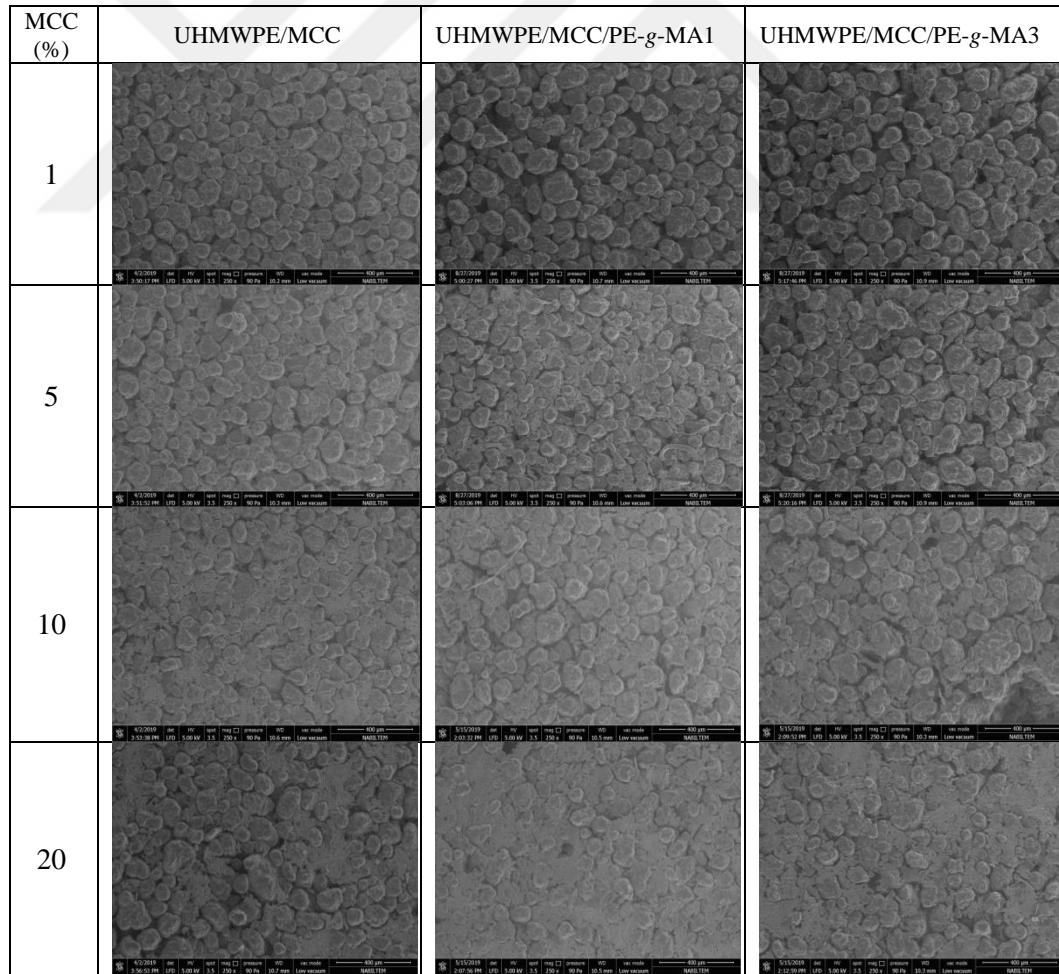


Şekil 4.14. a) 150 °C-30 dk b) 165 °C-10 dk c) 165 °C-30 dk koşullarında sintirlenen kompozitlerin %MCC konsantrasyon değişimine karşı su temas açısı grafiği

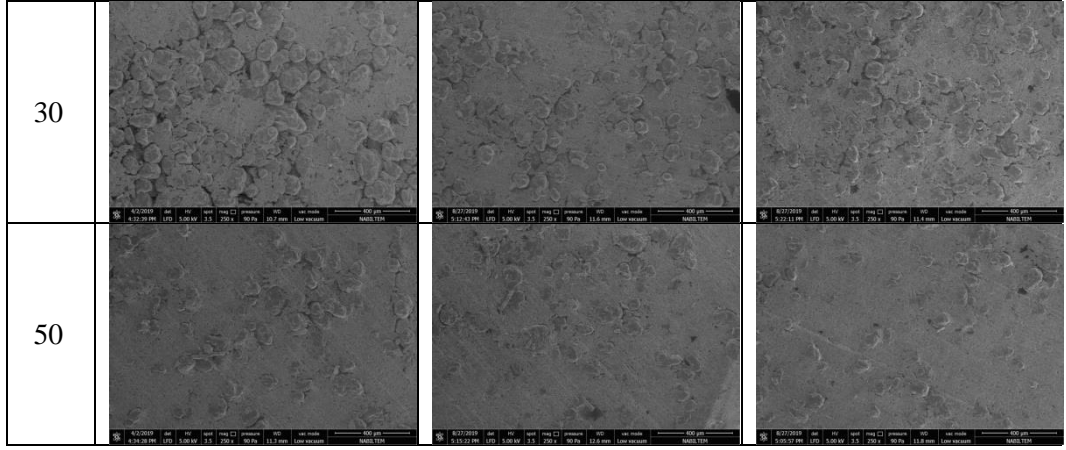
Şekil 4.14'ten görüldüğü üzere hidrofobik UHMWPE matrise hidrofilik MCC ilave edildiğinde beklendiği üzere MCC konsantrasyonu arttıkça temas açıları azalmaktadır. Hidrofilik segmentin yapıdaki varlığı ve konsantrasyonunun artması ile yüzeydeki UHMWPE molekülleri arasına yerleşen MCC'ler yüzeyin hidrofobikliğini azaltır. UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerindeki uyumlaştırıcı artışı ise tüm sinterleme koşulunda da iki polimer arası kohezif boyun büyümelerinde etkili olarak yüksek selüloz konsantrasyonlarında bile UHMWPE'yi yüzeye çekerek temas açılarını yükseltmektedir.

4.2.2.4.SEM analizi

Farklı koşullarda ve kütlece farklı % MCC oranlarında UHMWPE/MCC ile PE-g-MA uyumlaştırıcı içeren UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin SEM ile elde edilen yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.15, 4.16, 4.17 ve 4.18 ile verildi.

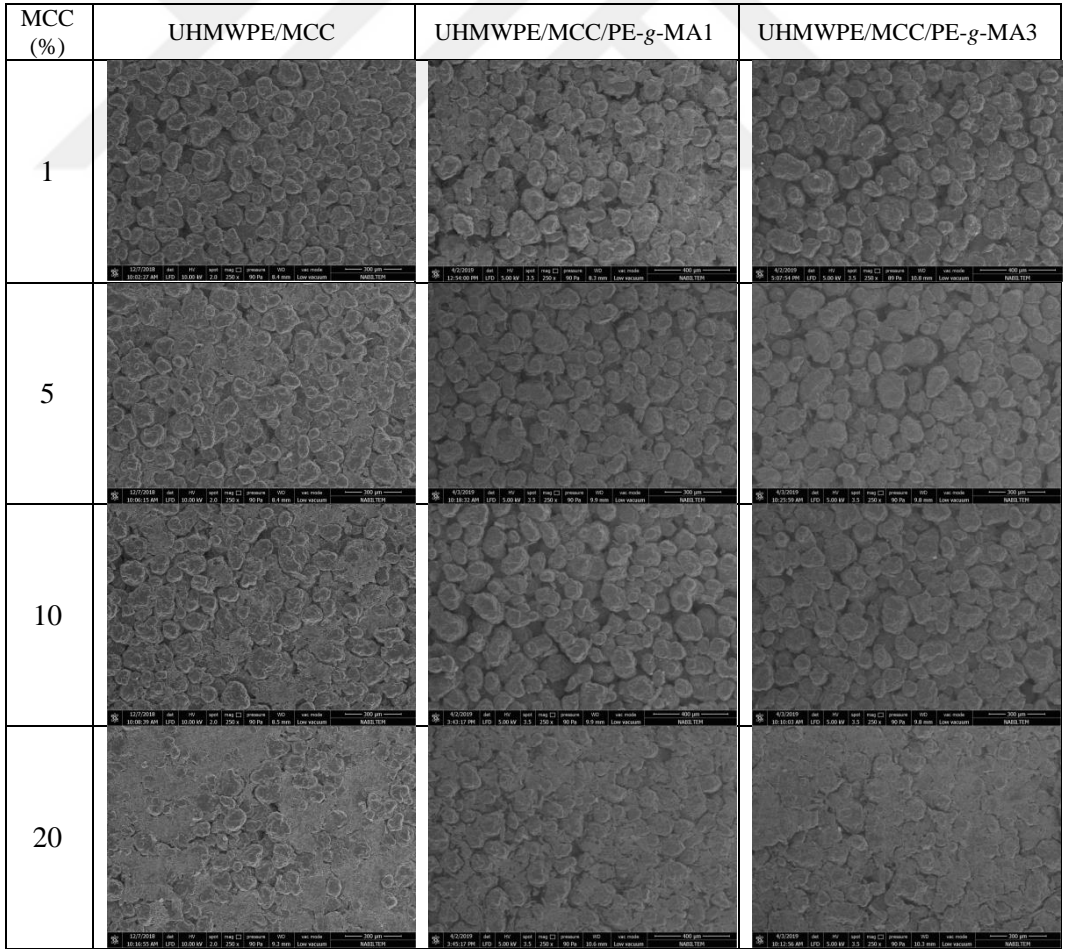


Şekil 4.15. 150 °C-30 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

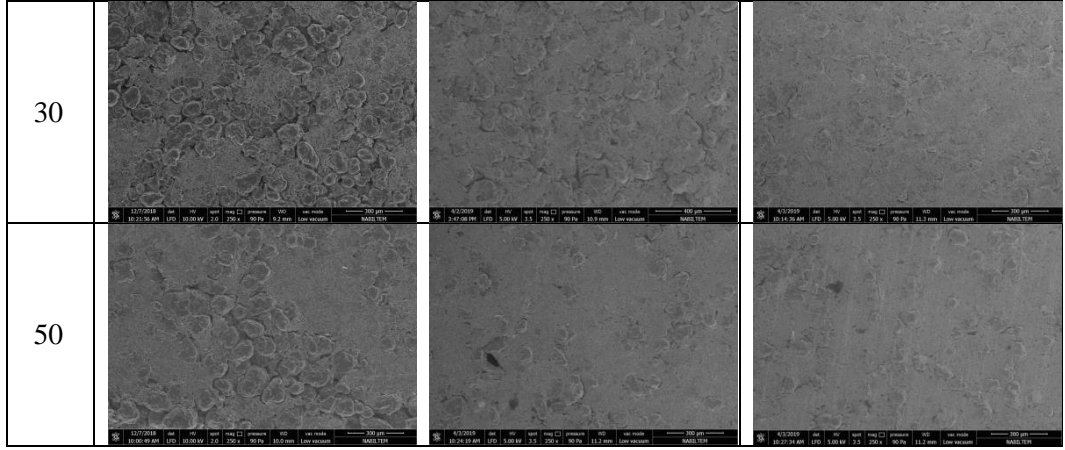


Şekil 4.15.(Devam) 150 °C-30 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

