



**TAKVİYE ORANININ PLA MATRİSLİ BİYO
NANOKOMPOZİTLERİN MEKANİK VE
MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Sümeyye Ceren EROĞLU

**2022
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ENDÜSTRİYEL TASARIM MÜHENDİSLİĞİ**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Hatice EVLEN**

**TAKVİYE ORANININ PLA MATRİSLİ BİYO NANOKOMPOZİTLERİN
MEKANİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN
İNCELENMESİ**

Sümeyye Ceren EROĞLU

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Hatice EVLEN**

**KARABÜK
Ocak 2022**

Sümeyye Ceren EROĞLU tarafından hazırlanan “TAKVİYE ORANININ PLAMATRİSLİ BİYO NANOKOMPOZİTLERİN MEKANİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Hatice EVLEN

.....

Tez Danışmanı, Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Anabilim Dalında Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 27/01/2022

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Musa YILDIRIM (KBÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi İjlal ŞİMŞEK (MSÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hatice AKGÜL EVLEN (KBÜ)

.....

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

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

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

Sümeyye Ceren EROĞLU

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TAKVİYE ORANININ PLA MATRİSLİ BİYO NANOKOMPOZİTLERİN MEKANİK VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Sümeyye Ceren EROĞLU

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Hatice EVLEN

Ocak 2022, 70 sayfa

Bu çalışma, infiltrasyon metodu kullanılarak PLA matrisli nanokompozit yapı sentezlenmesinin araştırılmasını sunmaktadır. PLA matris, farklı ağırlık yüzdesi nano HA, nano TiO₂ ve nano ZrO₂ ile güçlendirilmiştir. Bu kompoziti hazırlamak için diklorometan içerisinde çözülen PLA matrise %10 HA ile ağırlıkça farklı oranlarda TiO₂ (%1, %2, %3) ve ZrO₂ (%1, %2, %3) takviye malzemeleri eklenerek manyetik karıştırıcıda 90 dk boyunca 200 dev/dk hızda karıştırılmıştır. Kalıbın alt kısmına 50 gram 288-500 µm boyutunda tuz eklenmiş ve üzerine hazırlanan 15 gram karışım (PLA+takviye malzemeleri) dökülmüştür. Kalıpta gerekli sızdırmazlıklar yapılmış ve kalıp infiltrasyon sistemine monte edilmiştir. 38 °C sıcaklıktaki fırına yerleştirilen kalıba her saat başı 3 dk boyunca 5 bar basınç uygulanmış ve kalıp fırında beklemeye bırakılmıştır. Numuneler, 3 saatin sonunda 36°C sabit sıcaklıkta olan etüv içerisinde 1 haftalık kuruma süresi boyunca bekletilmiş ve ardından numuneler kalıptan

ıkarılmıştır. Kalıptan ıkarılan numuneler 24 saat boyunca suda bekletilerek porojen olarak kullanılan tuz özdürölmüştür. Tuzu özölen numuneler 5 gün 36°C'deki etöv fırınında kurutulularak hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan numunelerin biyouyumluluk testi için SBF (yapay vücut sıvısı) hazırlanarak numuneler sıvıya daldırılmış ve 36,5 °C'de etöv fırında 1, 2, 3 ve 4 hafta bekletilmiştir. Her 2 günde bir SBF değiştirilerek numuneler temiz iyona maruz bırakılmıştır. Her haftanın sonunda her bir parametreden birer grup numune SBF'den çıkarılarak SEM, EDS ve XRD analizleri yapılmış, basma testi ile mekanik özellikleri, DTA ve DSC analizleri ile de termal özellikleri incelenmiştir.

Sonuç olarak SBF içerisinde bekletilen numunelerin kütle artışları incelendiğinde en fazla artışın %3ZrO₂ numunesine ait olduğu gözlemlenmiştir. Basma test sonucunda en yüksek basma gerilmesi %3TiO₂ takviye elemanlı kompozitte olduğu görölmüştür.

Anahtar Sözcükler : Polilaktik asit, hidroksiapatit, titanyum dioksit, zirkonyum dioksit, biyo nano kompozit , doku iskelesi.

Bilim Kodu : 91417

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF REINFORCEMENT RATIO ON MECHANICAL AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF PLA MATRIX BIONANOCOPOSITES

Sümeyye Ceren EROĞLU

Karabuk University

Institute of Graduate Programs

Department of Industrial Design Engineering

Thesis Advisor

Assist. Prof. Dr. Hatice EVLEN

January 2022, 70 pages

This study presents the investigation of PLA matrix nanocomposite structure synthesis using infiltration method. PLA matrix is reinforced with different weight percent nano HA, nano TiO₂ and nano ZrO₂. To prepare this composite, by weight of 10% HA, different ratios of TiO₂ (1%, 2%, 3%) and ZrO₂ (1%, 2%, 3%) reinforcement materials were added to the PLA matrix dissolved in dichloromethane. The mixture was stirred at 200 rpm for 90 minutes on a magnetic stirrer. 50 grams of 288-500 µm salt were added to the bottom of the mold and 15 grams of the prepared mixture (PLA+reinforcing materials) were poured onto it. The mold is sealed and mounted on the mold infiltration system. Along for 3 minutes every hour, 5 bar pressure was applied to the mold that placed in the oven at 38°C and the mold was left to stand in the oven. At the end of 3 hours, the samples were kept in an oven at a constant temperature of 36°C for 1 week to dry, and then the samples were removed from the

mold. The samples removed from the mold were kept in water for 24 hours and the salt that used as a porogen was dissolved. The samples dissolved in salt were dried in an oven at 36 °C for 5 days and made ready. For the biocompatibility test of the prepared samples, SBF (artificial body fluid) was prepared and immersed in the liquid for 1, 2, 3 and 4 weeks in an oven at 36.5°C and kept. Samples were exposed to clean ion by changing the SBF every 2 days. At the end of each week, one group of samples from each parameter was removed from the SBF. Morphological properties SEM, EDS, XRD analyzes and its mechanical properties were examined with the compression test, and its thermal properties were examined with the DTA and DSC analyzes were performed.

As a result, when the mass increases of the samples immersed in the SBF were examined, it was observed that the largest increase were in the 3%ZrO₂ sample. As a result of the compression test, it was found that the highest compression stress was in the composite with 3%TiO₂ reinforcing elements.

Key Word : Polylactic acid, hydroxyapatite, titanium dioxide, zirconium dioxide, biodegradable, nanocomposite, tissue scaffolding.

Science Code : 91417

TEŞEKKÜR

Bu tez alıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Hatice EVLEN' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde FYL-2020-2135 numaralı proje kapsamında maddi destek sağlayan Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Ofisi'ne teşekkür ederim.

Çalışma kapsamında teknik bilgi, imalat, deneyi analiz ve düzenleme konularında yardımlarını esirgemeyen Sayın Arő. Gör. Dr. Abdürrahim TEMİZ hocama ve her konuda desteklerini esirgemeyen Maide ATİK ve Murat HARMANŐA dostlarıma teşekkürü borç bilirim.

Her zaman yanımda olan, maddi manevi her konuda yardımlarını esirgemedi beni destekleyen sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
BÖLÜM 3	8
KOMPOZİT MALZEMELER.....	8
3.1. MATRİS MALZEMESİNE GÖRE KOMPOZİT TÜRLERİ.....	9
3.1.1. Metal Matrisli Kompozitler	9
3.1.2. Seramik Matrisli Kompozitler	10
3.1.3. Polimer Matrisli Kompozitler.....	10
3.2. POLİMER NANOKOMPOZİTLER.....	11
3.2.1. Biyobozunur Polimer Nanokompozitler ve Kullanım Alanları.....	14
3.3. DOKU İSKELESİ ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	15
3.4. KULLANILAN MATRİS VE TAKVİYE MALZEMELER	15
3.4.1. Polilaktik Asit	15
3.4.2. Hidroksiapatit	16
3.4.3. Zirkonyum Dioksit	17
3.4.4. Titanyum Dioksit.....	17

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 4	18
MATERYAL METOT	18
4.1. KOMPOZİT HAZIRLANMASI	18
4.1.1. Kalıp Tasarımı ve Hazırlığı	20
4.2. İNFİLTASYON YÖNTEMİ İLE DOKU İSKELESİNİN ÜRETİLMESİ .	21
4.2.1. Kurutma İşlemi	24
4.2.2. Parçacık Uzaklaştırma	25
4.3. BİYOAKTİVİTE DENEYİ.....	25
4.3.1. Yapay Vücut Sıvısı (SBF-Simulated Body Fluid) Hazırlığı	25
4.3.2. Biyoaktivite Deneyinin Yapılışı	27
4.4. SEM/EDS İLE GÖRÜNTÜ ANALİZİ	28
4.5. X-IŞINI KIRINIM ANALİZİ (XRD)	29
4.6. DTA/TG/DSC TERMAL ANALİZİ.....	30
4.7. BASMA DENEYİ İLE MUKAVEMET ANALİZİ	30
BÖLÜM 5	32
SONUÇLAR	32
5.1. BİYOAKTİVİTE DENEY SONUÇLARI	32
5.2. SEM/EDS ANALİZ SONUÇLARI	33
5.2.1. PLA SEM/EDS Analiz Sonuçları.....	38
5.2.2. PLA/HA SEM/EDS Analiz Sonuçları	39
5.2.3. PLA/HA/%1TiO ₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları.....	40
5.2.4. PLA/HA/%2TiO ₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları.....	41
5.2.5. PLA/HA/%3TiO ₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları.....	42
5.2.6. PLA/HA/%1ZrO ₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları	43
5.2.7. PLA/HA/%2ZrO ₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları	44
5.2.8. PLA/HA/%3ZrO ₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları	45
5.3. X-IŞINI KIRINIM (XRD) ANALİZ SONUÇLARI.....	46
5.4. DTA/TG/DSC TERMAL ANALİZ SONUÇLARI	50
5.5. BASMA DENEY SONUÇLARI	56
BÖLÜM 9	59
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	59

	<u>Sayfa</u>
KAYNAKLAR	61
EK AÇIKLAMALAR NUMUNE KALIPLARI TEKNİK RESİMLERİ	67
ÖZGEÇMİŞ	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 3.1. Kompozit malzemeler sınıflandırılması.....	9
Şekil 3.2. Nanokompozitlerin Sınıflandırılması.....	12
Şekil 3.3. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları.....	13
Şekil 3.4. PLA'nın yapısı	16
Şekil 3.5. Hidroksiapatit kristal yapısı	16
Şekil 4.1. Çözeltinin manyetik karıştırıcıda karışımı.....	20
Şekil 4.2. Tasarlanan kalıp ölçüleri	21
Şekil 4.3. Kalıbın katı model görüntüsü.....	21
Şekil 4.4. Loyka Esm – 200 marka dairesel sallamalı titreşimli elek	22
Şekil 4.5. Hazırlanan kalıp	22
Şekil 4.6. İnfiltrasyon bölümü.....	23
Şekil 4.7. İnfiltrason kalıbı	24
Şekil 4.8. Etüv içerisindeki kurutulmuş numuneler	24
Şekil 4.9. Manyetik karıştırıcıda parçacık uzaklaştırma	25
Şekil 4.10. SBF hazırlama ve pH metre ile ölçüm.....	28
Şekil 4.11. SEM görüntüleme analiz cihazı	29
Şekil 4.12. XRD deney cihazı	29
Şekil 4.13. Zwick/Poell Z600 marka basma testi cihazı	30
Şekil 4.14. Basma test numuneleri.....	31
Şekil 5.1. Kütle artış grafiği.....	33
Şekil 5.2. Saf PLA ve PLA/HA numuneleri ait SEM görüntüleri	35
Şekil 5.3. PLA/HA/%1- %2 %3 TiO ₂ numuneleri ait SEM görüntüleri.....	36
Şekil 5.4. PLA/HA/%1-%2-%3 ZrO ₂ numuneleri ait SEM görüntüleri.....	37
Şekil 5.5. PLA numunesinin SEM/EDS görüntüleri.....	38
Şekil 5.6. PLA/HA numunesinin SEM/EDS görüntüleri.	39
Şekil 5.7. PLA/HA/%1TiO ₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri	40
Şekil 5.8. PLA/HA/%2TiO ₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri	41
Şekil 5.9. PLA/HA/%3TiO ₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri. . .	42
Şekil 5.10. PLA/HA/%1ZrO ₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri.	43
Şekil 5.11. PLA/HA/%2ZrO ₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri.	44