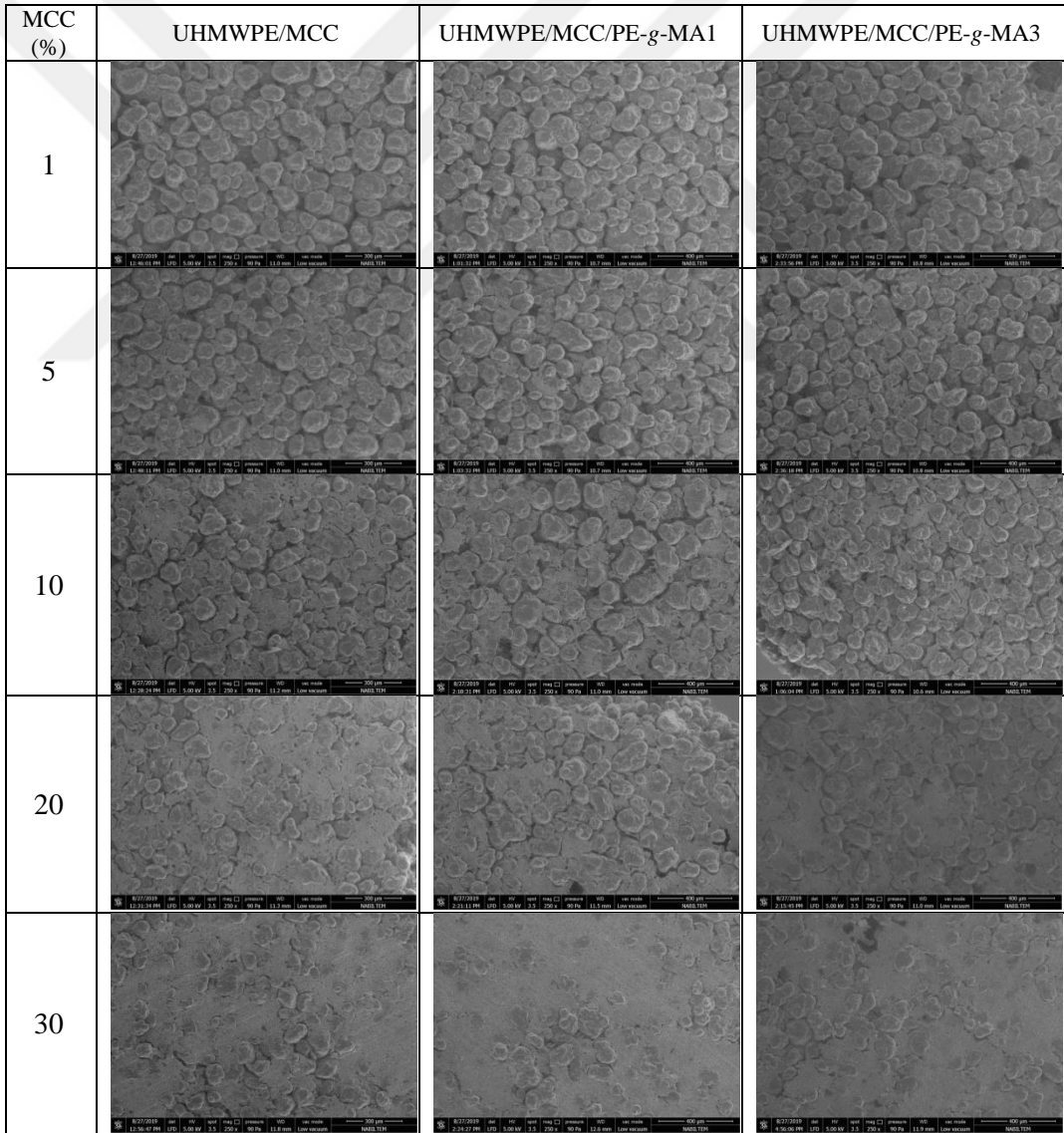
Yapılan denemelerde 150 °C-30 dk proses koşullarında etkin bir sinterleme görüldü (Şekil 4.15). %1'lik bir PE-g-MA artışı iki polimer arasındaki boyun oluşumunda önemli bir fark yaratmadı.



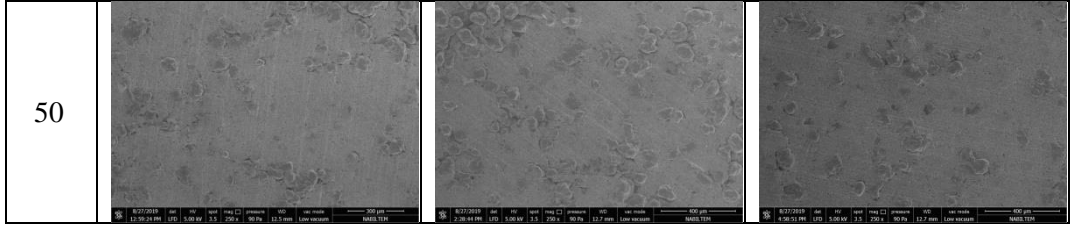
Şekil 4.16. 165 °C-10 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.16.(Devam) 165 °C-10 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.17. 165 °C-30 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri



Şekil 4.17.(Devam) 165 °C-30 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

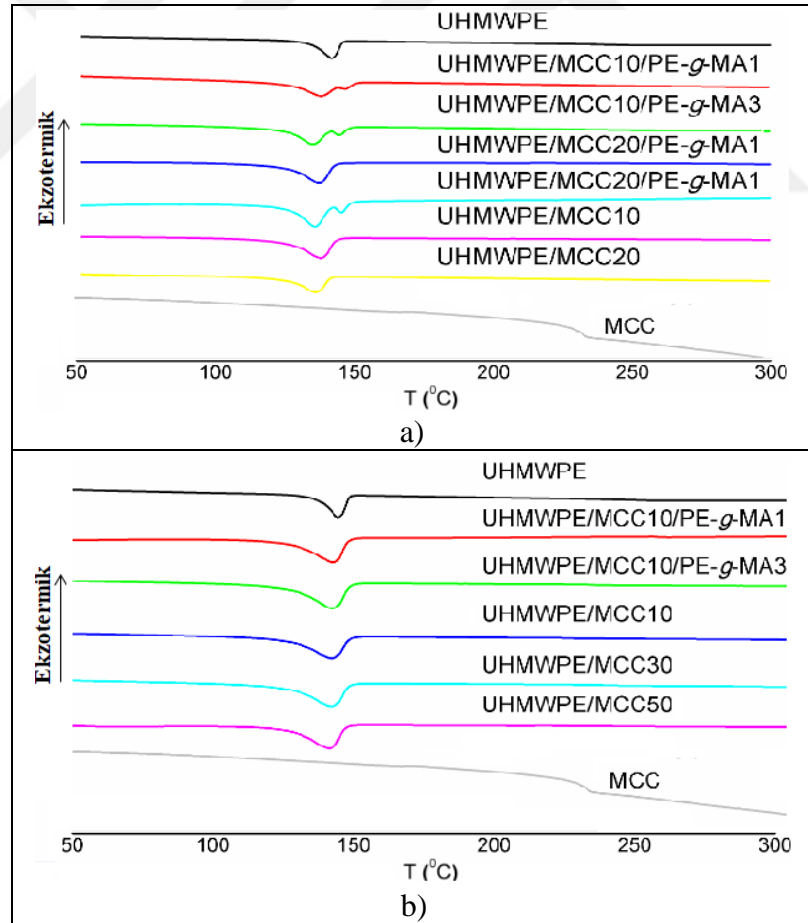
MCC (%)	UHMWPE/MCC	UHMWPE/MCC/PE-g-MA1	UHMWPE/MCC/PE-g-MA3
1			
5			
10			
20			
30			
50			

Şekil 4.18. 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

165°C-10 dk sinterleme koşulunda kompozit yapılar temas açısı sonuçlarının da desteklediği gibi hem hidrofilik (MCC) hem de hidrofobik (UHMWPE) yapı özelliklerini göstererek Şekil 4.16’da görüldüğü üzere daha homojen bir yüzey morfolojisi elde edildi. Sinterleme süresi az olduğu halde, yapılan sertlik testleri sonucu boyun oluşumunun yeterli olduğu sonucuna varıldı. Kompozit yapıya %1’lik uyumlaştırıcı ilavesi morfolojik olarak görünürde fark yaratmazken %3’lük uyumlaştırıcı ilavesi ise daha sağlam yapı elde edilmesine neden oldu (Şekil 4.17-4.18).

4.2.2.5. Termal özelliklerin incelenmesi

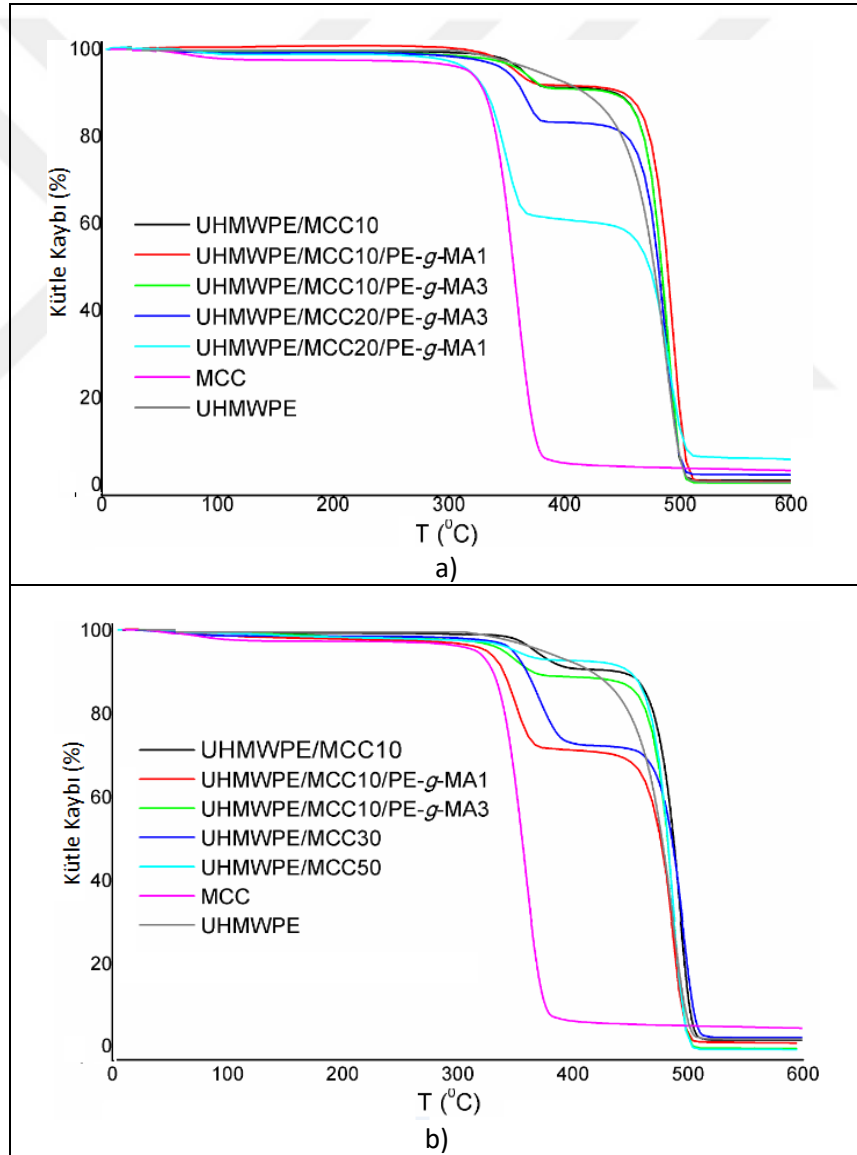
UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerine ait DSC analizi sonucu elde edilen termal geçişler ve erime sıcaklığı değişimleri incelendi. Kompozitlerin DSC termogramları Şekil 4.19’da verildi.



Şekil 4.19. a) 165 °C-10 dk b) 165 °C-30 dk koşullarında sinterlenen UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-g-MA kompozitlerinin DSC termogramları

Şekil 4.19 ile verilen DSC grafikleri incelendiğinde 165 °C-30 dk da UHMWPE'nin erime noktasının üzerinde uzun süre sinterleme olduğundan UHMWPE partikülleri sıcaklığın etkisi ile birbirine daha yakınlaşıp yüzeyde daha fazla bulunurlar, bu yüzden DSC piklerinde sadece UHMWPE'nin erime sıcaklıkları görülmektedir. 165 °C-10 dk ise yüzeyde uyumlaştırıcı molekülleri daha fazla göreleceğinden özellikle uyumlaştırıcı olanlarda erime piklerinin yanında omuz pikleri görülmektedir.

UHMWPE/MCC ve UHMWPE/MCC/PE-*g*-MA kompozitlerine ait TGA analizleri sonucu elde edilen eğriler Şekil 4.20'de verildi.



Şekil 4.20. a) 165 °C-10 dk b) 165 °C-30 dk koşullarında sinterlenen kompozitlere ait TGA eğrileri

Kompozit yüzeylerinden alınan örnek numunelerin Şekil 4.20.a'daki TGA eğrileri incelendiğinde MCC UHMWPE' ne göre düşük sıcaklıklarda bozunma gösterdiği için düşük konsantrasyonlarda etkisi görülmesi de MCC miktarı arttıkça grafiklerde etkisi göstermeye başlamaktadır. MCC konsantrasyonu arttıkça tek bir eğri yerine iki kademeli bozunma eğrileri görülmekte ve eğriler daha belirgin hale gelmektedir. Ayrıca kül miktarının artan MCC miktarı ile orantılı olarak arttığı görülmektedir.

4.2.3. UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitleri

Tez çalışmasının son bölümünde 150 °C-30 dk, 165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk, ve 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş kütlece %1, 5, 10 NCC içeren UHMWPE/NCC ve kütlece %1 ve %3 konsantrasyonundaki PE-g-MA içeren UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozit peletlerinin konsantrasyon artışına bağlı değişimleri incelendi. NCC konsantrasyonu arttıkça özellikle %20 ve üzeri konsantrasyonlarda tam sinterleme olmadığından peletler kolayca dağılmaktadır. Bu sebeple sonuçlar sadece sinterlenmiş ve dağılmayan kompozitler için verildi. Çalışmaya ek olarak %20, 30 ve 50 NCC konsantrasyonlu UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozit eldesi için optimum koşulların dışında 180 °C-25 dk sinterleme koşulu da denendi.

4.2.3.1. Sertlik testi

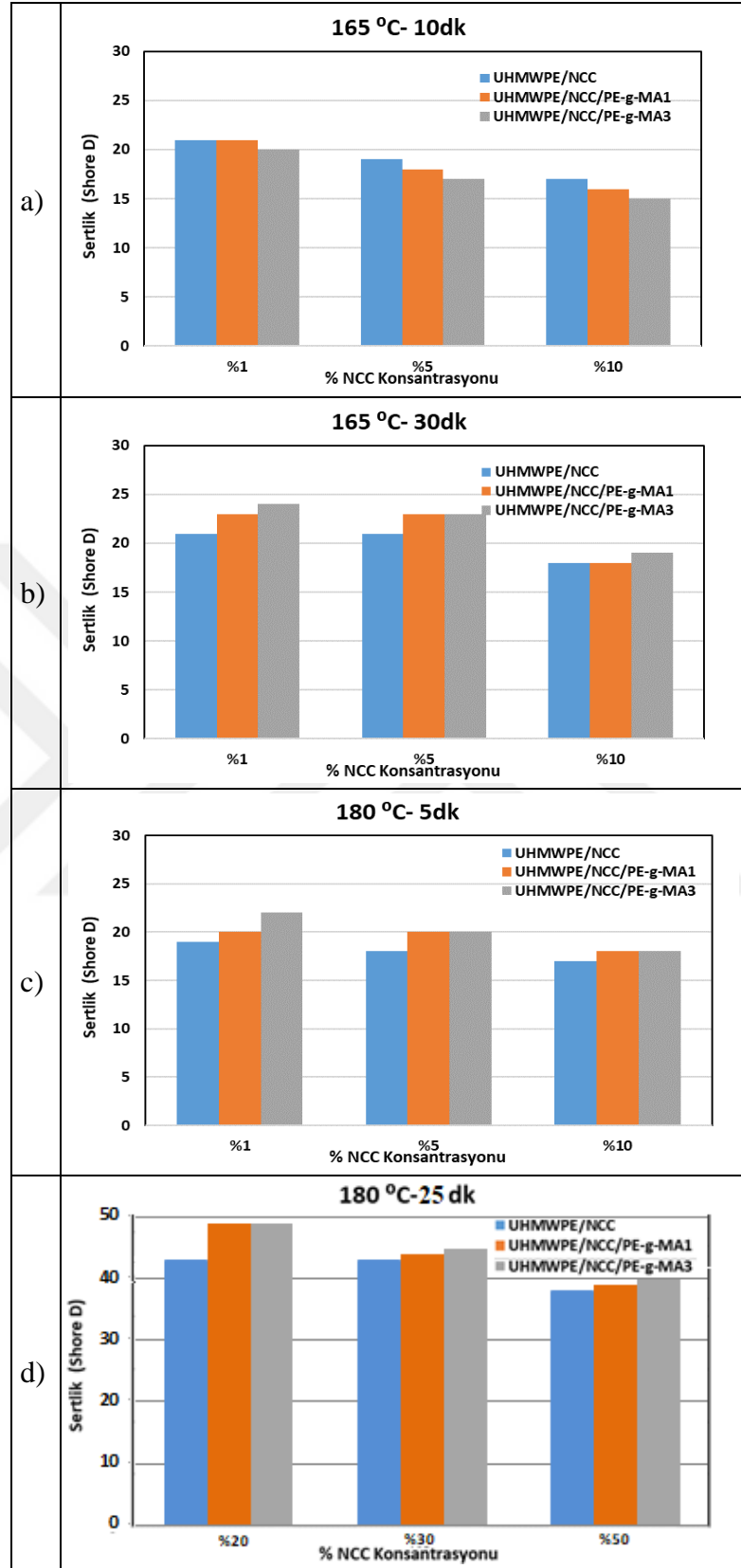
165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk, 180 °C-5 dk ve 180 °C-25 dk koşullarında sinterlenen UHMWPE/NCC ile PE-g-MA uyumlaştırıcı içeren UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin sertlik test sonuçları ve grafikleri sırasıyla Tablo 4.9 ve Şekil 4.21 ile verildi.

150 °C-30 dk sinterleme koşulunda %5 ve üzeri NCC konsantrasyonlarındaki polimer peletlerinin 17 Shore D'nin altında sertlik değerleri vererek sinterlenmediği görüldü. Aynı şekilde sisteme %10'dan fazla NCC ilave edildiğinde de sinterleme olmadığı ve peletlerin kolayca dağıldığı tespit edildi. Bu sebeple tablo ve grafiklerde bu verilere yer verilmemiştir.

Tablo 4.9. 165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk, 180 °C-5 dk ve 180 °C-25 dk koşullarında farklı oranlarda sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin sertlik sonuçları

Sinterleme Koşulu	NCC (%)	Sertlik (Shore D)		
		UHMWPE/NCC	%1 PE-g-MA'lı UHMWPE/NCC	%3 PE-g-MA'lı UHMWPE/NCC
165 °C 10 dk	1	21	21	20
	5	19	18	17
	10	17	16	15
165 °C 30 dk	1	21	23	24
	5	21	23	23
	10	18	18	19
180 °C 5 dk	1	19	20	22
	5	18	20	20
	10	17	18	18
180 °C 25 dk	20	43	49	49
	30	43	44	45
	50	38	39	40

UHMWPE/NCC kompozitlerinde sertlik değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ve uyumlaştırıcı ilavesinin önemli bir etki etmediği gözlemlendi. 180°C-5 dk koşulunda sinterlenmeyen konsantrasyonlar için (%20, 30 ve 50) aynı sıcaklıkta 25 dk sinterleme yapıldığında sertlik değerlerinde artış olduğu gözlemlendi. Numunelerin 180 °C'de daha kısa süre tutulduğunda sinterlenmediği gözlenirken, daha uzun süre tutulduğunda erimelerin başladığı tespit edildi



Şekil 4.21. a) 165 °C-10 dk b) 165 °C-30 dk c) 180 °C-5 dk d) 180 °C-25 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin %NCC konsantrasyon değişimine karşı sertlik grafiği

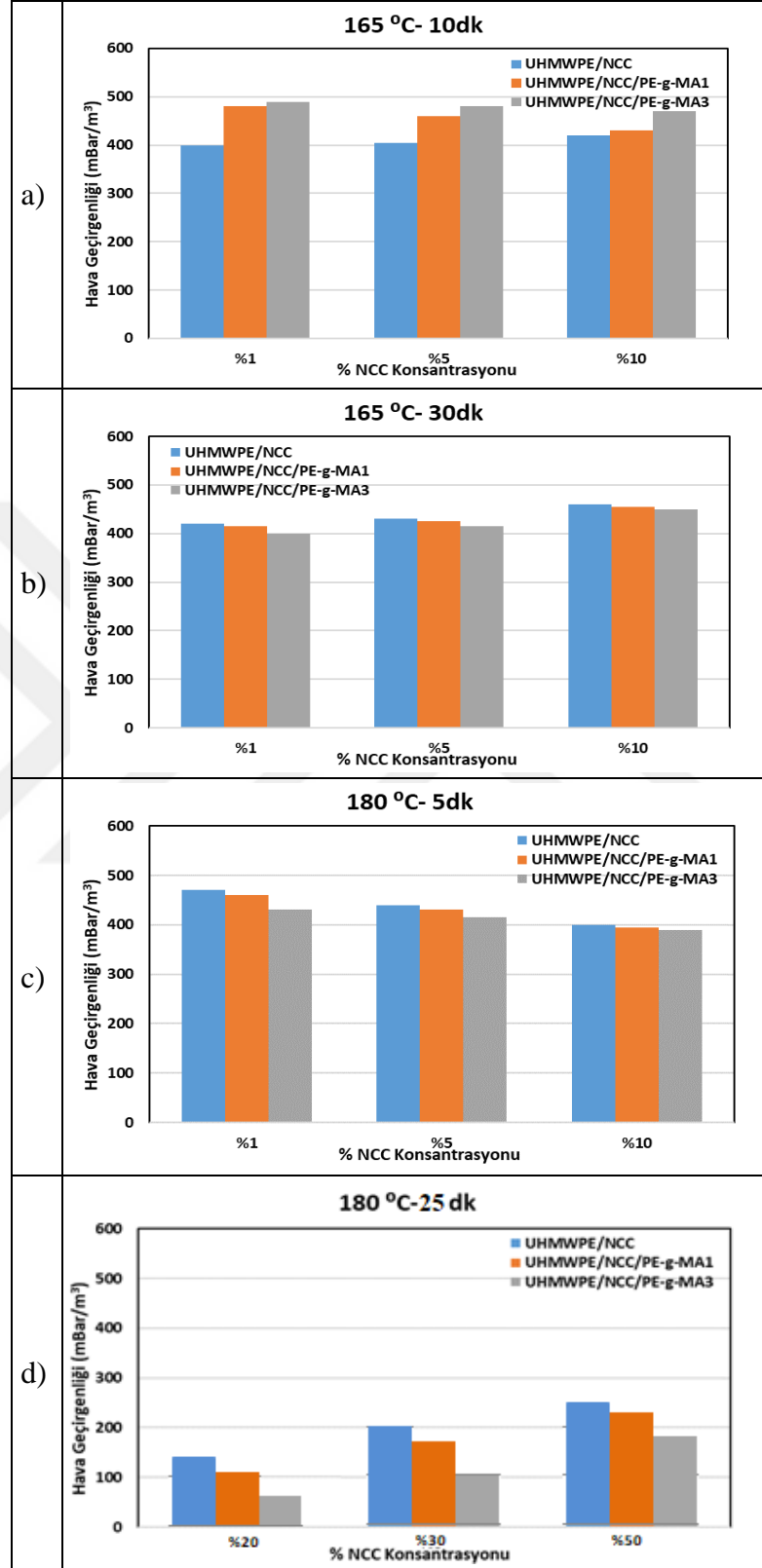
4.2.3.2.Hava geçirgenliği testi

165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında kütlege %1, 5 ve 10 NCC içeren UHMWPE/NCC ile PE-g-MA uyumlaştırıcı içeren UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin hava geçirgenlik test sonuçları ve grafikleri sırasıyla Tablo 4.10 ve Şekil 4.22 ile verildi.

Tablo 4.10. 165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında farklı oranlarda sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin hava geçirgenlik sonuçları

Sinterleme Koşulu	NCC (%)	Hava Geçirgenliği (mBar/m ³)		
		UHMWPE/NCC	%1 PE-g-MA'lı UHMWPE/NCC	%3 PE-g-MA'lı UHMWPE/NCC
165 °C 10 dk	1	400	480	490
	5	405	460	480
	10	420	430	470
165 °C 30 dk	1	420	415	400
	5	430	425	415
	10	460	455	450
180 °C 5 dk	1	470	460	430
	5	440	430	415
	10	400	395	390
180 °C 25 dk	20	140	110	60
	30	200	170	100
	50	250	230	180

UHMWPE/NCC kompozitlerinde hava geçirgenliği değerleri sertlikler ile ters orantılıdır. NCC konsantrasyonunun %10 kadar arttırılmasının ve uyumlaştırıcı ilavesinin önemli bir etkisinin olmadığı tespit edildi. 180°C-25 dk koşulunda sinterlenen kompozitlerin hava geçirgenliklerinde önemli düşüşler olduğu görüldü.