Sayfa

Şekil 5.12. PLA/HA/%3ZrO ₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri.	45
Şekil 5.13. PLA numunelerine ait XRD grafikleri.....	46
Şekil 5.14. PLA/HA numunelerinin X-ışını kırınım analiz grafikleri	47
Şekil 5.15. a) PLA/HA/%1-%2-%3TiO ₂ numunelerinin (XRD) analiz grafikleri.....	48
Şekil 5.16. a) PLA/HA/%1-%2-%3ZrO ₂ numunelerinin (XRD) analiz grafikleri....	49
Şekil 5.17. TGA eğrileri.....	50
Şekil 5.18. DTA eğrileri.....	51
Şekil 5.19. PLA numunesine ait DSC ve TG eğrisi.....	52
Şekil 5.20. PLA/HA numunesine ait DSC ve TG eğrisi	53
Şekil 5.21. PLA/HA/%1TiO ₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.....	53
Şekil 5.22. PLA/HA/%2TiO ₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.....	54
Şekil 5.23. PLA/HA/%3TiO ₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.....	54
Şekil 5.24. PLA/HA/%1ZrO ₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.....	55
Şekil 5.25. PLA/HA/%2ZrO ₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.....	55
Şekil 5.26. PLA/HA/%3ZrO ₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.....	56
Şekil 5.27. Biyoaktivite yapılmamış numunelerin basma gerilmesi grafiği	56
Şekil 5.28. 4 hafta Biyoaktivite yapılmış tüm numunelerin basma gerilmesi	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1. Matris ve takviye malzemelerin özellikleri.....	18
Çizelge 4.2. Matris ve takviye faz oranları	19
Çizelge 4.3. Hazırlanan karışımın miktarları	19
Çizelge 4.4. 1lt SBF için kullanılan kimyasalların sırasıyla miktarları	26
Çizelge 5.1. Biyoaktivite testi sırasında oluşan ağırlık değişimleri.....	32
Çizelge 5.2. Numunelerin biyoaktivite öncesi ve sonrası %Ca ve Ca/P oranları	34
Çizelge 5.3. Numunelerin bozunma sıcaklıkları	50
Çizelge 5.4. Nanokompozitlerin termal özellikleri.....	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

TiO ₂	: titanyum dioksit
ZrO ₂	: zirkonyum dioksit
Dev/dk	: dakikadaki dönme sayısı
dk	: dakika
mm	: milimetre
cm	: santimetre
lt	: litre
g	: gram
°C	: santigrat derece
µm	: mikrometre
M	: molar
MPa	: mega paskal
pH	: asitlik derecesi
CO ₂	: karbondioksit
HCl	: hidroklorik asit
NaHCO ₃	: sodyum bikarbonat
KCl	: potasyum klorür
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	: potasyum fosfat dibazik trihidrat
MgCl ₂ .6H ₂ O	: magnezyum klorür heksahidrat
CaCl ₂	: kalsiyum klorür
Na ₂ SO ₄	: sodyum sülfat
Na	: sodyum
Cl	: klor
T _m	: erime sıcaklığı
T _g	: camsı geçiş sıcaklığı

KISALTMALAR

PLA	: Polilaktik asit
HA	: Hidroksiapatit
SEM	: Scanning electron microscope (taramalı elektron mikroskobu)
EDS	: Energy dispersive spectroscopy (enerji dağılım spektrometresi)
XRD	: x-ray diffraction (x-ışını difraksiyonu)
PHB	: Polyhydroxy Butyrate (Polihidroksi Bütirat)
PBS	: Polybutylene succinate (Polibütilen Süksinat)
PCL	: Polycaprolactone (Polikaprolakton)
PGA	: Poly Glycolic Acid (Poli Glikolik Asit)
PET	: Polyethylene Terephthalate (Polietilen Teraftalat)
PP	: Polypropylene (Polipropilen)
MMK	: Metal Matrisli Kompozit
SMK	: Seramik Matrisli Kompozit
DNA	: Deoksiribo Nükleik Asit
RNA	: Ribonükleik Asit
CNC	: Computer Numerical Control (Bilgisayar Destekli Denetim)
DCM	: Dichloromethane (Dikolorometan)
SBF	: Simulated Body Fluid (Yapay Vücut Sıvısı)
HDPE	: High Density Polyetylen (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
DTA	: Differential Thermal Analysis (Diferansiyel Termal Analiz)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
H	: Hafta

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Kemik büyümesi ve hücre göçü gibi kemik hastalıklarının tedavisini kolaylaştırması ve desteklemesi bakımından biyomedikal implantlarda gözenekli malzemelerin kullanımı büyük potansiyel vadetmektedir. Fakat polimerlerin bu konudaki en büyük sınırlılığı yük taşıma kabiliyetlerinin düşük olmasıdır. Bu bakımdan mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Plastik köpükler olarak da adlandırılan polimer köpükler, kabarcık benzeri gözeneklerle doldurulmuş gözenekli plastiklerdir, ancak ağısı yapıya sahip ürünler de bu kategoride sıklıkla görülebilir [1,2]. Bu malzemeler gazla doldurulmuş birçok gözenek içerir, bu nedenle gazın doldurulduğu polimer kompozitler veya kompozit plastikler olarak kabul edilebilirler. Genel olarak, tüm termoset plastikler, genel plastikler, mühendislik plastikleri ve ısıya dayanıklı plastikler köpüklü plastiklere dönüştürülebilir. Bu tür gözenekli cisimler, büyük çapta kullanılan ve plastik endüstrisinde önemli bir rol üstlenen plastik ürünlerdir [1].

Ocak 2018'de Avrupa Birliği (AB) tarafından, 2030 yılına kadar ulaşılacak daha sürdürülebilir bir plastik endüstrisi vizyonu açıklanmıştır. Strateji, plastik geri dönüşümünü teşvik etmenin yanı sıra, çözümler (biyolojik) plastiklerin fırsatlarını ve risklerini tartışmaktadır [3]. Biyobozunur polimerlerin geliştirilmesi, mevcut sorunlara çözümler vadettiği için son yıllarda doku mühendisliğinde ve tıpta kullanımı artmıştır [4].

Biyobozunur bir deyişle “biyolojik olarak parçalanabilir,” kelime anlamı olarak bakteriler veya mantarlar gibi mikroorganizmaların biyolojik hareketiyle doğal ortamda özümserken, parçalanma durumunu ifade etmektedir [5]. İnsan kemik dokusundaki onarımlar ve değişimler için büyük öneme sahip olan biyomalzemeler kemik cerrahisinde, ortopedide ve dişçilikte yaygın olarak kullanılmaktadır.

Biyomalzemelerin araştırma ve geliştirme çalışmalarına olan ilginin artmasıyla birlikte insan dokusunu iyileştirme tedavileri için daha fazla imkân beraberinde gelmiştir. Sonuç itibari ile var olan kemik doku malzemelerin geliştirilmesi veya yeni malzemeler üretilmesi için çok sayıda yeni araştırma alanlarını ortaya çıkarmaktadır [6].

Biyobozunur malzemeler doğada bozunabilmeleri nedeniyle tercih konusu olmuştur ve bu sebeple yaygın kullanım alanına sahip olmaktadır. Günümüzde yoğun olarak kullanılan ambalajlı ürünlerin çevreye verdiği zarardan dolayı, biyobozunur polimerlere olan talebin ve ilginin artmasına sebep olmaktadır [7]. Doğada bozunabilen malzemeler olan nişasta ve türevleri, polilaktik asit (PLA), polihidroksi (PHB), ve polibütilen süksinat (PBS) gibi malzemeler çevreye verilen zararlı yayılımı engellemek amacıyla özellikle ambalaj çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [8]. Ayrıca ziraat çalışmalarında toprağın verimini arttırmak, ürünlerdeki zararı en aza indirmek amacıyla ve sağlık sektöründe medikal alanlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kompozit malzemeler en az iki farklı malzemenin birbiri içerisinde fiziksel olarak karıştırılmasıyla elde edilen yeni malzemedir. Bir araya gelmeleri ile oluşan kompozit malzeme her ikisinden farklı özelliklere kavuşur. Polimer matrisli kompozitler mühendislik alanında da kullanılan malzemelerden olmuştur ve kullanılmaya da devam etmektedir. Biyokompozitler, biyobozunur polimer matris ve biyobozunur takviye malzemelerinden oluşan yeni bir malzeme grubudur. Biyokompozitler doku mühendisliği ve kemik tedavilerinde yaygın kullanılan malzemelerdir [9].

Bu çalışmada altı ana başlık yer almaktadır. Çalışmanın birinci bölümünde yapılacak tez ile ilgili ön bir bilgi verilerek konu hakkında kısa bir özetleme yapılmıştır. İkinci bölümünde literatür taraması yapılarak, bu alanda daha önce yapılmış olan çalışmalar incelenmiştir.

Üçüncü bölümde çalışmada kullanılan matris ve takviye malzemeleri hakkında bilgi verilmiştir. Dördüncü bölümde ise malzeme, materyal ve metot, deneysel çalışmalar

ile hazırlık süreci ile ilgili bilgi verilmiştir. Ayrıca yapılacak olan analiz ve testler ile ilgili ön bilgilendirme yapılmıştır.

Beşinde bölümde ise yapılan deneysel çalışmalar, testler ve analizlerin sonuçları değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürde yer alan benzer çalışmalarla kıyaslanarak açıklanmıştır. Son olarak altıncı bölümde ise çalışma neticesinde varılan sonuçlar üzerine bilgi verilmiştir.

BÖLÜM 2

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Malzeme biliminde yapılan araştırmalarda insan vücudundaki dokuların yaşamsal faaliyetlerini gerçekleştirmelerine ya da bu faaliyetlerin gerçekleştirilmesinde yardımcı olmalarına dayanan yapısal çözümler gün geçtikçe artmaktadır. Bu çözümlerde de en çok faydalanılan malzeme grubu biyolojik kaynaklı olan malzemelerdir. Biyomalzemeler biyolojik sistemlerle ara yüzey oluşturabilme kabiliyetine sahip olmalıdır. Bu malzemeler dokuların ve organların yerine geçerek vücut fonksiyonlarının iyileşmesine, büyümesine ve onarılmasına yardımcı olurlar [7]. Bunun temelinde insan yapısı ile kullanılan malzemenin uyumluluk göstermesi yatmaktadır. Bu tür malzemeler doğal olabildiği gibi yapay yolla da elde edilebilir. Her malzemede olduğu gibi bu tip malzemelerde de biyoyumlu ve antibakteriyel olması, kanserojen olmaması, uygun mekanik dayanıklılık, yorulma ömrü, uygun ağırlık ve yoğunluğa sahip olması, ucuzluk, tekrar kullanılabilirlik, birden fazla üretim tekniğine ve işlemeye uygun olması aranılan özellikler içinde yer almaktadır.

Biyobozunur polimerler, biyobozunurluk, sera gazı emisyonları ve temel malzemenin yenilenebilirliği gibi çevresel faydalar sundukları için çok dikkat çekmiştir [10]. Mısır bazlı bir polimer olan poli (laktik) asit (PLA), en umut verici biyobozunur polimerdir ve piyasada geleneksel sentetik polimerlere alternatif olarak piyasaya sürülmüştür [11, 12]. PLA bazlı otomotiv parçaları diğer petrol bazlı termoplastiklere kıyasla daha az CO₂ yayar [13]. Bunun dışında PLA, yüksek mukavemete, termal plastisiteye ve biyoyumluluğa sahiptir [14]. Bu polimer, çoğu ekipmanda iyi mukavemet ve kolay işlenebilirlik sağlar, ancak pahalı olarak kabul edilir ve kırılgnalık gibi fiziksel özellikler PLA polimer uygulamalarını sınırlar [15]. Bu nedenle PLA'nın mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmenin yanı sıra onu biyoyumlu ve gözenekli hale getirmek doku iskelesi özelliklerini artırmak için önemlidir.

Dave, H. ve diğeri, çalışmalarında 3B biyoyazıcıdan baskı alarak oluşturdukları doku iskelesi yapısının mekanik özelliklerine baskı parametrelerinin etkisini incelemişlerdir. Farklı doluluk oranları (%60, %70 ve %80) ve farklı katman yüksekliklerinde (0,1, 0,2, 0,3) PLA malzemedan baskı aldıkları doku iskelelerinin ASTM D695 standardına uygun olarak basma testi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmanın sonucunda doluluk oranı arttıkça gözenek boyutunun küçüldüğünü ve bununla birlikte basma mukavemetinin arttığını vurgulamışlardır. Çalışmalarında mekanik dayanım açısından en uygun doluluk oranının %80 ve en uygun katman yüksekliğinin 0,2 mm olduğunu vurgulamışlardır [16].