Şekil 4.22. a) 165 °C-10 dk b) 165 °C-30 dk c) 180 °C-5 dk d) 180 °C-25 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin %NCC konsantrasyon değişimine karşı hava geçirgenliği grafiği

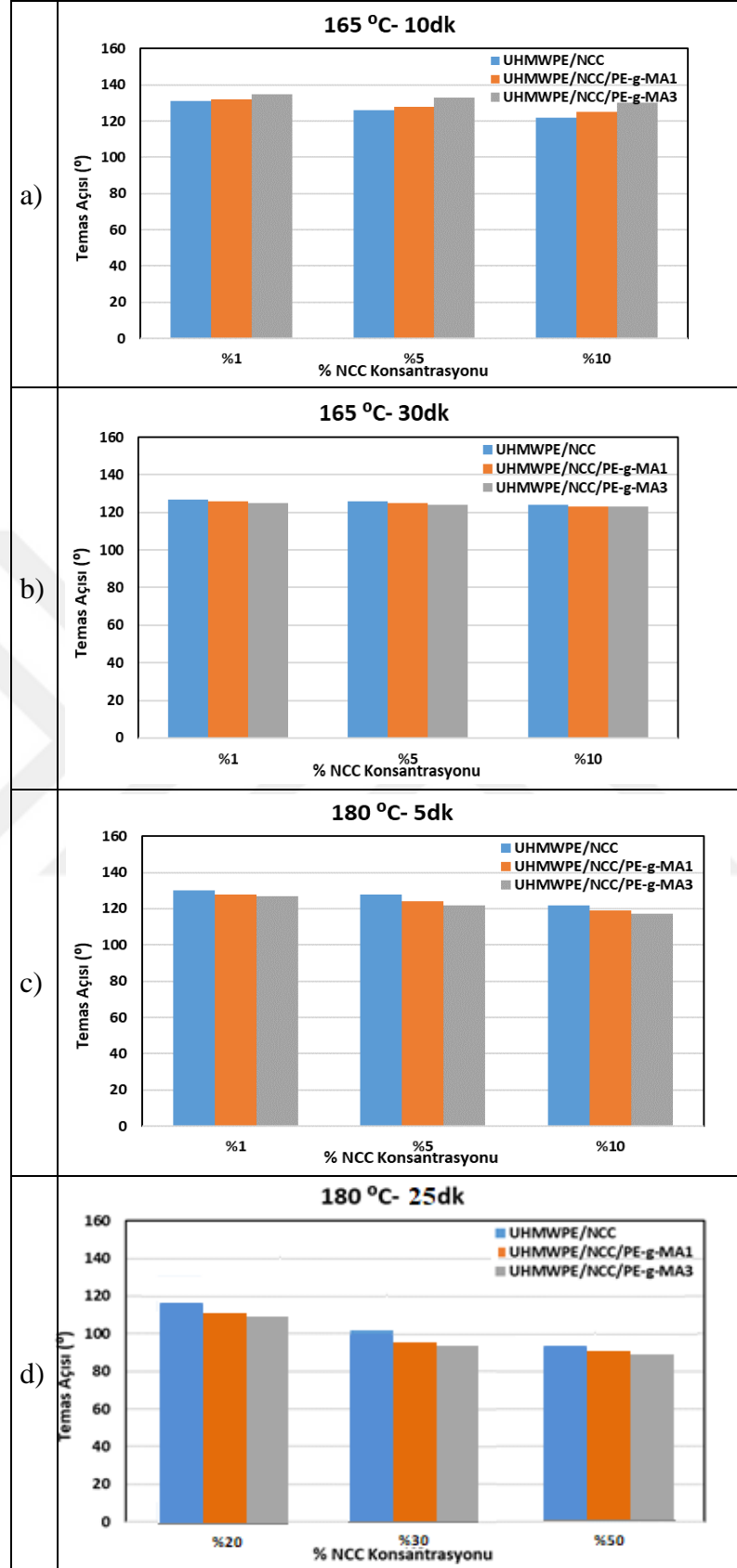
4.2.3.3. Temas açısı

165 °C-10 dk, 165 °C-30 dk ve 180 °C-5 dk koşullarında kütlece %1, 5 ve 10 NCC içeren UHMWPE/NCC ile PE-g-MA uyumlaştırıcı içeren UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin temas açısı değerleri ve grafikleri sırasıyla Tablo 4.11 ve Şekil 4.23 ile verildi.

Tablo 4.11. Farklı koşullarda sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerinin su temas açıları

Sinterleme Koşulu	NCC (%)	SU TEMAS AÇISI (°)		
		UHMWPE/NCC	%1 PE-g-MA'lı UHMWPE/NCC	%3 PE-g-MA'lı UHMWPE/NCC
165 °C 10 dk	1	131	132	135
	5	126	128	133
	10	122	125	130
165 °C 30 dk	1	127	126	125
	5	126	125	124
	10	124	123	123
180 °C 5 dk	1	130	128	127
	5	128	124	122
	10	122	119	117
180 °C 25 dk	20	116	111	109
	30	102	98	96
	50	94	92	90

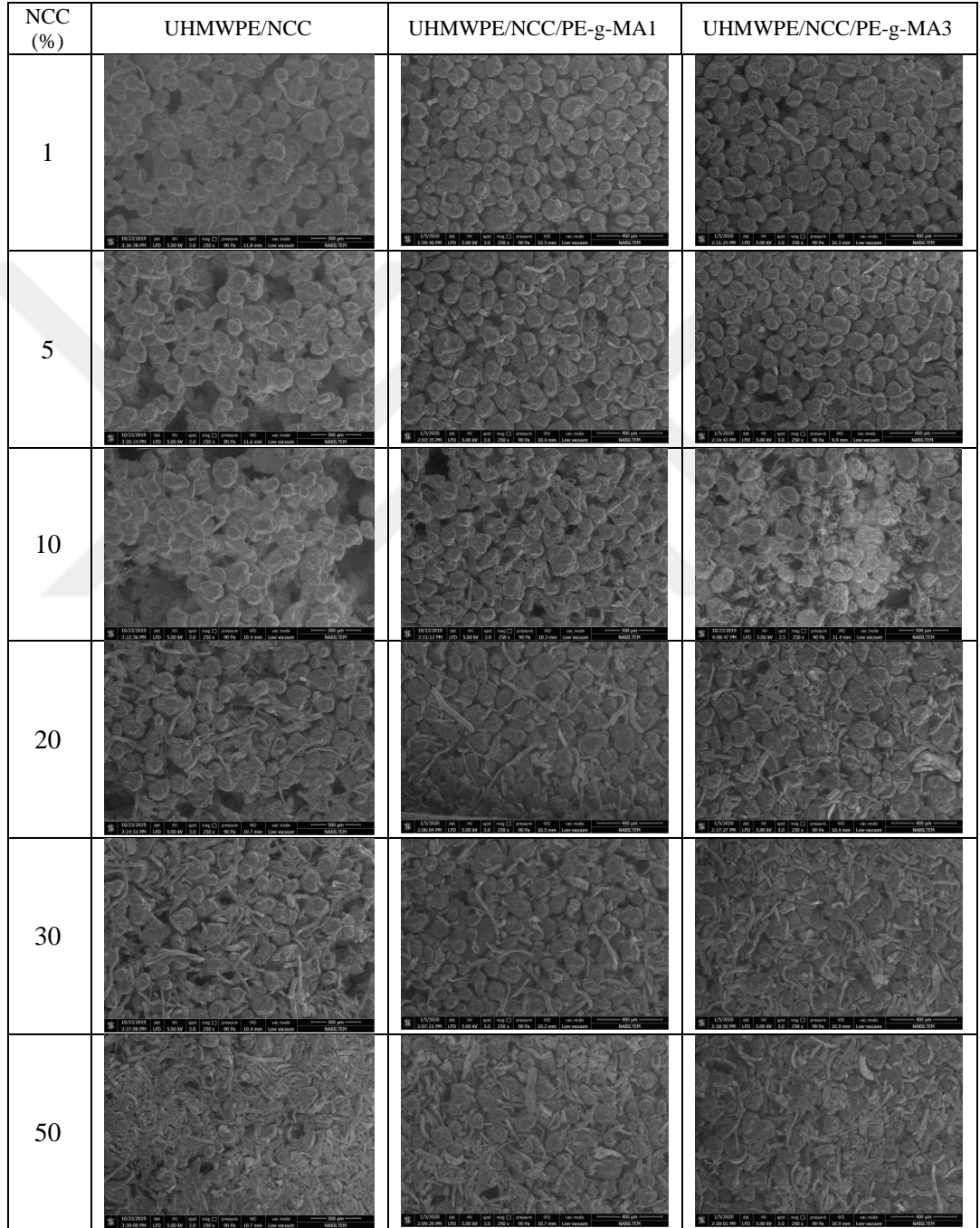
165 °C-10 dk koşulunda sinterlenen UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerinde uyumlaştırıcı artışıyla temas açıları yükseldi. 165 °C-30 dk, 180 °C-5 dk ve 180 °C-25 dk koşulunda sinterlenen UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerinde ise uyumlaştırıcı artışıyla temas açılarının düştüğü görüldü.



Şekil 4.23. a) 165 °C-10 dk b) 165 °C-30 dk c) 180 °C-5 dk d) 180 °C-25 dk koşullarında sinterlenen kompozitlerin %NCC konsantrasyon değişimine karşı temas açısı grafiği

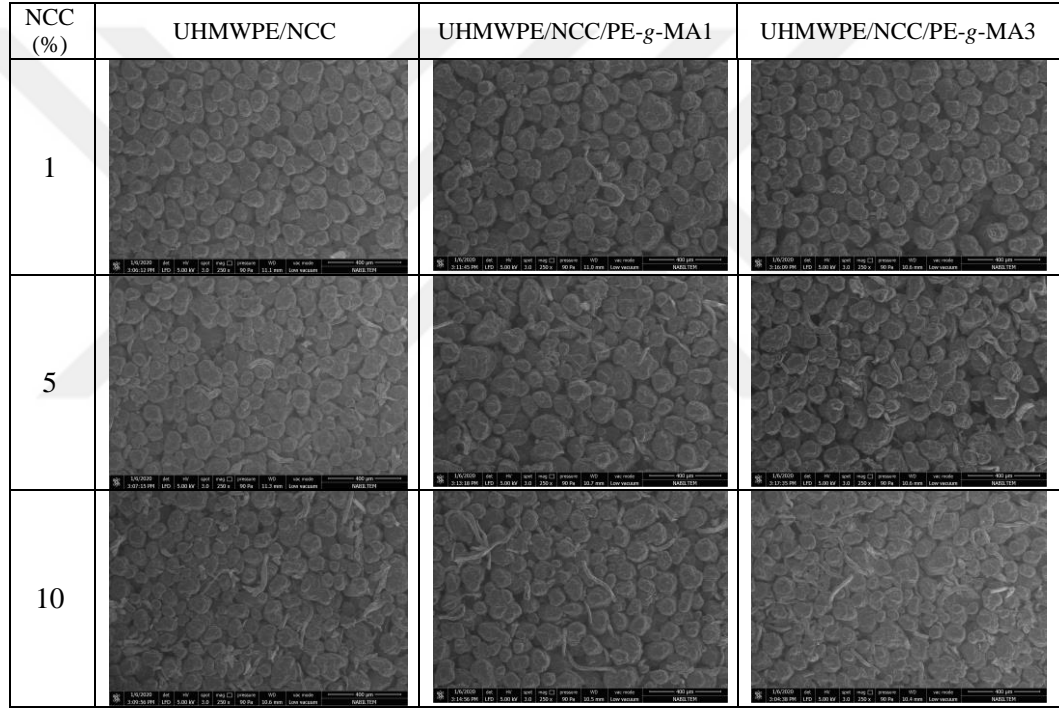
4.2.3.4. SEM analizi

Farklı koşullarda ve kütlece farklı %NCC oranlarında UHMWPE/NCC ile PE-g-MA uyumlaştırıcı içeren UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin SEM ile elde edilen yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26 ile verildi.



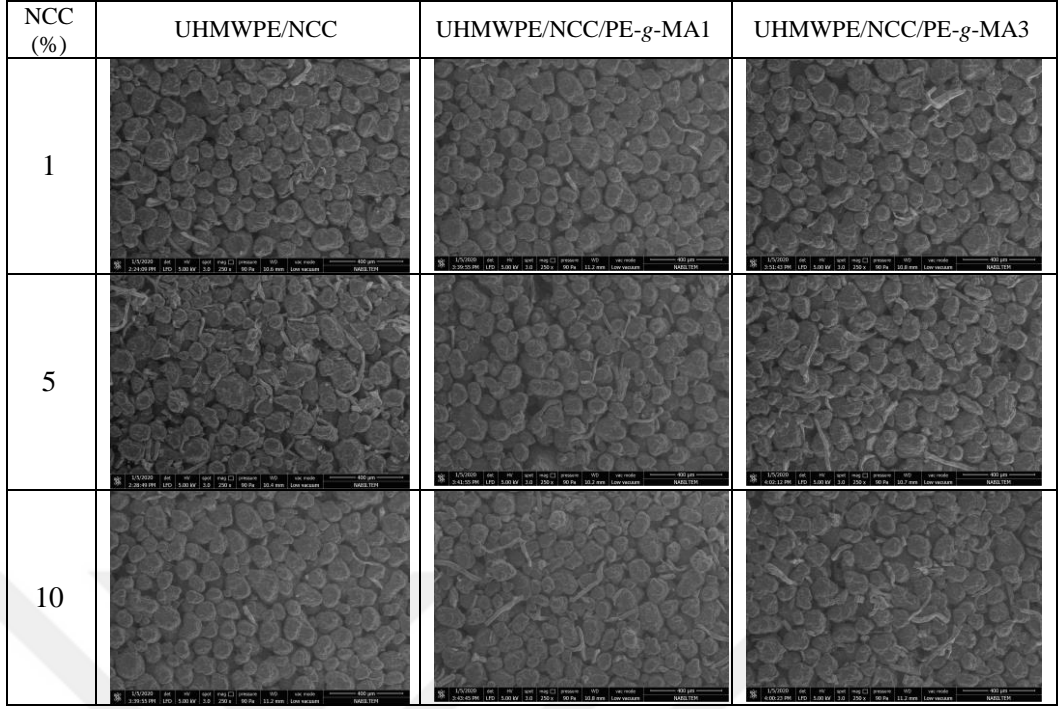
Şekil 4.24. 165 °C-10 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

NCC konsantrasyonu arttıkça nano kristal fibrilleri (lifleri) UHMWPE partikülleri arasında belirgin bir şekilde görülmektedir. %1, 5 ve 10 NCC içerikli kompozitlerin yüzeyleri gözenekli iken konsantrasyon artışıyla nano boyuttaki NCC'ler daha büyük çaptaki UHMWPE partikülleri arasına girerek gözenekleri azalttı ve daha yoğun bir yüzey görünümü elde edildi. Uyumlaştırıcı ilavesi ve artışı ise iki polimer arası etkileşimi arttırmadı aksine düşük konsantrasyonlardaki NCC içerikli kompozitlerin gözenekliliğini arttırdığı görüldü ve bu durum sırasıyla Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'daki sertlik ve hava geçirgenlik sonuçlarını destekledi (Şekil 4.24).



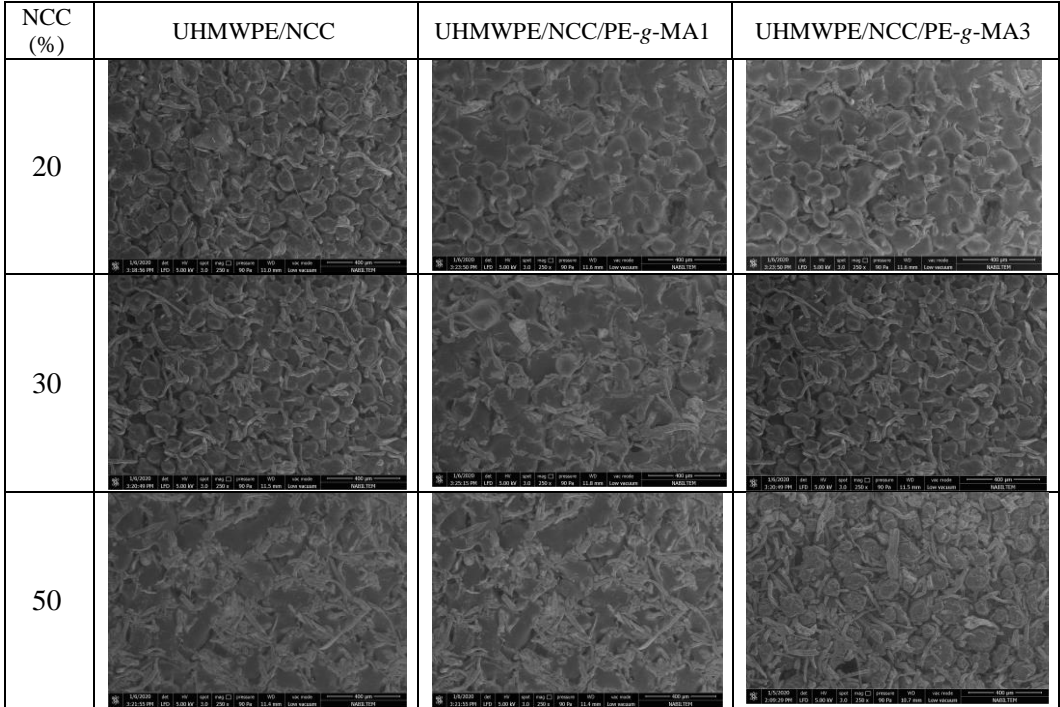
Şekil 4.25. 165 °C-30 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

Sinterleme süresi veya sıcaklığı artırılarak elde edilen UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerine bakıldığında ise yine aynı şekilde bir fark görülmedi. Uygulanan sinterleme sıcaklığı ve/veya sürelerin polimer partikülleri arası boyun oluşumlarında yetersiz kaldığı görüldü (Şekil 4.25, Şekil 4.26)



Şekil 4.26. 180 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

180 °C-25 dk koşullarında sinterlenen UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.27’de verildi.

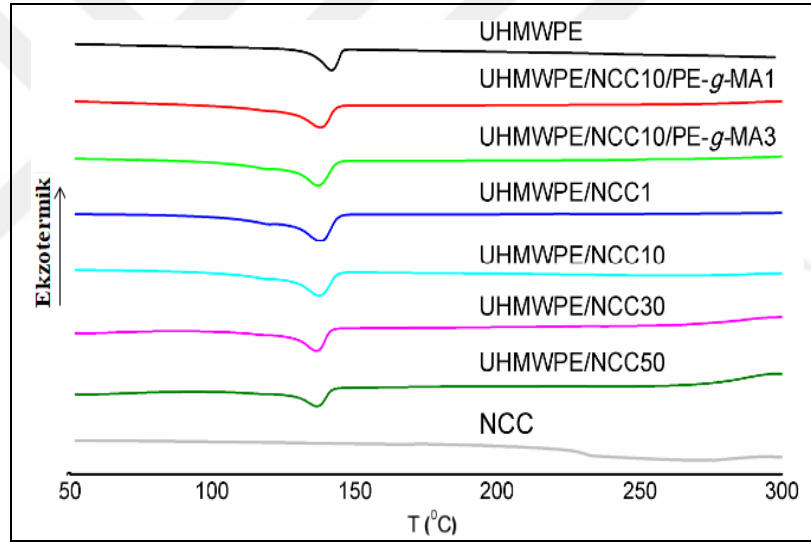


Şekil 4.27. 180 °C-25 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin 250X büyütmedeki SEM görüntüleri

Sinterleme süresi ancak 25 dakikaya çıkarıldığında %20, 30 ve 50 NCC konsantrasyonlu UHMWPE/NCC kompozitlerinin UHMWPE partiküllerinin erimesi sonucu sinterlenebildiği görüldü. Uyumlaştırıcı artışı ise eriyik bölgeleri artırarak gözenekleri kapattı, yoğunluğun artması sonucu kompozit peletleri opak halden şeffaf hale getirdi.

4.2.3.5. Termal özelliklerin incelenmesi

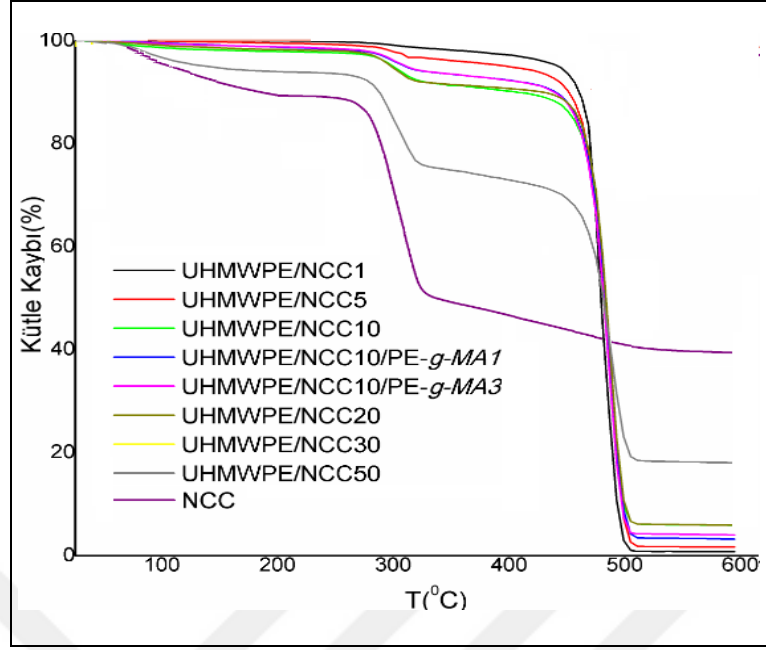
UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerine ait DSC analizi sonucu elde edilen termal geçişler ve erime sıcaklığı değişimleri incelendi. Kompozitlerin DSC termogramı Şekil 4.28’de verildi. UHMWPE keskin erime piki baskın bir şekilde tüm kompozitlerden görülürken, MCC ve PE-g-MA ilavesinin erime pikleri üzerine önemli etkisi olmadığı görüldü.



Şekil 4.28. 165 °C-30 dk dk koşulunda sinterlenen UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerin DSC termogramları

UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlerine ait TGA analizleri sonucu elde edilen eğriler Şekil 4.29’de verildi.

Şekil 4.29’daki TGA eğrileri incelendiğinde diğer selüloz kompozitleriyle uyumlu olarak NCC miktarı arttıkça selüloz polimerlerinin karakteristik 300°C dolaylarındaki piklerin belirginleştiği ve artan NCC miktarı ile kül miktarının arttığı gözlenmektedir.