Belaïd, H. ve arkadaşları ise kemik dokusu mühendisliği uygulamaları için iyi mekanik özelliklere sahip, biyobozunur ve biyoyumlu bir sentetik polimer geliştirmeyi amaçladıkları çalışmalarında 3 boyutlu biyobasım yöntemiyle PLA matrisli grafen oksit (GO) takviyeli kompozit numuneler üretmişlerdir. Üretilen doku iskelelerinin karakterizasyonu yapılarak mekanik özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, bu yeni 3B baskılı nanokompozit yapının kemik doku uygulamalarında kullanımına izin verebilecek yeterli mekanik özelliklere ve sito-uyumluluğa sahip umut verici bir yapı iskelesi olduğu belirtilmiştir [17].

Sharif, A. ve arkadaşları temel olarak, takviye malzemeleri açısından PLA'dan farklı türdeki nanokompozitleri değerlendirmişlerdir. Elde edilen kompozit yapılar, takviyelerin kalite ve dağılım faktörleri ile farklı işleme yöntemleri için ilişkileri değerlendirilmiştir [18].

Patel, D. K. ve arkadaşları elektro-eğirme tekniği kullandıkları çalışmalarında poli(laktik asit) (PLA)/selüloz nanokristal (CNC) kompozit yapı iskeleleri üretmişlerdir. İskeleler, Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınım modeli (XRD), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak karakterize edilmiş ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Saf polimere kıyasla CNC takviyeli kompozit yapı iskelelerinde mekanik özelliklerde önemli bir artış görülmüştür. Üretilen iskelelerin in vivo ve in vitro deneyleri yapılmıştır. Çalışmanın sonucunda iskelenin, mükemmel biyoyumluluk ve üstün osteoindüktiviteye sahip olduğunu vurgulamışlardır [19].

Sentetik hidroksiapatit nanopartiküllerin kullanımının (HA), implantasyon sahasının asidik ortamının tamponlanması üzerinde olumlu bir etki gösterdiği ve nanokompozitin osteo iletkenliğini azalttığı literatürde belirtilmiştir [20]. HA içeriğinin artırılması ise, nanokompozitlerin kristalliğinin artmasına neden olabilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda yeni geliştirilen bazı nanokompozitlerin, trabeküler kemiğin özelliklerini andırdığı ve bu durumun da onu kemik onarımı uygulamaları için uygun bir aday yaptığını vurgulamışlardır [21].

Kemik doku mühendisliğinde birçok çalışma gerçekleştirilmektedir. Oluşturulmak istenen polimerik doku iskelelerin çeşitli belirgin özellikler taşıması gerekmektedir. Biyouyumlu, toksik olmama, kontrol edilebilir bozunma süreci, gözenekli yapı gibi özellikleri ile birlikte osteokondüktif, osteoindüktif ve osteojenik yapıda olmaları gerekmektedir [22].

Nazhat ve arkadaşları kemiğin onarımı ve güçlendirilmesine yönelik bazı yeni, tamamen biyoaktif kompozit sistemlerin termo-mekanik analizini yapmışlardır. Kompozitler hidroksiapatit (HA) partikül takviyeli biyolojik olarak bozunabilir, yarı kristal, tek yönlü polilaktik asit (PLA) homopolimer liflerinden oluşan ikinci bir takviye fazından oluşturulmuş kompozitler üzerine çalışmışlardır [23]. Sonuç olarak, mineralizasyon sürecini etkileyebilecek peptitler kullanılarak liyofilizasyon yöntemi ile kemik yapısına benzer iki farklı konsantrasyonda kompozit doku iskeleleri elde edilmiştir. Peptit immobilizasyonu, mineralizasyon ve hücre tutunmasına etki etmiştir ama her zaman pozitif sonuç alınamamıştır. İleriki çalışmalarda, polimerlerin yüzeyinde peptit dağılımlarını gözlemleyebilmek için işaretli peptit dizileri kullanılabilir. Ayrıca immobilize olan peptitlerin konsantrasyonunun optimizasyonu için HPLC analizi yapılabilir. Ek olarak, kalsiyum birikimini gözlemek için von Kossa boyaması uygulanabilir.

Tanodekaew ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, PLA/HA kompozit malzemeleri kullanılarak gözenekli yapıya sahip kemik doku numuneleri elde etmeye çalışmışlardır. Biyoaktivite deneyleri yapılarak yapı iskelesinin morfolojisi SEM analizleri ile incelemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda HA ve gözenek boyutunun artmasıyla osteokondüktifliğin olumlu yönde etkilendiğini ortaya koymuşlardır [24].

Gülçin ve Evlen ise çalışmalarında; PLA matrisli HA ve 3 farklı oranda TiO₂ (%0,5, %1 ve %1,5) takviye ederek infiltrasyon yöntemiyle kompozit doku iskelesi üretmişlerdir. Üretilen malzemelerin mekanik özellikleri değerlendirildiğinde takviye oranının artmasıyla malzemenin mekanik özelliklerinin arttığı sonucuna varılmıştır [25]. Bu çalışmanın sonuçları göz önüne alınarak, gerçekleştirilen tez çalışmasında PLA matrisli HA ve %1TiO₂, %2TiO₂ ve %3TiO₂ takviyeli, ayrıca farklı bir malzeme olan %1ZrO₂, %2ZrO₂ ve %3ZrO₂ takviyeli kompozitler hazırlanmıştır. Hazırlanan kompozitlere basma testi, termal ve morfolojik analizler yapılmıştır. Tüm analiz ve test sonuçları literatürle kıyaslanarak açıklanmıştır.

BÖLÜM 3

KOMPOZİT MALZEMELER

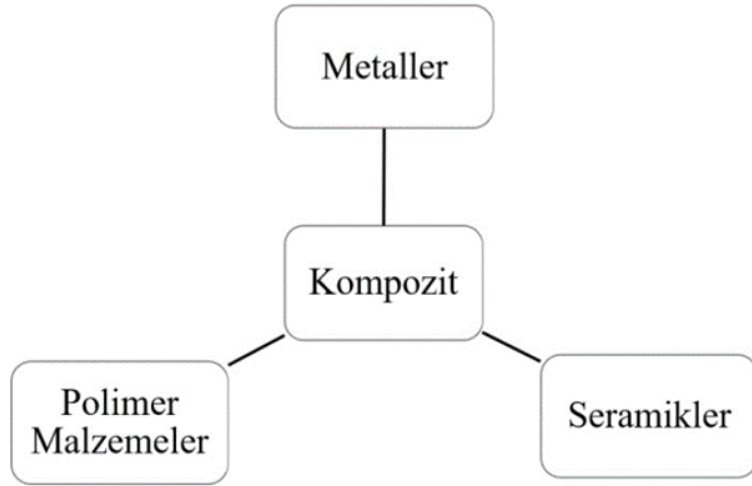
Kompozit malzemeler, yaşam alanlarımızın her yerinde insanlara modern ve çağdaş çözümler sunmaktadır. Geniş kullanım alanlarıyla birçok farklı sektörlerde karşımıza çıkmaktadır. Kompozit malzeme, farklı özelliklere sahip iki veya daha fazla bileşenli malzemenin çok fazlı kombinasyon malzemesidir ve birleştirme işlemleriyle farklı formlar oluşturmakla kalmaz, aynı zamanda yeni karakteri de gösterir. [26]. Kompozit malzeme bir tür karmaşık çok bileşenli çok fazlı sistem ve doğru bir şekilde tanımlanması zordur.

Kompozit malzemeler genelde düşük dayanıma sahip matris ana fazı ile bu faz içinde dağılmış takviye fazından meydana gelmektedir. Takviye ve matris fazları atomsal boyutta birleşmez, birbirleri içinde çözünmeyerek inert davranırlar. İlk uygulamalardan bu yana, hem takviye malzemelerinde, hem de matris malzemelerde birçok yeniliklere gidilmiş, yeni kombinasyonlar uygulanarak, çok daha yüksek performans değerlerine sahip yeni kompozit malzemeler yapılmış bulunmaktadır [27, 28]. Kısaca kompozit malzemeler, çok hızlı bir gelişme göstermiş ve bu gelişmeyi hızla sürdürmeye devam eden bir malzeme niteliğine sahip olup, çağdaş bir malzeme olma niteliğini de aşmış ve geleceğin malzemesi niteliğine ulaşmış bulunmaktadır.

Kompozit malzemelerin geçmişi sanılanın aksine 2. Dünya Savasına veya birkaç yüzyıl gerisine dayanmamaktadır [29]. Kompozit malzemeler binyıllardan beri kullanılmakta ve ilk örnekleri antik çağlara kadar uzanmaktadır. Antik çağlardan beri insanlar kırılğan malzemelerin içerisine hayvansal veya bitkisel kaynaklı lifler ekleyerek bu kırılğan malzemeleri güçlendirmeye çalışmışlardır. Bunun bilinen en yaygın ve eski örneği kerpiçtir. Çamurun içine karıştırılan saman ve saplar bu malzemeye dayanım vermiş ve insanoğluna sağlam barınak yapma imkânı tanımıştır. 60'lardan sonra kompozit malzemeler üzerine yapılan düzenli araştırmalar

ve alanı geliştirme çabaları, daha dayanıklı ve sağlam ama aynı zamanda daha hafif malzemelere ihtiyaç duyan başta havacılık, otomotiv, denizcilik, enerji ve inşaat sektörleri olmak üzere spor malzemeleri ve ev eşyaları gibi alanları kompozit malzemelerle tanıştırmıştır [30]. Zaman içinde üretim teknolojilerindeki gelişmeler, ucuzlayan hammadde maliyetleri ve kompozit malzemeler hakkında artan teknik bilgiler, kompozit malzemelerin kullanımını daha da yaygınlaştırmıştır.

Malzemeler genel anlamda polimer, metal ve seramik olarak üç ana temelde gruplandırılırlar. Bu farklı malzemelerin mekanik ve fiziksel özelliklerinden kaynaklanan farklı üstünlükleri bulunmaktadır. Polimerler, metal ya da seramik malzemelerin tamamının ya da birkaçının üstün özelliklerinin aynı anda tek bir malzemede toplanması amacıyla yapılan birleştirme çalışmaları sonucu ortaya çıkmaktadır. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Kompozit malzemeler sınıflandırılması [31].

3.1. MATRİS MALZEMESİNE GÖRE KOMPOZİT TÜRLERİ

3.1.1. Metal Matrisli Kompozitler

Günümüzde, endüstrideki birçok mühendislik uygulamalarında daha düşük yoğunluklu ve yüksek dayanımlı malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Kompozit malzemelerin içinde metal matrisli kompozit (MMK) malzemeler, yüksek sertlik,

yüksek elastiklik modülü, yüksek aşınma ve kırılma direnci, düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek mukavemeti gibi pek çok özelliklere sahip olduğundan dikkat çeken malzeme gruplandırılmaktadır [32]. Matris malzemesi olarak düşük yoğunluk ve ergime sıcaklıkları nedeniyle alüminyum ve alaşımları ilk sırayı almaktadır. Alüminyum ve alaşımları dışında en çok titanyum ve magnezyum alaşımları, elektronik sistemlerde bakır alaşımları kullanılmaktadır. Farklı sektörlerdeki gelişmeler, özellikle gelişmiş motorlar ile havacılık ve uzay araçları üretimi için yüksek sıcaklık malzemelerine olan gereksinim, metal matrisli kompozit malzemelere olan ilginin artmasında başlangıç noktası oluşturmuştur [33,34].

3.1.2. Seramik Matrisli Kompozitler

Seramik malzemeler hafif oldukları ve yüksek sıcaklığa dayanıklı olduklarından seramik matrisli kompozitler(SMK) geliştirilmiştir. Genellikle yüksek sıcaklıkta çalışması gereken malzemeler için kullanılır. Buna karşılık çok yüksek elastiklik modülüne ve çok yüksek sıcaklık çalışmalarına sahiptir [27]. Seramik malzemeler düşük kopma uzaması gösterirler, termal şoklara dayanıksızdır ve düşük tokluğa sahiptir, kırılma tokluğunun artırılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin biri ikinci bir fazın seramik matris içerisinde homojen olarak dağıtılarak oluşturulması esasına dayanmaktadır. Bu sebeple genellikle liflerle takviye edilirler. Seramik matrisli kompozitler, savunma sanayi ve havacılık uygulamaları gibi büyük pazar paylarına sahip alanlarda kullanılmalarını oluşturmaktadır. Bu yapılar otomotiv, haberleşme, uzay havacılık ve savunma sanayi, tıp, kimya ve daha birçok alanda kullanım alanı bulan geniş malzeme grubunu oluşturmaktadır. SMK'ların diğer bir kullanım alanları da kesici takımlar, diş protezleri ve ayrıca nükleer, enerji, askeri ve inşaat endüstrileri için yapısal malzemeler gibi çok çeşitli uygulamalar için fayda oluşturmaktadır [35,36].

3.1.3. Polimer Matrisli Kompozitler

Polimer matrisli kompozitler, günümüzde en yaygın kullanım alanı olan malzemelerdendir. Polimer kompozitler, uzun süreli kullanıma uygun, kolay işlenebilen ve şekillendirilebilen korozyona dirençli malzemelerdendir. Üretimi

açısından hammaddelerin ucuz olması, karmaşık ve büyük parçaların bile kolayca üretilebilir olması tercih edilme sebeplerinden biri olmaktadır. Bu gibi avantajlarından dolayı polimer matrisli kompozitler, otomotiv, havacılık ve denizcilik sektörlerinde de geniş kullanım alanına sahiptir [37,37]. Polimer matrisli kompozitler, termoset ve termoplastik matrisli kompozitler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Termoplastik matrisli kompozitler, belli sıcaklıklara ısıtıldıklarında polimerlerdeki karakteristik camsı geçiş sıcaklığına (T_g) bağlı olarak yumuşamaktadır. Termoplastik matrisli kompozitler ısı ile eritilebilir, soğutma ile katılaştırılırlar ve bu özellik tekrar tekrar şekil verebilme kabiliyeti sağlamaktadır. Ancak yüksek sıcaklıklara çıkamadıkları için kullanım alanları kısıtlı kalmaktadır [32].

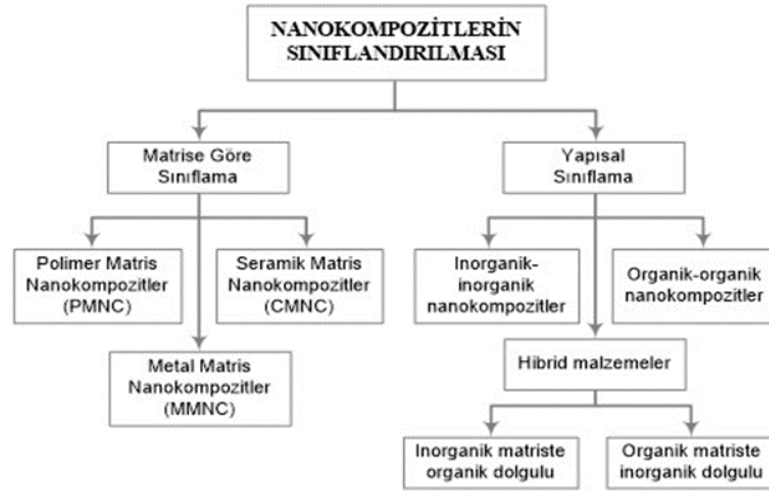
Termoset matrisler sıvı halde bulunurlar ve genelde lif takviyeli kompozit yapımında kullanılmaktadır. İlk olarak jel haline getirilerek karıştırıcı ilavesi ile katılaştırılmaktadır. Diğer taraftan termoset matrisli kompozit üretimleri esnasında çapraz bağlar oluşturdukları için ısı ile yumuşama belirtisi göstermezler, ısıl direnci en yüksek polimerlerdir [27]. Lif takviyeli kompozit yapımında akmaya karşı düşük vizkoziteli olmalarından dolayı en çok tercih edilmektedirler.

3.2. POLİMER NANOKOMPOZİTLER

Nanoteknoloji, moleküler boyutları ve yapısı yenilenmiş büyük yapılar elde etmektedir. Nanokompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir. Bu tür malzemeler moleküler ve makromoleküler ölçekte incelenmemektedirler. Aynı malzemenin makro boyutundaki özellikleri, malzemelerin nanometrik boyuttaki nanometrik özelliklerine göre değişiklik gösterebilmektedir [39,40].

Günümüzde nanokompozit malzemelerin hem sanayide hem de bilimsel çevrede ilginin artmasıyla malzemelerin üretimi ve geliştirilmesi konusunda da çalışmalar artmaktadır.

Nanokompozitler içerdiği fazlar veya malzemeler ile farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Yapılarına göre kompozitler iki farklı gruba ayrılmaktadır. Nanoboyuttaki tozlar, daha gelişmiş özelliklerde yeni bir malzeme olarak nanokompozitleri oluşturmak üzere seramik, metal ya da polimer gibi malzemeler ile desteklenerek gelişmiş olarak matrisine göre gruplara ayrılmaktadır [41,42]. Kullanılan malzemelerin türlerine bağlı olarak nanokompozitler, matrisine ve yapısına bağlı olarak Şekil 3.2’de sınıflandırılmaktadır



Şekil 3.2. Nanokompozitlerin Sınıflandırılması [43].

Nanokompozitlerin malzemelerin özellikleri;

- Mekanik özellikler - dayanım, modülü ve boyutsal stabiliteyi geliştirmektedirler
- Elektriksel iletkenliği
- Gaz, su ve hidrokarbon geçirgenliğini azaltma
- Yangına dayanımı
- Termal Stabilite
- Kimyasal Dayanım
- Yüzey Görünümü
- Optik Keskinlik [44].

Nanokompozit malzemeler polimer matrisli kompozitlerin yanı sıra metal ve seramik matrisli çeşitleri de içermektedir. Fakat içerisinde en yaygın ve en kullanışlı

sayılabilecek olanı polimer matrisli nanokompozitlerdir. Polimerik malzemeler birçok sektörde kullanılmaktadır [45].

Polimerlerin işleme kolaylığı, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları kullanım alanlarının da genişlemesine sebep olmaktadır. Şekil 3.3'te polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları gösterilmektedir. Polimer nanokompozitler savunma sanayi, ilaç sanayi, uçak sanayi, elektronik sanayi, enerji sanayi ve biyo mühendislik alanlarında kullanılmaktadır [46].



Şekil 3.3. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları[44].

Birçok alanda tercih edilen polimer nanokompozitler örneğin, elektronik alanlarda yüksek ısı iletkenliğine sahip olması gerekmektedir. Bu sebeple tercih edilmekte ve polimerler üzerine çalışılmaktadır [47]. Yapılan birçok araştırma sonucunda, çok düşük dolgu maddesi içerikli malzemelerde diğer kullanılan malzemelere kıyasla daha hafif ve daha mukavemetli olmasından dolayı otomatik sektöründe tercih konusu olmuştur. Polimerler yalıtkan malzemeler olmasına karşılık, içerisine iletken matris malzemesi eklenerek polimer nanokompozitler iletken hale getirilmiştir. Ayrıca pil yapımı, elektronik alet yapımı, korozyon önleme ve biyokimyasal analizler ile kullanım alanını genişletilmektedir [48]. Öte yandan son yıllarda ülkemizde de yaygın olarak sağlık sektörüne de girmiş bulunmaktadır. DNA, RNA gibi biyo moleküllerin

ayrılması ve saflaştırılması, eklem, kas ve kemik yaralanmalarında tedavi amacıyla kullanımı konusunda araştırmalar geliştirilmektedir [44].

3.2.1. Biyobozunur Polimer Nanokompozitler ve Kullanım Alanları

Biyobozunur polimerler ekstra bir temizleme gerektirmeden kendiğilinden bozularak uygulanabilirliğe olanak tanımaktadır [49]. Biyobozunur, yani doğada bozunan plastikler; nişasta, selüloz, protein gibi doğal polimerlerden üretilmektedir. Biyobozunur polimerler, geleneksel polimerlerin petrol içermesi ve doğada uzun yıllar kaybolmaması gibi dezavantajları sebebiyle son yıllarda ilgi çeken bir konu olmaktadır [50]. Biyobozunur polimerler elde edildikleri kaynağa göre doğal ve sentetik polimerler olarak sınıflandırılır.

Doğal biyobozunur polimerler;

- Alginat,
- Polisakkaritler/nişasta,
- Kitin/kitosan veya proteinler (soya, fibrin, ipek) ve
- Güçlendirici/destekleyici olarak kullanılan doğal fibriller

Olmak üzere sıralanabilir [51].

Sentetik biyobozunur polimerlere ise polilaktik asit (PLA), poliglikolik asit (PGA), polikaprolakton (PCL), poliüretan, poliesteramid gibi örnekler verilebilir. Mekanik fiziksel, termal ve bozunma gibi özellikleri tahmin edilebilir ve her koşuldaki tepkileri tahmin edilebilen malzemelerdir [52].

Biyobozunur polimerler diğer polimerlere göre daha avantajlı olmasından dolayı oldukça yaygın kullanım alanları vardır. Örneğin; doğal polimer olan kolajen, glikozaminoglikan, kitin gibi polimerler kırık onarımı, kemik onarımı ve sıkılaştırma gibi olanlarda kullanılmaktadır [23].

3.3. DOKU İSKELESİ ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Doku mühendisliği alanında doku iskelesi çalışmaları önemli bir basamaktır. Çünkü doku iskelesinden beklenen özellikler gözenekli yapısı mukavemetli oluşu gibi birçok önemli faktör beklenmektedir. Yapay doku iskelesi üretiminde kullanılan yöntemler şu şekildedir;

- Fiber Bağlama
- Çözücü Dökümü Parçacık Uzaklaştırma
- Membran Laminasyonu
- Eriyik Harmanlama
- Dondurarak Kurutma
- Gaz Köpüklendirme
- Elektroeğirme

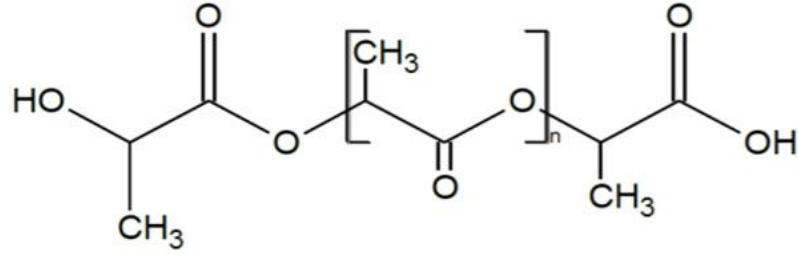
Gibi birçok yöntem vardır [53].

3.4. KULLANILAN MATRİS VE TAKVİYE MALZEMELER

Çalışmanın bu bölümünde, kompozit hazırlama aşamasında kullanılan malzemeler hakkında genel bilgi verilecektir. Polimer matris malzemesi olarak polilaktik asit (PLA) kullanılmıştır. Takviye elemanları da nanokompozitler olarak Hidroksiapatit (HA), Titanyum dioksit (TiO_2) ve Zirkonyum dioksit (ZrO_2) kullanılmıştır.

3.4.1. Polilaktik Asit

Poli(laktik asit) (PLA) tekrarlayan birimleri laktik asitten oluşan bir biyobozunur polimerdir. Şekil 3.4'te PLA'nın yapısı ve tekrarlayan birimleri gösterilmiştir. Mısır, şeker pancarı, buğday ve nişasta gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyoyoumlu ve biyobozunur bir polimerdir[53]. PLA yarı kristalin ya da amorf yapıda olan, rijit termoplastik polimerlerdir. PLA polimeri hem polietilenteraftalat(PET) hem de polipropilen (PP) özelliği sergileyerek benzersiz bir özellik sunmaktadır [54].

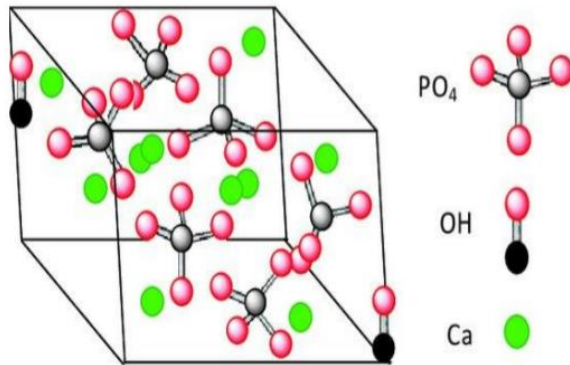


Şekil 3.4. PLA'nın yapısı [55].