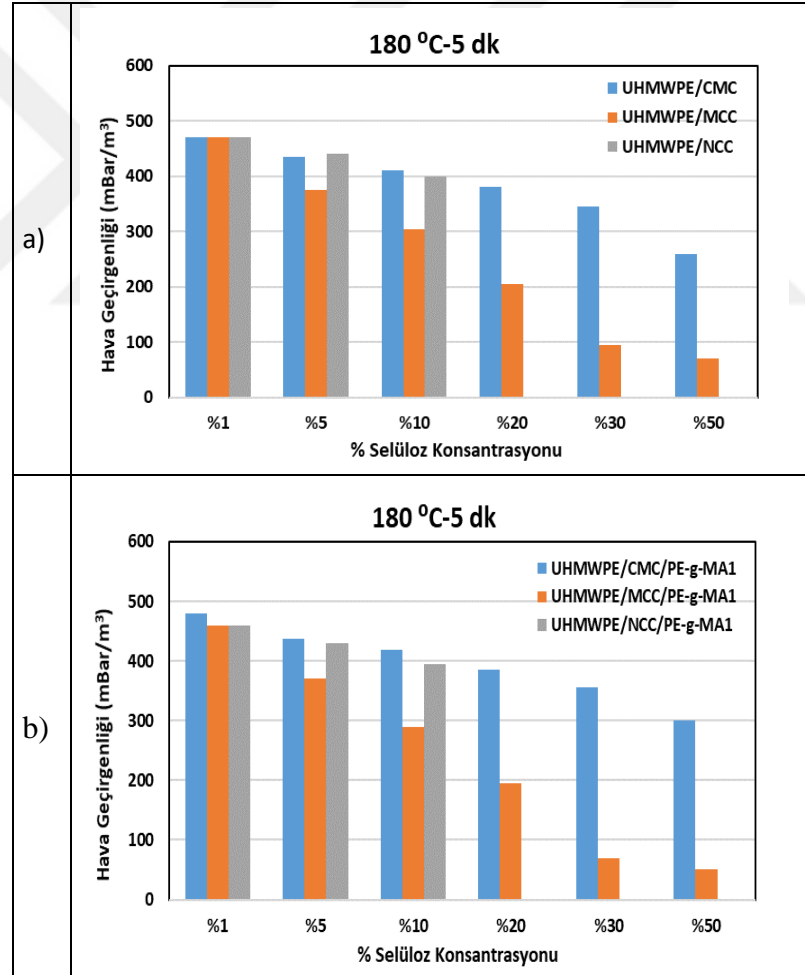
Şekil 4.29. 165 °C-10 dk koşulunda sinterlenen UHMWPE/NCC ve UHMWPE/NCC/PE-g-MA kompozitlere ait TGA eğrileri

4.2.4. UHMWPE/Selüloz kompozitlerine ait sonuçların karşılaştırılması

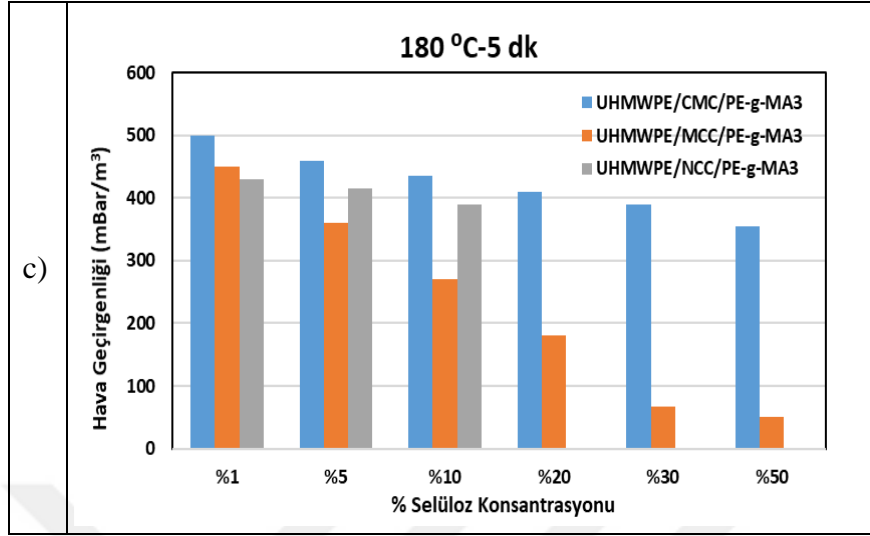
Bu tez çalışmasında hidrofobik UHMWPE ile hidrofilik selüloz polimerlerinden sinterleme yöntemiyle kompozitler elde edildi. Uyumlaştırıcı olarak PE-g-MA kullanıldı. Elde edilen kompozitler hava geçirgenliğinin sağlanabildiği göz

enekli yapıya sahip hidrofilik ve hidrofobik malzemelerin bir arada olduğu bir yapıdadır. Matris olarak kullanılan UHMWPE polimeri ile farklı selülozik malzemelerin sinterlenmesi sonucu elde edilen kompozit yapılar farklı selülozik malzemelerden dolayı farklı sinterleme süresi ve sıcaklığına sahiptirler. Her üç kompozit malzemenin aynı koşullarda karşılaştırılabilmesi için bu çalışmada 180 °C sıcaklıkta 5 dk'lık süreler için sonuçlar kullanılmıştır. NCC'ye ait kompozit üretim çalışmalarında %20, %30 ve %50 NCC içeren karışımlar sinterlenemediğinden dolayı kompozit elde edilememiştir. Dolayısı ile farklı konsantrasyonlarda NCC, MCC ve CMC selülozik kompozitlerin hava geçirgenliği, sertlik ve temas açısı değerleri karşılaştırıldığında %20, %30 ve %50 NCC içeren sonuçlar bulunmamaktadır. Bu yüzden bu sonuçlar grafiklerde verilmemiştir. 180°C sıcaklıkta sinterleme süresi uzatılarak yapılan denemeler sonucunda 25 dk'nın altında sinterleme gerçekleşmediği, üzerinde ise erimelerin başladığı

gözlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen kompozitlerin sertliklerinin yüksek, hava geçirgenliklerinin ise oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.29.a'da 185 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/Selüloz kompozitlere ait hava geçirgenliği grafikleri incelendiğinde genel olarak selüloz miktarı arttıkça hava geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. MCC içeren kompozitlere ait hava geçirgenlik değerleri ciddi azalış görülmektedir. Şekil 4.29.b ve 4.29.c grafikleri de incelendiğinde de derişim arttıkça hava geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Uyumlaştırıcı etkisi incelendiğinde ise özellikle MCC ve NCC içeren kompozitlerde hava geçirgenlik değerleri uyumlaştırıcı etkisi ile ciddi bir değişme olmazken CMC içeren kompozite ait hava geçirgenlik değerleri uyumlaştırıcı miktarı ile birlikte artış gösterdiği görülmektedir.



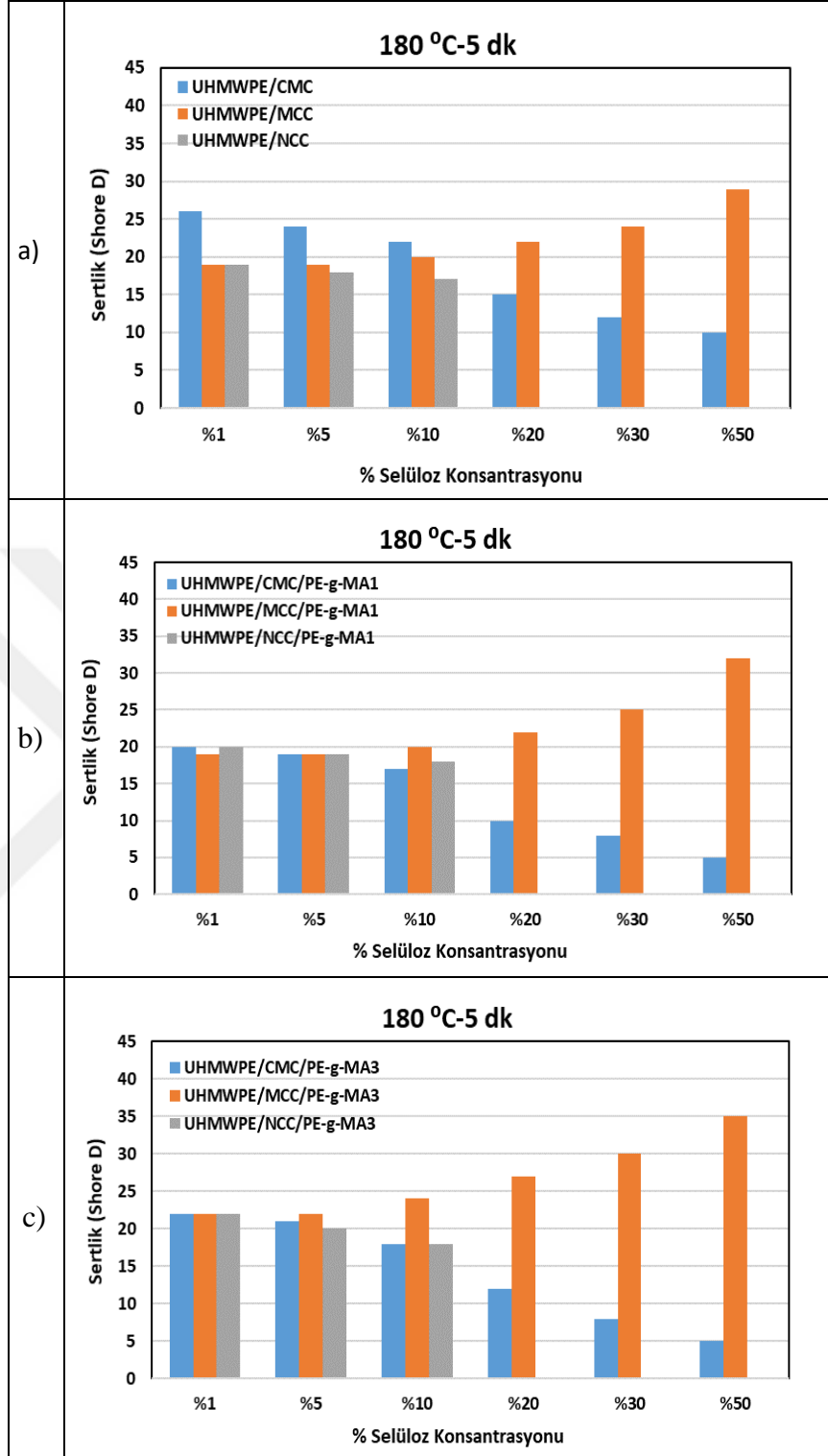
Şekil 4.30. 185 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/Selüloz kompozitlerin hava geçirgenliği grafikleri



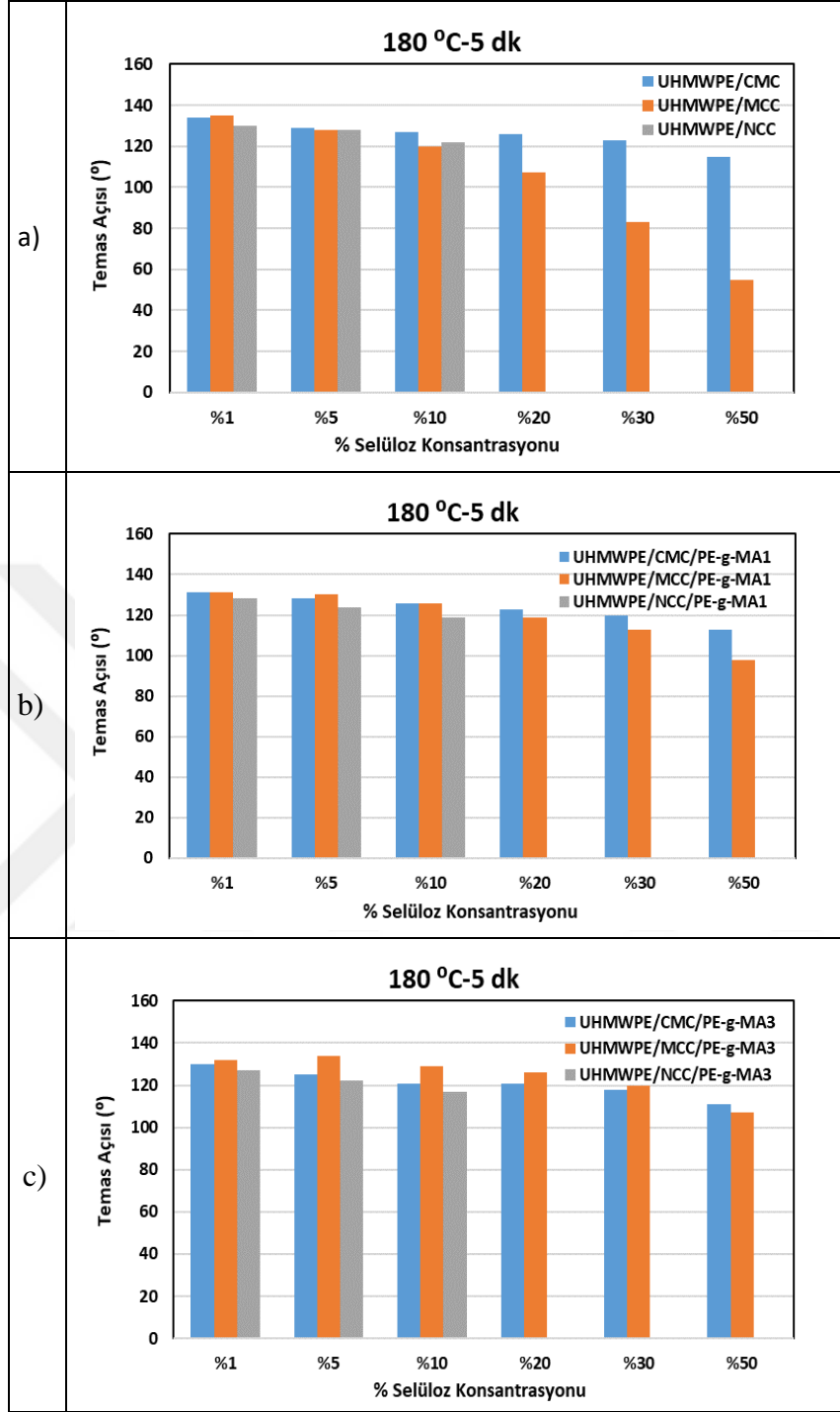
Şekil 4.30.(Devam) 185 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/Selüloz kompozitlerin hava geçirgenliği grafikleri