Mükemmel şeffaflığa sahip olan PLA bu özelliğinden dolayı da amorf bir yapıya sahiptir [56]. Kullanım alanı da son yıllarda oldukça genişlemektedir. Medikal uygulamalarda kullanılan biyo polimerlerdir ve bu sebeple dokuya uyumlu olmalıdırlar. Yapılan çeşitli uygulamalarda PLA'nın medikal alanda, cerrahide yara iyileşmesi için gereken desteği sağlamak amacıyla cerrahi ipliklerde kullanılmaktadır [57].

3.4.2. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit biyomedikal alanda en çok kullanılan, bir kalsiyum fosfat bileşiği $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ şeklinde gösterilir. Bunlar kemik ve dişin inorganik kısmında bulunan elementlerdir [58]. HA yüksek biyoyumluluğu, yavaş bozunması, kemik mineraline benzerlik göstermesinden dolayı vücut içindeki bozunma hızından dolayı tercih edilmektedir. Şekil 3.5'de Hidroksiapatitin kristal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Hidroksiapatit kristal yapısı [59].

Hidroksiapatit yüksek biyoaktiviteye ve biyoçözünürlüğe sahiptir. Hidroksiapatit çeşitli uygulamalarda tıp alanında oldukça kullanılan bir malzemedir. Örneğin kemikte meydana gelen deformasyonlar sonrasında dolgu malzemesi olarak, dişçilikte diş implant ve kaplamalarında kullanılmaktadır [60,61].

3.4.3. Zirkonyum Dioksit

Zirkonyum dioksit (ZrO_2), yüksek sıcaklık dayanımı, korozyon direnci, aşınma direnci ve düşük termal genişleme katsayısına sahip inorganik metalik olmayan bir malzemedir.

Nanokompozitlerdeki zirkonyum dioksitin avantajları yüksek mukavemet, yüksek sıcaklık, yüksek oksijen iyonu iletkenliği ve korozyon direnci olarak sıralanabilir [62,63].

3.4.4. Titanyum Dioksit

Titanyum dioksit çevreye zararı olmaması, biyoyumlu olmasından dolayı uygulamalarda oldukça tercih edilmektedir. Günlük yaşamda da birçok farklı alanda kullanılmasıyla karşımıza çıkmaktadır. Sağladığı özellikler ile beraber merak edilen konular içerisinde yer alıyor. Mekanik ve fiziksel avantajlı özellikleri ile polimer kompozitlerin kullanım alanlarında da yaygınlaşmıştır. Ayrıca biyobozunur polimer matrisler için, kompozit yüzeylere yapışma özelliğinin artmasıyla dolgu maddesi olarak geliştirilmektedir [64].

BÖLÜM 4

MATERYAL METOT

4.1. KOMPOZİT HAZIRLANMASI

Çalışmanın bu bölümünde temin edilen matris ve takviye malzemelerden kompozit hazırlama aşamasında ve kullanılan malzeme oranlarından bilgi verilecektir.

Kullanılan nano malzemeler PLA, HA, TiO₂ ve ZrO₂ Nanografi Nano Teknoloji AŞ.'den satın alınmıştır. Temin edilen malzemelere ait bazı özellikler Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Matris ve takviye malzemelerin özellikleri.

	Safılık (%)	Nanoboyut (nm)
PLA	%99	150 mesh
HA	%99.9	60nm
TiO ₂	%99.9	17nm
ZrO ₂	%99.9	17nm

Matris ve takviye fazları Çizelge 4.2'de verilmiş oranlarda kullanılmıştır. İlk olarak saf PLA malzemesi için çözücü olarak Balmumcu Kimya San. Ve Tic. Ltd. Şti. 'den satın alınan metilen klorür (Diklorometan) malzemesi kullanılmıştır. Tüm malzemeler için karışımın çözücüsü diklorometan (DCM) olarak tercih edilmiştir.

Çalışmanın içerisinde farklı oranlarda matris malzemeler ve farklı takviye oranları kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. Matris ve takviye faz oranları.

	PLA	HA	TiO₂	ZrO₂
PLA	100%	-	-	-
PLA+% 10HA	90%	10%	-	-
PLA+% 10HA+% 1TiO ₂	89%	10%	1%	-
PLA+% 10HA+% 2TiO ₂	88%	10%	2%	-
PLA+% 10HA+% 3TiO ₂	87%	10%	3%	-
PLA+% 10HA+% 1ZrO ₂	89%	10%	-	1%
PLA+% 10HA+% 2ZrO ₂	88%	10%	-	2%
PLA+% 10HA+% 3ZrO ₂	87%	10%	-	3%

Kompozitler için karıştırma oranları sırasıyla eklenerek hazırlanmıştır. Karışım hazırlanırken tüm parametreler için DCM oranı sabit olarak kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan matris ve takviye malzemelerinin oranları literatürde yapılan çalışmalardan yola çıkarak deneme yolu ile optimum oranlar belirlenmiştir [65]. Çizelge 4.3’de hazırlanan çözelti karışımının miktarları görülmektedir.

Çizelge 4.3. Hazırlanan karışımın miktarları.

	DCM (g)	PLA (g)	HA (g)	TiO₂ (g)	ZrO₂ (g)	NaCl (g)
PLA	40	15	-	-	-	50
PLA+% 10HA	40	13,5	1,5	-	-	50
PLA+% 10HA+% 1TiO ₂	40	13,35	1,5	0,15	-	50
PLA+% 10HA+% 2TiO ₂	40	13,2	1,5	0,3	-	50
PLA+% 10HA+% 3TiO ₂	40	13,05	1,5	0,45	-	50
PLA+% 10HA+% 1ZrO ₂	40	13,35	1,5	-	0,15	50
PLA+% 10HA+% 2ZrO ₂	40	13,2	1,5	-	0,3	50
PLA+% 10HA+% 3ZrO ₂	40	13,05	1,5	-	0,45	50

Çizelge 4.2 ’de belirtilen miktarlarda oda sıcaklığında çözelti hazırlanmıştır. Belirtilen miktarda diklorometan içerisine Saf PLA çözeltisi hazırlamak için Nanografi Nano Teknoloji AŞ.’den satın alınan toz PLA hassas terazide tartılarak eklenmiştir. Manyetik karıştırıcıda yaklaşık 90 dk 200dev/dk karıştırılmıştır (Şekil 4.1).

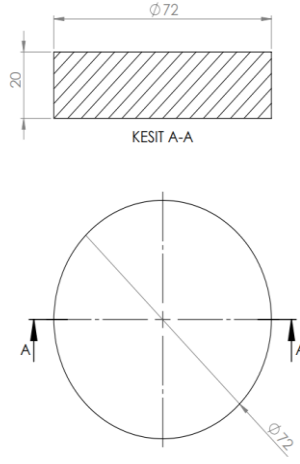


Şekil 4.1. Çözeltinin manyetik karıştırıcıda karışımı.

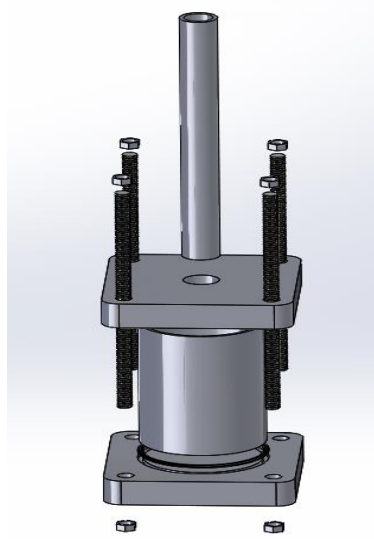
PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂, PLA/HA/%3TiO₂, PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂ ve PLA/HA/%3ZrO₂ parametrelerinin her biri hazırlanırken DCM içerisine PLA malzemesi çözünür. Daha sonra HA eklenir ve yine yaklaşık 30 dk sürede karışımın birbiri içerisine karışır. Son olarak eklenen TiO₂ veya ZrO₂ ile 30 dk sürede manyetik karıştırıcıda 200dev/dk sürede karışan karışım infiltrasyon işlemi için hazırlanan alt tabakasına 250-600 µm boyutunda tuz eklenmiş olan kalıba dökülmüştür.

4.1.1. Kalıp Tasarımı ve Hazırlığı

İnfiltrasyon işlemi için ilk olarak kalıp tasarımı yaparak çalışmaya başlanmıştır. Kalıp tasarımı SolidWorks programında modellenmiştir. Kalıbın tasarımına göre malzeme tedarik edilmiştir. Kalıp ölçüleri Şekil 4.2’de olduğu gibi dış çapı 50mm olan alüminyum boru kullanılmıştır. Ölçülere göre kalıp alt üst plakası tasarlanmıştır. Tedarik edilen malzemeler otomatik testerede kesilmiş, dik işleme merkezine bağlanıp teknik resme göre işlenmiştir. CNC tezgâhında işlenen kalıp alt ve üst plakalar dört köşesine gerekli dış açma işleminden sonra elektrik ark kaynağı kullanılarak basınç için gerekli boru kaynakla birleştirilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.2. Tasarlanan kalıp ölçüleri.



Şekil 4.3. Solidworks programında tasarlanan kalıbın katı model görüntüsü.

4.2. İNFİLTASYON YÖNTEMİ İLE DOKU İSKELESİNİN ÜRETİLMESİ

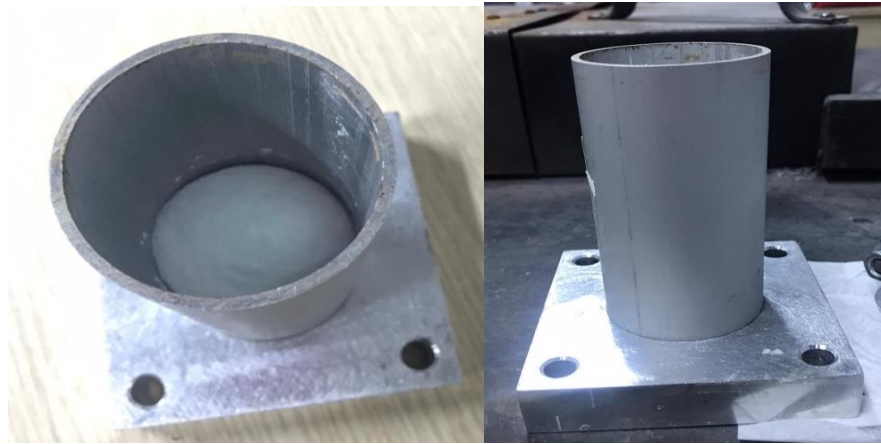
Bu çalışmada çözücü döküm parçacık uzaklaştırma yöntemi ile doku iskelesi üretimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Çözücü döküm yöntemi gözenekli doku iskelesi üretimi amacıyla kullanılmaktadır. Kullanılan bu teknik ile %93'e varan son derece gözenekli iskeleler elde edilmektedir. Bu yöntemde; organik çözücüde çözünen polimer, şeker, inorganik tuz gibi porojen granüllerle karıştırılır kalıba dökülerek üretim yapılır[53].

Bu çalışmada porojen madde olarak tuz (NaCl) kullanılmıştır. Tanecik boyutlarının eşit şekilde olabilmesi için öncelikle öğütme işlemi yapılmış ardından Şekil 4.4'de titreşimli elek ile 288-500 µm boyutunda tuz elenmiştir. Eleme işlemi Loyka Esm – 200 marka dairesel sallamalı elek ile yapılmıştır. 160 dev/dk. ile 10-12 dk süreyle yapılmıştır.



Şekil 4.4. Loyka Esm – 200 marka dairesel sallamalı titreşimli elek.

Çizelge 4.2'de belirtilen miktarlar ile nanokompozit çözelti karışımı hazırlanmıştır. Kalıplama yapılırken alt tabaka kısmına ilk olarak belirtilen miktarda tuz eklenmiştir. Daha sonrasında karışımın kalıba dökülmesiyle kalıp infiltrasyon için hazır duruma gelmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Hazırlanan kalıp.

İnfiltrasyon işlemi için kullanılan gazın inert bir gaz olması gerekmektedir. Kalıp içerisindeki kompozit yapı ile de tepkimeye girmemesi için, argon gazı kullanılmıştır ve işlem oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

İnfiltrasyon işleminde 3 dakika süre ile 5 bar basınç uygulanmıştır. Bu işlem her saat başı olacak şekilde 3 saat yani toplamda 3 kere uygulanmıştır. Kalıp 3 saat boyunca maksimum sıcaklığı 36 °C olan fırın içerisinde bırakılmıştır. Ve basınç verme işlemi de fırın içerisindeki kalıba gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6'da kullanılan infiltrasyon bölümü gösterilmektedir.



Şekil 4.6. İnfiltrasyon bölümü.

İnfiltrasyon için hazırlanan kalıplama süresinde dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan birisi de sızdırmazlık konusudur. Şekil 4.7'de kalıbın bağlandığı infiltrasyon ünitesi gösterilmektedir. Kalıbı birleştirme aşamasında cıvata somun bağlantısının ardından sızdırmazlık için sıvı conta ile kalıp etrafı kaplanmıştır. Ayrıca tüm bağlantılarda sıkıca bağlanmış özel bant ile sarılmıştır.



Şekil 4.7. İnfiltrason kalıbı.

4.2.1. Kurutma İşlemi

İnfiltrasyon yapılan kalıplar 10-12 gün sürede etüv içerisinde kurutulmaya bırakılmıştır. DCM kaynama noktası 40 °C olmasından dolayı sıcaklık değeri maksimum 36 °C olarak yapılmıştır. Kurutma süresi suda çözünme işleminden sonrada gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.8’de etüv içerisinde kurutulan numuneler gösterilmektedir.

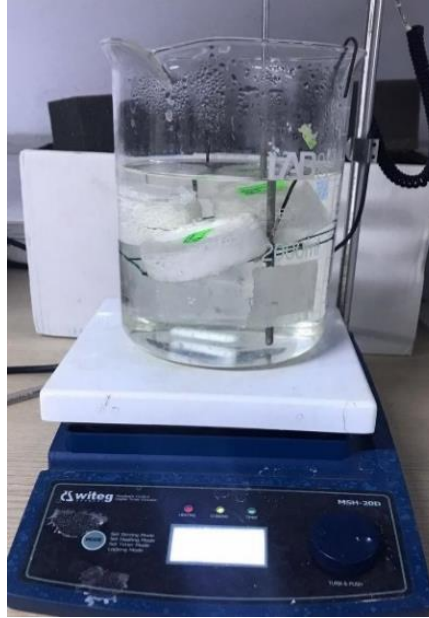


Şekil 4.8. Etüv içerisindeki kurutulan numuneler.

4.2.2. Parçacık Uzaklaştırma

İnfiltrasyon işleminde kullanılan NaCl kristallerini çözdürmek uzaklaştırmak için sıcak su içerisinde 2 gün boyunca manyetik karıştırıcıda bekletilmiştir. 200dev/dk'da manyetik karıştırıcıda 2 gün bekletilerek yapının içerisindeki tuzların uzaklaştırılması sağlanmıştır (şekil 4.9).

Bu işlem sonrasında etüv içerisinde 2 gün süreyle numuneler tekrar kurutulmaya bırakılmıştır.



şekil 4.9. Manyetik karıştırıcıda parçacık uzaklaştırma.

4.3. BİYOAKTİVİTE DENEYİ

4.3.1. Yapay Vücut Sıvısı (SBF-Simulated Body Fluid) Hazırlığı

İçeriği izelge 4.3'de belirtilen yapay vücut sıvısı (SBF) hazırlığı yapılarak çalışmaya başlanmıştır.

İlk olarak Kokubo tarafından bulunan ve geliştirilen literatüre girmiş SBF solüsyonu kullanılmıştır[66]. Numunelerin apatit oluşum kabiliyetleri, insan vücudundaki

plazmanınkilere neredeyse eşit olan iyon konsantrasyonları ile SBF'ye daldırılmasıyla 1, 2, 3 ve 4 hafta bekletilmiş ve incelenmiştir.

SBF solüsyonunun hazırlanması için, kullanılacak bütün materyaller etil alkol ve sonrasında saf su ile temizlenerek sterilize edilmiş ve kurutulmuştur. SBF solüsyonu hazırlama işleminde saf su kullanılmıştır. Sıvının pH değeri 7,4 olarak insan plazmasının değerine uygun olarak ayarlanmıştır.

İlk etapta saf su ile temizlenmiş ve kurutulmuş olan uygun cam behere 650ml saf su koyularak 36,5°C sıcaklığa gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra 1litre SBF için Çizelge 4.3'te miktarları ile verilen kimyasallar sırasıyla eklenmiştir. Eklenen kimyasalların tamamen çözünmesi beklenmiş ve belirtilen sıraya göre ekleme yapılmıştır.

Burada çözeltinin pH değeri en son 1M'lık HCl eklenerek ayarlanmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta pH değerinin 7,4 olarak ayarlanabilmesi için kontrollü bir şekilde ekleme yapılmasıdır. SBF'nin saydam olması ve içerisinde herhangi bir çökeltinin oluşmaması gerekmektedir.

Çizelge 4.4. 1lt SBF için kullanılan kimyasalların sırasıyla miktarları [66].

Sıra	Bileşik	Safılık	Miktar
1	NaCl	min %99.5	8.035 g
2	NaHCO ₃	min %99.5	0.355 g
3	KCl	min %99.5	0.225 g
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	min %99.0	0.231 g
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	min %98.0	0.311 g
6	1.0M-HCl	-	39 ml
7	CaCl ₂	min %95.0	0.292 g
8	Na ₂ SO ₄	min %99.0	0.072 g
9	Tris(Hydroxymethyl)	min %99.0	6.118 g
10	1.0M-HCl	-	0-10 ml

SBF hazır olduktan sonra taze olarak kullanılabilceği gibi, soğutucu içerisinde ağzı kapalı bir kavanozda soğutucu içerisinde sabit bir sıcaklığa getirilerek (5°C) maksimum 1 ay muhafaza edilebilir.

Yapay vücut sıvılarının apatit yapı ile çok fazla doyurulmuş birer solüsyon oldukları göz ardı edilmemelidir. Apatit kemik dokusunun olduğu bölgeler dışında herhangi bir yerde çökeltme yapmaz.

4.3.2. Biyoaktivite Deneyinin Yapılışı

Taze olarak SBF hazırlanarak biyoaktivite testi yapılmıştır. Her numune grubundan farklı parametrelerdeki 3'er adet numune için apatit oluşumu incelenmiştir. PLA, PLA/HA, PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂, PLA/HA/%3TiO₂, PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂, PLA/HA/%3ZrO₂ parametrelerinden her birinden 3'er adet olacak şekilde sırasıyla 1 hafta, 2 hafta, 3 hafta ve 4 hafta olacak şekilde biyoaktivite testine tabii tutulmuştur. Toplamda 96 adet numuneye biyoaktivite testi uygulanmıştır. Biyoaktivite testi için özel olarak yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) plastik kap kullanılmıştır. Kimyasal maddelere olan dayanıklılığı ve gıda temasında sakıncası olmadan güvenle kullanılan bir ambalaj ürünü olmasından dolayı HDPE kap kullanımı tercih edilmiştir. Her bir numune için ayrı kap kullanılmıştır. Bu numuneler 36,5°C sıcaklıkta sabit tutulan SBF içerisinde daldırılmıştır ve bekleme süresi boyunca kapaklar sıkıca kapatılmıştır. SBF solüsyon içerisindeki iyon konsantrasyonunun değişiminden dolayı her iki günde bir taze olarak hazırlanmış SBF ile suyu değiştirilmiş, yenilenmiştir. Böylelikle ortam iyon konsantrasyonunun değişimi olmadan orijinal değerlerine dönmesi sağlanmıştır. SBF her yenilenmesinde numunelerin ıslak ağırlıkları ölçülmüş ve deney süresinde zamana bağlı olarak artışı belirlenmiştir. Sonuç itibarıyla 1, 2, 3 ve 4 hafta sonrasında çıkarılan numuneler saf su ile temizlenerek 36°C sıcaklıkta 1 gün boyunca etüv içerisinde kurutulmuştur. Tüm numunelerin bekletme süreleri dolduğunda ağırlıklarındaki artış ve son olarak tartılan kuru ağırlığı ile tüm ağırlık değişimleri belirlenmiştir.

Şekil 4.10'da SBF hazırlanırken Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Endüstriyel tasarım mühendisliği bölümüne ait Radwag marka As 220.R2 model hassas terazi kullanılmıştır. Hazırlanan SBF sıvısının pH değerleri 1.0 M HCl ekleyerek 2-3 dakika manyetik karıştırıcı içerisinde karıştırılarak kontrol edilmiştir.



Şekil 4.10. SBF hazırlama ve pH metre ile ölçüm.

Biyoaktivite deneyi sonrası oluşan yüzey morfolojileri yapay vücut sıvısına daldırılmadan öncesi ve sonrası SEM ile incelenmiştir.

4.4. SEM/EDS İLE GÖRÜNTÜ ANALİZİ

Tüm numuneler için görüntü analizleri Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsünde, Şekil 4.11' de görülen Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem marka cihaz ile yapılmıştır.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemeleri parçacık boyutları ve temel bileşimi belirlemek ve aynı zamanda nano karakterizasyonu gerçekleştirmek için analitik bir tekniktir. EDS ile birlikte kullanıldığında, her katman arasında farklı kimyasal bileşimleri karşılaştırmak mümkündür.

Biyoyumluluk deneyine tabi tutulmamış ve biyoaktivite deneyine tabii tutulmuş numuneler üzerindeki görüntüleri kıyaslamak amacı ile inceleme yapılmıştır. Biyoaktivite deneyi sonrası numuneler üzerindeki apatit oluşumu görüntülenmek istenmiştir. Analizler 4 hafta biyoaktivite deneyine tabi tutulmuş PLA, PLA/HA, PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂, PLA/HA/%3TiO₂, PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂, PLA/HA/%3ZrO₂ numunelerinde ve biyoyumluluk testine tabi tutulmamış PLA, PLA/HA, PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂, PLA/HA/%3TiO₂, PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂, PLA/HA/%3ZrO₂ numuneleri üzerinde incelemeler yapılmıştır.



Şekil 4.11. SEM görüntüleme analiz cihazı.

4.5. X-IŞINI KIRINIM ANALİZİ (XRD)

Tüm numuneler için X-ışını kırınım (XRD) analizi, Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsünde, Şekil 4.12’de görülen Rigaku Ultima IV -X-Ray Kırınım Spektrometresi marka cihaz ile yapılmıştır. 2θ (10° - 90°) açısız aralıkta, 2° /dk. hız ile çekimler yapılmıştır.



Şekil 4.12. XRD deney cihazı.

4.6. DTA/TG/DSC TERMAL ANALİZİ

Bu çalışmadaki termal analizler, Karabük Üniversitesi Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsünde, Hitachi Sta 7300 marka-model Termo-Gravimetrik Diferansiyel Taramalı Analizör cihazı ile yapılmıştır.

Numuneler azot ortamında 15 °C /dk ısıtma hızında 25-750 °C sıcaklık aralığında analizler yapılmıştır. Termal analizler PLA, PLA/HA, PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂, PLA/HA/%3TiO₂, PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂, PLA/HA/%3ZrO₂ parametrelerine, biyoyumluluk testi yapılmamış numunelere yapılmıştır.

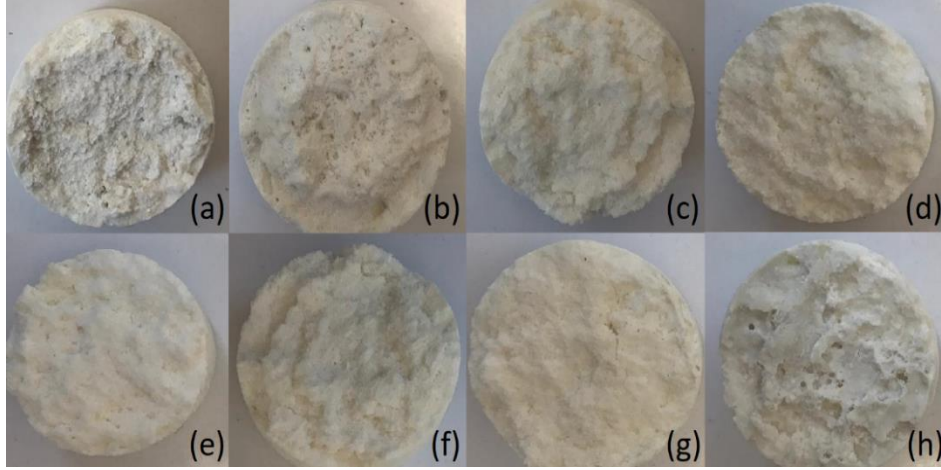
4.7. BASMA DENEYİ İLE MUKAVEMET ANALİZİ

Basma testi, Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Mekanik Test Laboratuvarında Şekil 4.13'te Zwick/Poell Z600 marka basma testi cihazında yapılmıştır. 1,5 mm/dk. kafa hızı ile %50 deformasyonda tüm numuneler için basma mukavemet ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4.13. Zwick/Poell Z600 marka basma testi cihazı.