Şekil 4.30.a'da 185 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/Selüloz kompozitlere ait sertlik grafikleri incelendiğinde genel olarak CMC ve NCC konsantrasyonu arttıkça sertlik değerlerinin doğrusal olarak azaldığı, bunun aksine MCC miktarı arttıkça sertlik değerlerinin ciddi bir biçimde arttığı görülmektedir. Şekil 4.30.b ve 4.30.c grafiklerinde de derişim artışına göre aynı sonuçlar gözlemlendi. Bu grafikler incelendiğinde uyumlaştırıcı etkisi özellikle CMC ve NCC içeren kompozitlerde sertlik değerlerinde azalmaya neden olmuştur. MCC içeren kompozitte ise sertlik değerlerinde uyumlaştırıcı artışı ile önemli derecede artış gözlemlenmektedir.

Şekil 4.31.a'da 185 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/Selüloz kompozitlere ait temas açısı grafikleri incelendiğinde genel olarak MCC içeren kompozitlerde MCC miktarı arttıkça temas açısı değeri düşerken, CMC ve NCC konsantrasyonu arttıkça temas açısı değeri çok az doğrusal bir azalma gösterdiği tespit edildi. Şekil 4.31.b ve 4.31.c grafiklerinde de derişim artışına göre aynı sonuçlar gözlemlendi. Bu grafikler incelendiğinde uyumlaştırıcı etkisi ile özellikle MCC içeren kompozitlerde konsantrasyon arttıkça temas açısı değerlerinde ciddi bir artış görülürken, CMC ve NCC içeren kompozitlere ait temas açısı değerlerinde uyumlaştırıcının önemli bir etkisi görülmemiştir.



Şekil 4.31. 185 °C-5 dk koşullarında sinterlenmiş UHMWPE/Selüloz kompozitlerin sertlik grafikleri



Şekil 4.32. 185 °C-5 dk koşullarında sintirlenmiş UHMWPE/Selüloz kompozitlerin temas açısı grafikler

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada hidrofobik karakterdeki UHMWPE ve hidrofilik selüloz polimerleri sinterleme tekniğiyle karıştırılıp gözenekli yapıda kompozitler elde edilmiştir. UHMWPE yüksek molekül ağırlığından dolayı işleme sıcaklıklarında çok yüksek eriyik viskozitesine sahip olduğundan geleneksel yöntemlerle işlenememektedir. Bu sebeple toz halindeki polimerler ile sinterleme tekniği kullanılarak kompozitler elde edilmiş, sinterleme parametrelerinin ve uyumlaştırıcı ilavesinin kompozit yapılara etkileri araştırılmıştır. Uyumlaştırıcı olarak PE gibi polimerlerle literatürde sık kullanılan PE-g-MA polimeri kullanılmıştır.

Sinterlemenin ön adımı olan presleme de basınç 0,5 psi olarak sabitlenerek kompozit peletler hazırlandı. Tozlar basınç altında sıkıştırıldığında difüzyon hızlanır ve birbiri ile temas halinde olan tozlar aralarında boyun oluşturarak kenetlenir. Sinterleme öncesi uygulanan pres basıncı yapı oryantasyonu sağlayıp kompozitlerin sertliklerini geliştirmektedir. Sinterlenen polimer kompozitlerin sertlik ve hava geçirgenlik değerleri arasında beklendiği üzere ters bir uyum vardır. UHMWPE molekülleri erime sıcaklığı üstünde sinterlendiği zaman partiküller eriyerek aralarındaki boşluklar küçülmekte veya tam sinterleme olduğunda tamamen kapanmaktadır. Tam erime gözlemlendiğinde UHMWPE peletleri rengi opaklıktan şeffaf bir hal alır. Kompozit yapının filtre, membran vb. uygulamalarda kullanılması için gözenekler arası boşlukların tamamen kapanmaması gerekmektedir. Proses koşulları değiştirilerek öncelikle UHMWPE için optimum sinterleme koşulları belirlendi. Buna göre sinterleme sıcaklığı arttıkça sinterleme süresinin azaltılması gerektiği ve soğutmanın birden değil yavaş yavaş kademeli bir şekilde yapılması gerektiği tespit edildi.

CMC konsantrasyonunun artışı ile her bir sinterleme koşulunda sertlik değerleri azalmaktadır. Sertlik değerinin 17 Shore D altına düşmemesi gerektiği belirlendi, çünkü bu sertlikten sonra peletler hafif bir basınç uygulandığında dahi dağılmaktadır. 150 °C-30 dk düşük sıcaklıkta uzun süreli yapılan sinterlemede

uyumlaştırıcı ilavesi ile sertlik değerlerinde artış meydana gelirken, diğer sinterleme koşullarında sıcaklık sinterlemede daha etkili olduğundan hızlı bir şekilde sinterlenen kompozitlerden uyumlaştırıcının önemli etkisi olmamıştır. Hava geçirgenliği CMC miktarının artışı ile az oranda azalmaktadır. Uyumlaştırıcı ilavesinin 165 °C-10 dk koşulunda önemli etkisi olduğu görülmektedir. Temas açısı değerleri CMC miktarının artışı ile azalmaktadır, uyumlaştırıcı ilavesinin temas açıları üzerinde önemli etkisi gözlenmemiştir.

MCC konsantrasyon artışı ile ve uyumlaştırıcı ilavesi ile CMC'nin tersine sertlik değerlerinde artış gözlemlendi. Bu durum MCC'nin molekülleri arasındaki yoğun hidrojen bağlı yapısından kaynaklanmaktadır. Sinterleme ile kendi aralarındaki etkileşimler daha da artarak yapının düşük basınçlarda kırılmasını engelleyerek daha sert olmasını sağlamaktadır. Tam tersi hava geçirgenlikleri ise azalmaktadır. Pres yapıldığında birbirlerine daha yakınlaşan MCC partikülleri arasında sinterleme ile sıkı bağlar oluşmasını sağlayan boyun oluşumları artmakta, bu da partiküller arasında hava moleküllerinin geçişini azaltacak şekilde gözenek boyutlarını küçültmektedir. Temas açısı değerlerinin hidrofilik MCC konsantrasyonunun artması ile azaldığı, uyumlaştırıcının ise temas açısı değerlerini arttırdığı gözlenmiştir.

Nano boyutta partiküllere sahip NCC ilavesinde düşük konsantrasyonlarda NCC içeren kompozitlerin sertlik ve hava geçirgenliklerinde önemli değişiklikler olmamıştır. %20 ve sonrası konsantrasyonlarda ise belirlenen koşullarda sinterleme gözlenmemiştir. Bu durum NCC partikülleri arasında oluşan aglomerasyon sonucu UHMWPE ile sinterlemede olumsuzluk yaratmaktadır.

Bu tez çalışması farklı karakterlere sahip polimerik PE ve selüloz tozların şekillendirilmesi ve kompozit yapıların oluşturulmasında sinterleme tekniğinin ve sinterleme koşullarının önemini vurgulamaktadır. Sinterleme UHMWPE gibi geleneksel yöntemlerle işlenemeyen polimerlerden selüloz katkılı kompozitler elde etmede kullanılabilecek en uygun ve pratik yöntemlerden biridir. Bu çalışma özellikle filtre, membran gibi uygulamalarda kullanılmak üzere sert fakat hava geçişine izin veren kompozitlerin üretimi gibi konulara katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Mohanty A., Misra M., Hinrichsen G., Biofibres, Biodegradable Polymers and Biocomposites: An Overview, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000, **276**, 1-24.
- [2] Kiziltas A., Erbas Kiziltas E., Boran Torun S., Gardner D., Micro-and nanocellulose composites for automotive applications, 2013, **1**, 402-414.
- [3] Miao M., Xin J.H., *Engineering of high-performance textiles*. 2017: Woodhead Publishing.
- [4] Joonobi M., Harun J., Tahir P.M., Zaini L.H., SaifulAzry S., Makinejad M.D., Characteristic of nanofibers extracted from kenaf core, *BioResources*, 2010, **5**(4), 2556-2566.
- [5] Zhou J., Yan F., Mechanical and tribological behavior of compatibilized ultra-high-molecular-weight polyethylene/liquid crystalline polymer composites, *Polymer Testing*, 2004, **23**, 827-833.
- [6] Wei D., Wang H., Xiao H., Zheng A., Yang Y., Morphology and mechanical properties of poly (butylene adipate-co-terephthalate)/potato starch blends in the presence of synthesized reactive compatibilizer or modified poly (butylene adipate-co-terephthalate), *Carbohydrate polymers*, 2015, **123**, 275-282.
- [7] Tayfun Ü., Kanbur Y., Mechanical, physical and morphological properties of acidic and basic pumice containing polypropylene composites, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2018, **22**(2), 333-339.
- [8] Kellar K., Jurkowski B., Preparation of functionalised low-density polyethylene by reactive extrusion and its blend with polyamide 6, *Polymer*, 2000, **41**, 1055-1062.
- [9] Liu W., Wang Y.J., Sun Z., Effects of polyethylene-grafted maleic anhydride (PE-g-MA) on thermal properties, morphology, and tensile properties of low-density polyethylene (LDPE) and corn starch blends, *Journal of Applied Polymer Science*, **88**(13), 2904-2911, 2003.
- [10] Lo C.-T., Laabs F., Narasimhan B., Interfacial adhesion mechanisms in incompatible semicrystalline polymer systems, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **42**, 2667-2679, 2004.
- [11] Birol H., Ankara, <https://www.academia.edu/7178515/> Endüstriyel Polimer Sentezi, (Ziyaret tarihi: 20 Haziraz 2018)

- [12] <https://www.pagev.org/polietilen>, (Ziyaret tarihi: 20 Haziraz 2018)
- [13] Kelly J.M., Ultra-High Molecular Weight Polyethylene*, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2002, **42**(3), 355-371.
- [14] Kurtz S.M., *The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement*, 2004, Elsevier.
- [15] Sobieraj M., Rimnac C., Ultra High Molecular Weight Polyethylene: Mechanics, Morphology, and Clinical Behavior, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2009, **2**, 433-443.
- [16] Bracco P., Bellare A., Bistolfi A., Affatato S., Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior. A Review, *Materials (Basel, Switzerland)*, 2017, **10**(7), 791.
- [17] Dowson D., Wallbridge N., Laboratory wear tests and clinical observations of the penetration of femoral heads into acetabular cups in total replacement hip joints: I: Charnley prostheses with polytetrafluoroethylene acetabular cups, *Wear*, 1985, **104**(3), 203-215.
- [18] Kurtz S.M., *The Origins of UHMWPE in Total Hip Arthroplasty*, p. 33-44, 2015.
- [19] Hambir S., Jog J., Sintering of ultra high molecular weight polyethylene, *Bulletin of Materials Science*, 2012, **23**, 221-226.
- [20] Han K.S., Wallace J.F., Truss R.W., Geil P.H., Powder compaction, sintering, and rolling of ultra high molecular weight polyethylene and its composites, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1981, **19**(3), 313-349.
- [21] Üçgül İ., Küçükçapraz D.Ö., Elibüyük U., Selüloz Esaslı Tekstil Maddelerinin Biyobozunurluğu Ve Toprağa Gömme Testi.
- [22] Hockenberger A., *Tekstil Fiziği*, Alfa Aktüel Yayıncılık, 2004.
- [23] Eroğlu H., Usta M., *Lif Levha Üretim Teknolojisi*, K.T.Ü. Orman Fakültesi, KTU Matbaası, Trabzon, 2000.
- [24] Fengel D., Wegener G., *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. 2011: Walter de Gruyter.
- [25] Bogati D.R., *Cellulose based biochemicals and their applications*, 2011.
- [26] Editörden, Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Arabirim Mukavemeti Üzerine, *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 2002, **7**.