Basma deneyleri tüm parametrelerdeki numuneler için uygulanmıştır. Basma numuneleri Şekil 4.14'de çapı 50 mm kalınlığı 12 mm olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.14. Basma test numuneleri a)Saf PLA, b)PLA/HA, c)PLA/HA/%1TiO₂, d)PLA/HA/%2TiO₂, e)PLA/HA/%3TiO₂, f)PLA/HA/%1ZrO₂, g)PLA/HA/%2ZrO₂, h)PLA/HA/%3ZrO₂.

Basma deneyi 4 hafta biyoyumluluk testine tabi tutulmuş PLA, PLA/HA, PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂, PLA/HA/%3TiO₂, PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂, PLA/HA/%3ZrO₂ parametrelerine ve biyoyumluluk testi uygulanmamış PLA, PLA/HA, PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂, PLA/HA/%3TiO₂, PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂, PLA/HA/%3ZrO₂ ve her birinden 3 adet olarak toplamda 48 numuneye uygulanmıştır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

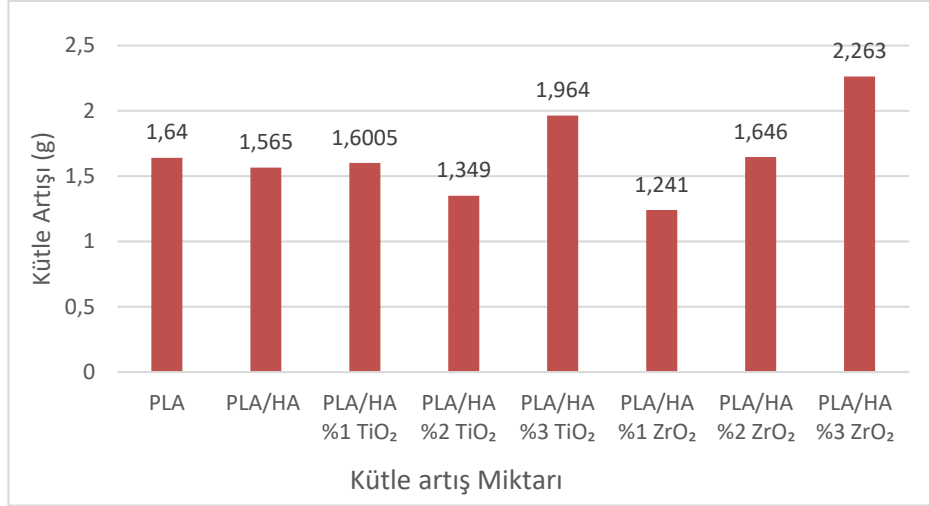
5.1. BİYOAKTİVİTE DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmada tüm parametreler için biyoyumluluk testi yapılmıştır. Saf PLA, PLA/HA, PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂, PLA/HA/%3TiO₂, PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂ ve PLA/HA/%3ZrO₂ parametrelerinin her biri için test başlangıcından önce kuru ağırlık tartımı yapılmıştır. Oluşan kütle değişimleri her iki günde bir olacak şekilde ölçümü yapılmış ve tablo oluşturulmuştur (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Biyoaktivite testi sırasında oluşan ağırlık değişimleri.

	PLA (g)	PLA/HA (g)	PLA/HA %1 TiO ₂ (g)	PLA/HA %2 TiO ₂ (g)	PLA/HA %3 TiO ₂ (g)	PLA/HA %1 ZrO ₂ (g)	PLA/HA %2 ZrO ₂ (g)	PLA/HA %3 ZrO ₂ (g)
Kuru Ağırlıklar	0,663	1,245	1,224	0,78	1,017	0,856	1,145	1,311
1H	1,728	1,715	1,71	1,818	2,311	1,958	2,235	2,963
2H	0,997	1,131	1,7	1,321	1,93	0,769	1,406	1,625
3H	1,069	1,327	1,516	1,022	1,493	1,002	0,835	1,184
4H	2,766	2,087	1,476	1,238	2,123	1,237	2,111	3,282
ORT.	1,64	1,565	1,6005	1,349	1,964	1,241	1,646	2,263

Şekil 5.1’de ağırlık artış grafiği bulunmaktadır. En fazla kütle artış oranının PLA/HA/%3ZrO₂ deney numunesinde olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1. Kütle artış grafiği.

Kompozitlerde biyoaktivite testi esnasında ağırlıkça azalmalar da meydana gelmiştir. SBF içerisinde bekleme süresi arttıkça kütle kaybı daha fazla olmaktadır. Bunun nedeni matris malzemesi olan planın biyobozunur bir malzeme olması ve zamanla vücut sıvısı içerisinde kompozitlerin bozunmaya maruz kalmasıdır.

Yüzeyde ne kadar çok kalsiyum içeriği olursa pH=7.4'te o kadar çok sayıda HPO_4^{-2} iyonu yüzeye tutunacaktır. Apatit oluşumu boyunca pH değeri de kontrol edilmesi gereken en önemli parametrelerden biridir. Apatit kaplama ancak pH istenilen aralıkta olursa gerçekleşmektedir. pH değerinin yükselmesinden sonra apatitin çözünürlüğü düşer[67-69].

5.2. SEM/EDS ANALİZ SONUÇLARI

Şekil 5.2'de PLA ve PLA/HA numunelerine ait biyoaktivite yapılmamış ve 4hafta SBF ye daldırılmış, Şekil 5.3'te PLA/HA/%1-%2-%3TiO₂ parametrelerine ait 4 hafta SBF'de bekletilmiş ve öncesine ait numunelerin SEM analizi görüntüleri yer almaktadır. Şekil 5.4'te ise PLA/HA/%1-%2-%3ZrO₂ parametrelerindeki biyoaktivite yapılmamış ve 4 hafta SBF içerisinde bekletilmiş numunelerin SEM analizi görüntüleri verilmektedir. Kompozit numunelerin yüzeyinden alınan SEM analizi görüntüleri ve Şekil 5.5-6-7-8-9-10-11-12'de yer alan EDS analizleri beraber incelendiğinde biyoaktif vücut sıvısı içerisinde bekleyen numune yüzeyinin apatit

tabakasıyla kaplandığı, yapılan infiltrasyon işlemiyle homojen bir karışımın elde edildiği görülmektedir. Ayrıca kompozitlerin SBF içerisinde bekleme süresinin artmasıyla kalsiyum fosfat çökmesinin meydana geldiği görülmektedir. Kalsiyum fosfat çökmesi sonrası amorf kalsiyum fosfat fazı oluşmaktadır. Oluşan amorf faz üzüm salkımına benzer bir form oluşturur ve daha sonra ise yumru yapı içerisine su dolmaya başlar ve gelişerek iri taneli üzüm salkımlarına dönüşür. Oluşan bu üzüm salkımına benzer yapılar karbonatlı apatit yapısıdır [67]. EDS analizlerinde ise oluşan Ca ve P fazlarının yüzde oranlarının değişimi SBF’de bekleme süresi arttıkça numune yüzeylerindeki apatit tabakanın arttığını göstermektedir. Çizelge 5.2’de EDS analizlerinden elde edilen Ca ve CA/P oranları yer almaktadır.

Ayrıca SEM, EDS analizlerine göre biyoaktif vücut sıvısı içerisinde bekleyen numune yüzeyinin apatit tabakasıyla kaplandığı, yapılan infiltrasyon işlemiyle homojen bir karışımın elde edildiği görülmektedir.

Çizelge 5. 2. Numunelerin biyoaktivite öncesi ve sonrası %Ca ve Ca/P oranları.

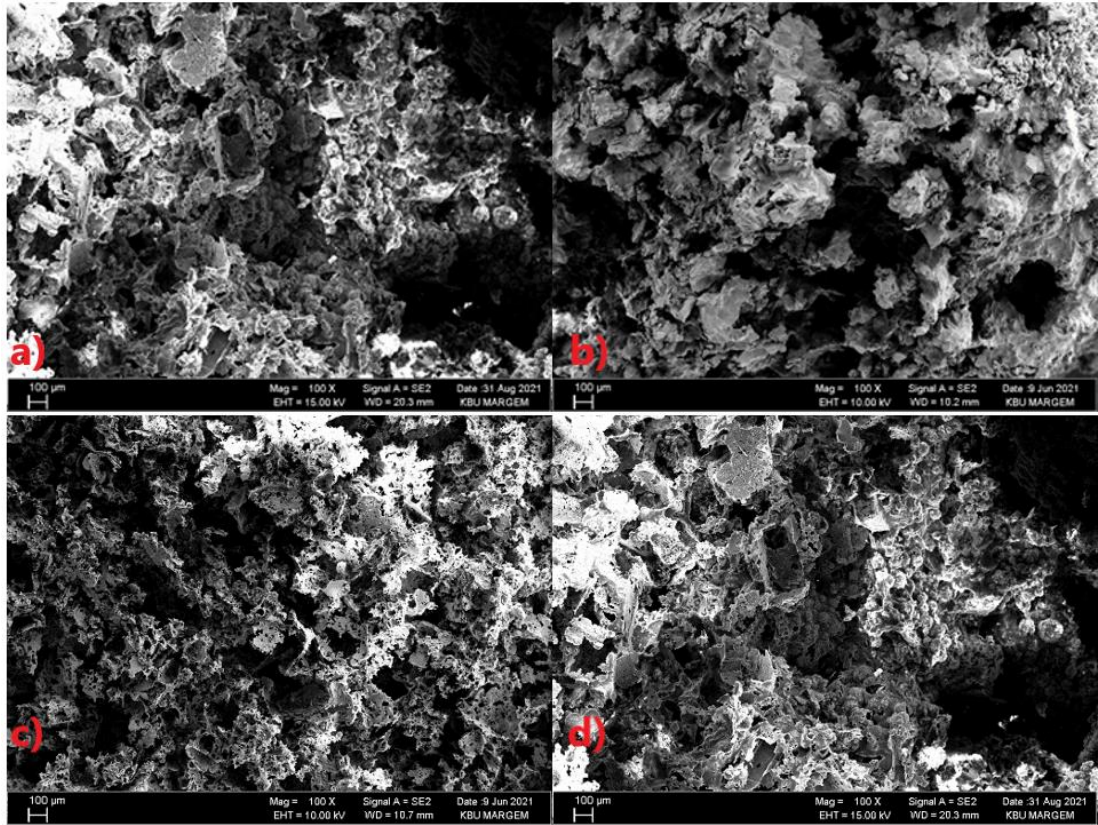
	Ağırlıkça %Ca		Ağırlıkça % Ca/P Ratio	
	Before SBF	After SBF (4 weeks)	Before SBF	After SBF (4 weeks)
PLA	9,96	35,96	1,29	4,1
PLA/HA	24,44	50,91	0,46	2,32
PLA/HA/1%TiO2	0,42	23,72	0,0375	0,96
PLA/HA/2%TiO2	3,46	5,02	0,12	0,255
PLA/HA/3%TiO2	6,86	0,18	0,098	0,0124

Çizelge 5.2’de yer alan matris ve Kompozit numunelere ait biyoaktivite öncesi ve 4 haftalık biyoaktivite sonrası %Ca ve %Ca/P oranları incelendiğinde genel olarak tüm numune gruplarında 4 haftalık biyoaktivite testi sonunda hem %Ca oranlarında hem de %Ca/P oranlarında artış olduğu görülmektedir.