- [27] Bulut Y., Erdoğan Ü.H., Selüloz Esaslı Doğal Liflerin Kompozit Üretiminde Takviye Materyali Olarak Kullanımı, *Tekstil ve Mühendis*, 2011, **18**(82).
- [28] Wüstenberg T., *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry: fundamentals and applications*. 2014: John Wiley & Sons.
- [29] Shokri J., Adibkia K., Application of cellulose and cellulose derivatives in pharmaceutical industries, *Cellulose-Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*, 2013, 47-66.
- [30] Ibrahim A., Adel A., Abd El-Wahab Z., Kamar M., Utilization of carboxymethyl cellulose based on bean hulls as chelating agent. Synthesis, characterization and biological activity, *Carbohydrate Polymers*, 2011, **83**, 94-115.
- [31] Asghar A., Anjum F., Sadiq Butt M., Waseem Tariq M., Hussain S., Rheological and Storage Effect of Hydrophillic Gums on the Quality of Frozen Dough Pizza, *Food Science and Technology Research - FOOD SCI TECHNOL RES*, 2007, **13**, 96-102.
- [32] Schuh V., Allard K., Herrmann K., Gibis M., Kohlus R., Weiss J., Impact of carboxymethyl cellulose (CMC) and microcrystalline cellulose (MCC) on functional characteristics of emulsified sausages, *Meat science*, 2012, **93**.
- [33] Ji X., Xing C., Shi X., Chen J., *Modified starch material of biocompatible hemostasis*, 2009, Google Patents.
- [34] Saldamlı İ., *Gıda Kimyası*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1998
- [35] <http://www.kimyaendustri.com/urunler/detay/84/2854>, (Ziyaret tarihi: 13 Mayıs 2019)
- [36] Peresin M., A mini-review on properties of nanocrystalline cellulose and its potential applications, *Revista Investigaciones Aplicadas, Universidad Pontificia Bolivariana*, 2013, **7**, 58.
- [37] Fu T., Montes F., Suraneni P., Youngblood J., Weiss J., The Influence of Cellulose Nanocrystals on the Hydration and Flexural Strength of Portland Cement Pastes, *Polymers*, 2017, **9**(9).
- [38] Chauvelon G., Buléon A., Thibault J.-F., Saulnier L., Preparation of sulfoacetate derivatives of cellulose by direct esterification, *Carbohydrate research*, 2003, **338**, 743-50.
- [39] Arslan S., Erbaş M., Selüloz ve Selüloz Türevi Diyet Liflerin Özellikleri ve Fırın Ürünlerinde Kullanım İmkanları, *GIDA*, 2014, **39**(4), 243-250.
- [40] Kordsachia O., Patt R., Sixta H., Cellulosegewinnung aus verschiedenen Rohstoffen, *Das papier*, 1999, **53**(2), 96-108.

- [41] Kirci H., Endüstri O., Akgül M., Selüloz Türevleri ve Kullanım Yerleri, 2019.
- [42] Hinck J.F., Casabier, R.L., Hamilton, J.K., *Dissolving Pulp Manufacture, in: Pulp and Paper Manufacture, in Joint Textbook Committee of Paper Industry TAPPI*, O.V.K. Ingruber, M.J.; Wong, A., Editor. 1985, Sulfite Science & Tech., Atlanta. p. 213-243.
- [43] Ott E., *Cellulose and Cellulose Derivatives*, Part 2, p. 1075, 1954, NY.
- [44] Balsler K., Szablikowski K., Cellulose Ethers-Present and Future Aspects of Their Application, *Papier*, 1981, **35**(12), 578-585.
- [45] Yao Z., Yin Z., Sun G., Liu C., Tong J., Ren L., Yin J., Morphology, thermal behavior, and mechanical properties of PA6/UHMWPE blends with HDPE-g-MAH as a compatibilizing agent, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **75**, 232-238.
- [46] Lu J.Z., Wu Q., Negulescu I.I., Wood-fiber/high-density-polyethylene composites: Coupling agent performance, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **96**(1), 93-102.
- [47] Liu T., Lei Y., Wang Q., Lee S., Wu Q., Effect of Fiber Type and Coupling Treatment on Properties of High-Density Polyethylene/Natural Fiber Composites, *BioResources*, 2013, **8**.
- [48] Mariotti N., Combination of Esterified Kraft Lignin and MAPE as Coupling Agent for Bark/HDPE Composites, *Journal of Materials Science Research*, 2014, **3**, 8-22.
- [49] Boran S., Uyumsuzluk Giderici Kullanımının Mikrokrystalen Selüloz ve Nanokil Esaslı Yüksek Yoğunluklu Polietilen Kompozitlerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkileri, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2016, **16**(2), 474-483.
- [50] Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., Choi Y.S., Chung I.J., Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites, *Polymer*, 2001, **42**(24), 9819-9826.
- [51] Tjong S.C., Meng Y.Z., Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadi styrene) blends, *European Polymer Journal*, 2000, **36**, 123-129.
- [52] Schwartz M.M., *Composite Materials Handbook*. 1984, New York: McGraw-Hill.
- [53] Farago A., Mischa Schwartz, Prentice Hall, 1996, *Mobile Computing and Communications Review - MCCR*, 1997.
- [54] Wang R.-M., Zheng S.-R., Zheng Y.-P., *Forming technology of polymer matrix composites*. 2011. p. 253-548.

- [55] A. Shi Y.G., *Engineering Plastic-Properties, Processing and Applications*. 1986, Shanghai, China: Shanghai Science and Technology Press.
- [56] Curtis P., G. Bader M., E. Bailey J., The stiffness and strength of a polyamide thermoplastic reinforced with glass and carbon fibres, *Journal of Materials Science*, 1978, **13**, 377-390.
- [57] H. Bowyer W., G. J. Bader M., On the Reinforcement of Thermoplastics by Imperfectly Aligned Discontinuous Fibers, *Journal of Materials Science*, 1972, **7**, 1315-1321.
- [58] S. Han K., F. Wallace J., W. Truss R., H. Geil P., Powder compaction, sintering, and rolling of ultra high molecular weight polyethylene and its composites, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 1981, **19**, 313-349.
- [59] Eyerer P., Siegmann R., Narkis M., Siegmann A., Raiter I., Narkis M., Eyerer P., Effect of powder particle morphology on the sintering behavior of polymers. *J. of Materials Science*, 1986, *Journal of Materials Science*, 1986.
- [60] Kang S.-J.L., *1 - Sintering Processes*, in *Sintering*, S.-J.L. Kang, Editor. 2005, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 3-8.
- [61] Sarıtaş S., Türker M., Durlu N., *TM ve parçacıklı malzeme işlemleri*, 2007, Ankara.
- [62] German R., Sintering Theory and Practice Chapter 6, *Sintering Theory and Practice*, by Randall M. German, pp. 568. ISBN 0-471-05786-X. Wiley-VCH , January 1996., 1995, **-1**.
- [63] J L Kang S., *Sintering: Densification, Grain Growth & Microstructure*. 2005.
- [64] German R., *Powder Metallurgy Science*. 1984.
- [65] Rumpf H., *Particle Technology*. 1990, Dordrecht, The Netherlands: Kluwer.
- [66] Salari M., Pircheraghi G., Interdiffusion versus crystallization at semicrystalline interfaces of sintered porous materials, *Polymer*, 2018, **156**.
- [67] Newkirk J., Kosher R., *Designing with powder metallurgy alloys in Handbook of Mechanical Alloy Design*, 2004, Eds. Totten, GE, Xie, L. and Funatani, K, M. Dekker, New York.
- [68] Krishnamurthy V., Kamel I.L., Cold compaction and sintering of ultrahigh-molecular-weight polyethylene containing a segregated iron network, *Polymer Engineering & Science*, 1989, **29**(8), 564-572.
- [69] Halldin G.W., Kamel I.L., Powder processing of ultra-high molecular weight polyethylene I. Powder characterization and compaction, *Polymer Engineering & Science*, 1977, **17**(1), 21-26.

- [70] Truss R., Han K., Wallace J., Geil P., Cold compaction molding and sintering of ultra high molecular weight polyethylene, *Polymer Engineering & Science*, 1980, **20**(11), 747-755.
- [71] Sobieraj M., Rimmnac C., Ultra high molecular weight polyethylene: mechanics, morphology, and clinical behavior, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2009, **2**(5), 433-443.
- [72] Bellehumeur C.T., Bisaria M.K., Vlachopoulos J., An experimental study and model assessment of polymer sintering, *Polymer Engineering & Science*, 1996, **36**(17), 2198-2207.
- [73] Baumgaertner E.R., *Method for molding ultra-high molecular weight polyethylene molding powder*, 1976, Google Patents.
- [74] Wang S., Feng Q., Sun J., Gao F., Fan W., Zhang Z., Li X., Jiang X., Nanocrystalline Cellulose Improves the Biocompatibility and Reduces the Wear Debris of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene via Weak Binding, *ACS Nano*, 2016, **10**(1), 298-306.
- [75] Fendler A., P. Villanueva M., Gimenez E., Lagaron J.M., Characterization of the barrier properties of composites of HDPE and purified cellulose fibers, *Cellulose*, 2007, **14**, 427-438.
- [76] Ekşi A., Kurt A., Metal ve Seramik Tozların Bilgisayar Kontrollü Tek Eksenli Kalıpta Preslenmesi, *Ankara ODTÜ, II. Ulusal Toz Metalurjisi Konferansı*, 1999, 557-565.
- [77] Aparecida A.H., Fook M.V., Guastaldi A.C., Biomimetic apatite formation on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) using modified biomimetic solution, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2009, **20**(6), 1215-1222.
- [78] Liu R., Wang X., Yu J., Wang Y., Zhu J., and Hu Z., Development and evaluation of UHMWPE/woven fabric composite microfiltration membranes via thermally induced phase separation, *RSC Advances*, 2016, **6**(93), 90701-90710.
- [79] Zhang H., Liang Y., *Extrusion Processing of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene*, in *Extrusion of Metals, Polymers and Food Products*. 2017, IntechOpen.
- [80] Azubuike C.P., Okhamafe A.O., Physicochemical, spectroscopic and thermal properties of microcrystalline cellulose derived from corn cobs, *International journal of recycling of organic waste in agriculture*, 2012, **1**(1), 9.

- [81] Yu H., Qin Z., Liang B., Liu N., Zhou Z., Chen L., Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(12), 3938-3944.
- [82] Doh S.J., Lee J.Y., Lim D.Y., Im J.N., Manufacturing and analyses of wet-laid nonwoven consisting of carboxymethyl cellulose fibers, *Fibers and Polymers*, 2013, **14**(12), 2176-2184.
- [83] Ren S., Sun X., Lei T., Wu Q., The effect of chemical and high-pressure homogenization treatment conditions on the morphology of cellulose nanoparticles, *Journal of Nanomaterials*, 2014, **2014**, 168.
- [84] Azam A.M., Mehmood M.S., Thermal stability of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Nano Composites with Mg0. 15 Ni0. 15 Zn0. 70Fe2O3, *Journal of Materials*, 2017, **5**(1), 39-42.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Dandan Doganci M., **Ozcan S.**, Doganci E., Yamanoglu R., Surface Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene/Cellulose Based Polymer Composites, *International Conference on Academic and Applied Sciences*, Targovişte, Romania, 26-28 October 2018. (Sözlü Sunum)
- [2] Dandan Doğancı M., **Özcan S.**, PE/Selüloz Polimer Kompozitlerine PE-g-MAH Uyumlaştırıcı Etkisinin İncelenmesi, *Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 26-28 Nisan 2019. (Sözlü Sunum)

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Zonguldak'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Zonguldak'ta tamamladı. 2009 yılında girdiği Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2015 yılında mezun oldu. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