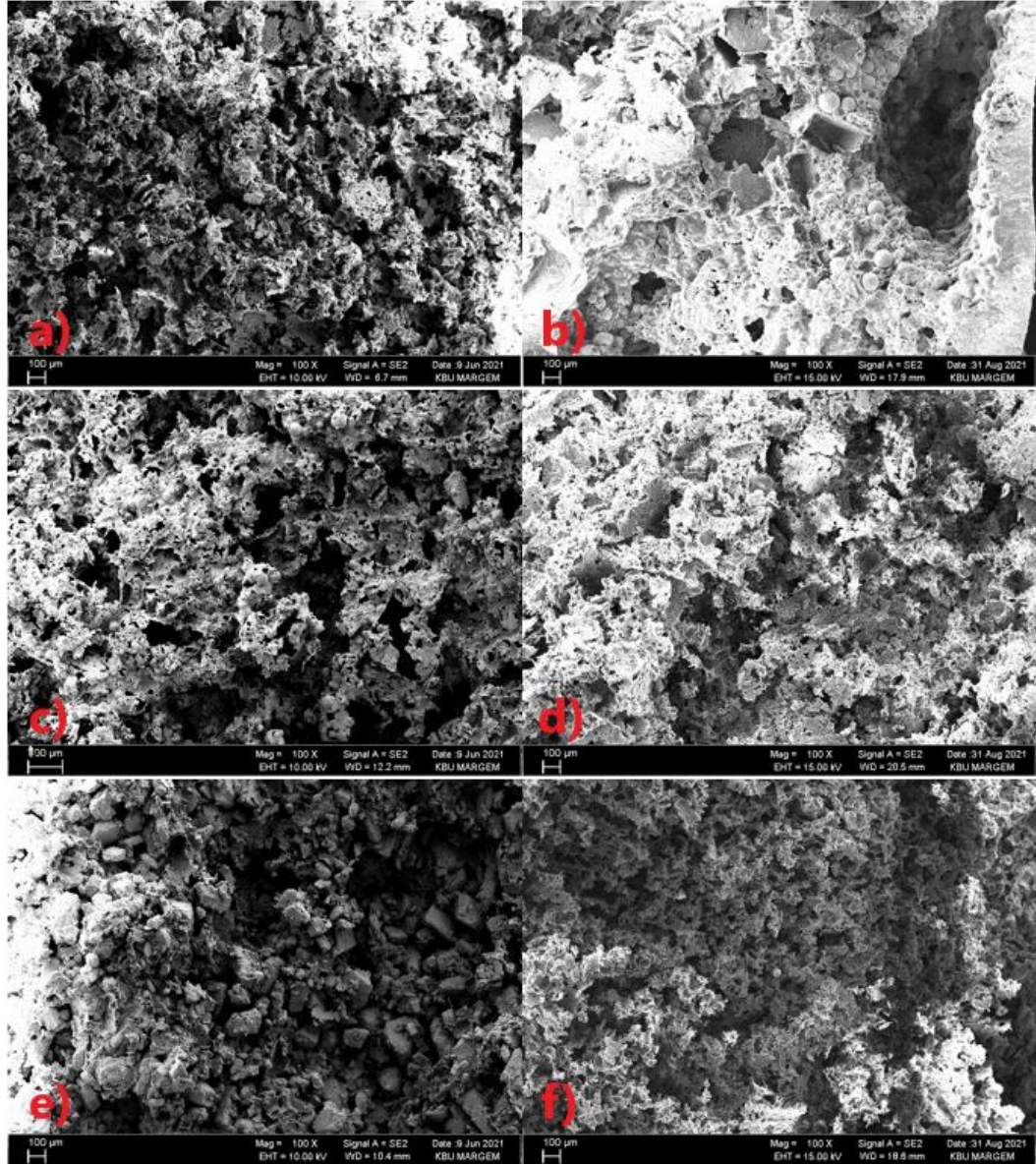
Saf HA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, teorik kompozisyon olarak ağırlıkça %39.68 Ca, %18.45 P içermektedir. Ca/P oranı ise ağırlıkça 2.151 iken mol olarak 1.667 değerindedir. Yoğun hidroksiapatitlerin Ca/P oranları içerisindeki β -TCP/HA oranına göre değişim göstermektedir. Eğer Ca/P oranı 1,67 ise X ışını difraktometresi sonucunda sadece HA

fazı gözlenir. Fakat Ca/P oranının 1,67'den düşük olması durumunda ise hidroksiapatit fazıyla birlikte β -TCP, TTCP, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ ve $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$ gibi fazlar oluşmaktadır. Bu oranın 1.67'den büyük olması durumunda ise HA ile beraber CaO fazının oluşumu gözlenmiştir[7,70].

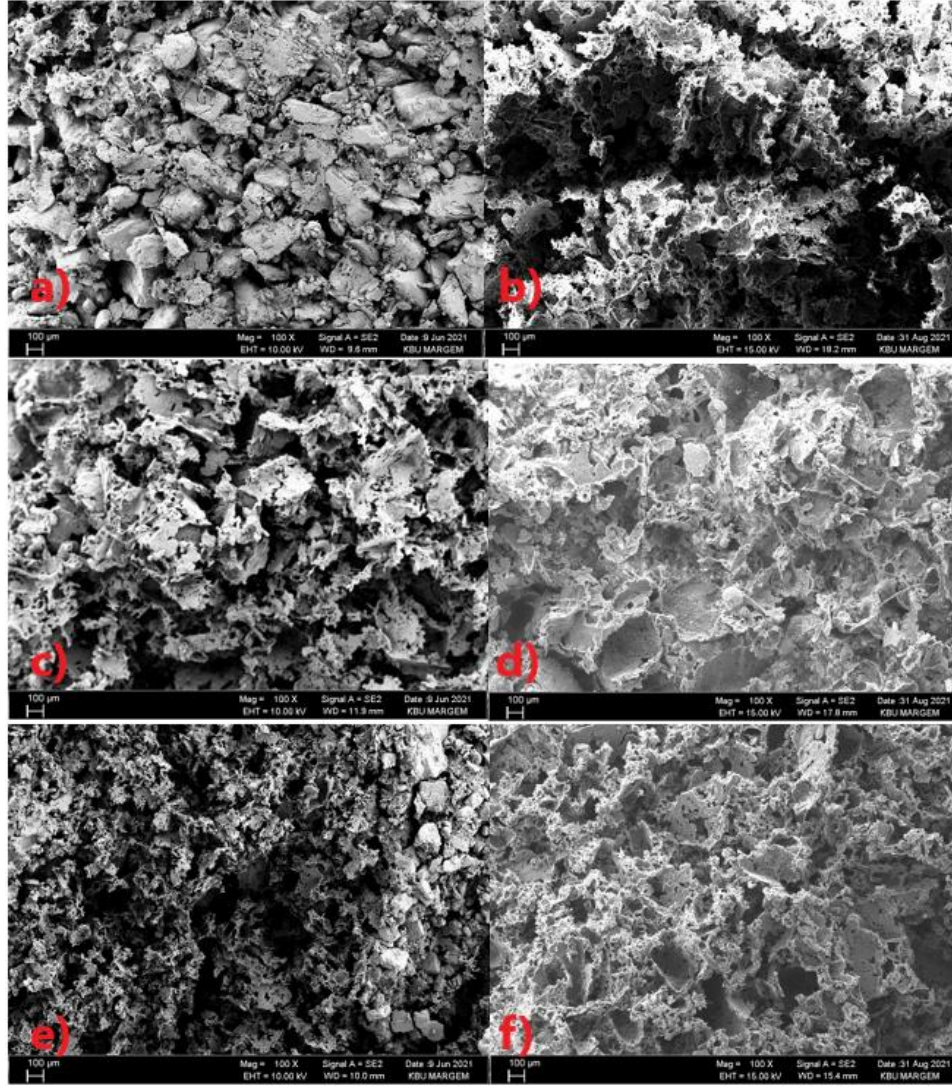
Mao ve arkadaşları PLA ve HA parametrelili doku iskelesi hazırlamış ve bu numunelere ait biyoaktivite özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan bu incelemeler sonucunda, SBF içerisinde bekleme süresinin artmasıyla apatit gözenek boyutlarında küçülmeye sebep olduğu gözlemlenmiştir [71]. Elde edilen bu çalışma sonucunun yapılan çalışmayı desteklediğini göstermektedir.



Şekil 5.2. Saf PLA ve PLA/HA numuneleri ait SEM görüntüleri a) SBF daldırılmamış Saf PLA, b)4 hafta SBF ye daldırılmış Saf PLA, c)SBF daldırılmamış PLA/HA, d) 4 hafta SBF ye daldırılmış PLA/HA.



Şekil 5.3. PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂ ve PLA/HA/%3TiO₂ numuneleri ait SEM görüntüleri a)SBF daldırılmamış PLA/HA/%1TiO₂, b)4 hafta SBF ye daldırılmış PLA/HA/%1TiO₂, c)SBF daldırılmamış PLA/HA/%2TiO₂, d) 4 hafta SBF ye daldırılmış PLA/HA/%2TiO₂, e)SBF daldırılmamış PLA/HA/%3TiO₂, f) 4 hafta SBF ye daldırılmış PLA/HA/%3TiO₂.

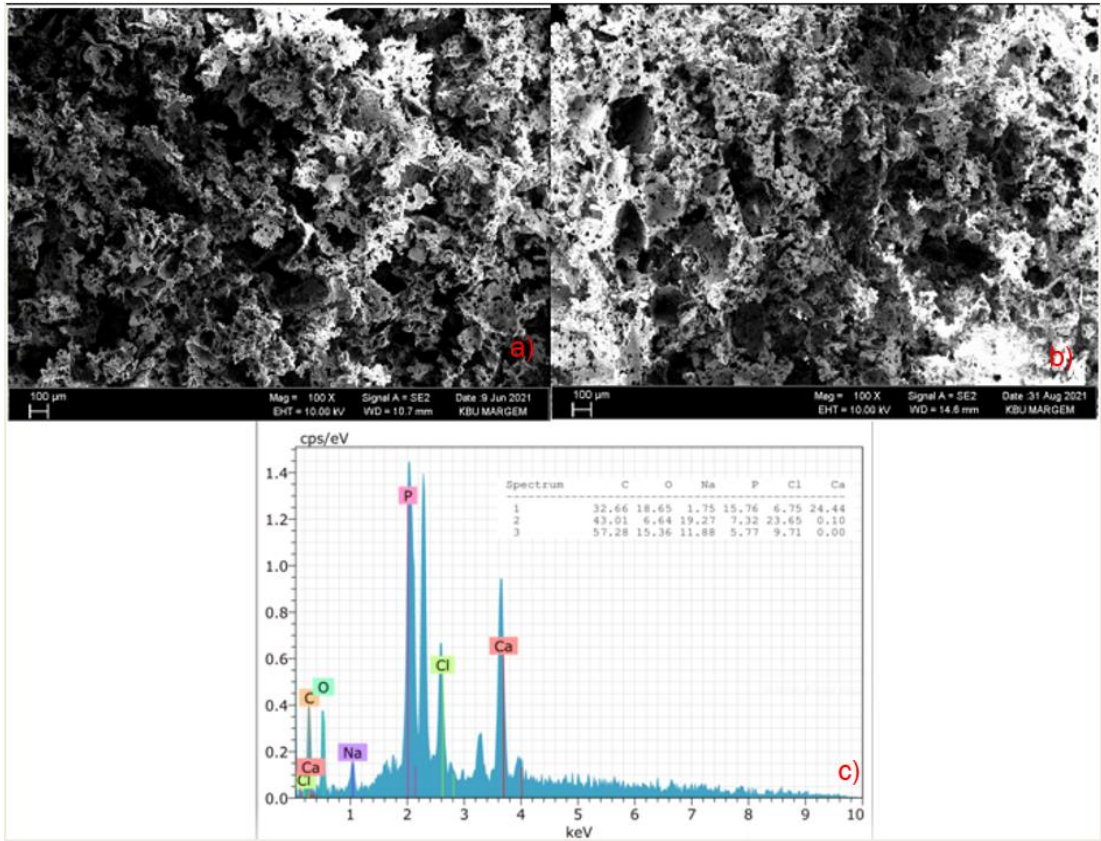


Şekil 5.4. PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂ ve PLA/HA/%3ZrO₂ numuneleri ait SEM görüntüleri a) SBF daldırılmamış PLA/HA/%1ZrO₂, b) 4 hafta SBF ye daldırılmış PLA/HA/%1ZrO₂, c) SBF daldırılmamış PLA/HA/%2ZrO₂, d) 4 hafta SBF ye daldırılmış PLA/HA/%2ZrO₂, e) SBF daldırılmamış PLA/HA/%3ZrO₂, f) 4 hafta SBF ye daldırılmış PLA/HA/%3ZrO₂.

5.2.1. PLA SEM/EDS Analiz Sonuçları

Şekil 5.5'te PLA numunesine ait biyoaktivite testi yapılmamış ve 4 hafta SBF'ye daldırılmış SEM görüntüleri ve EDS görüntüleri yer almaktadır.

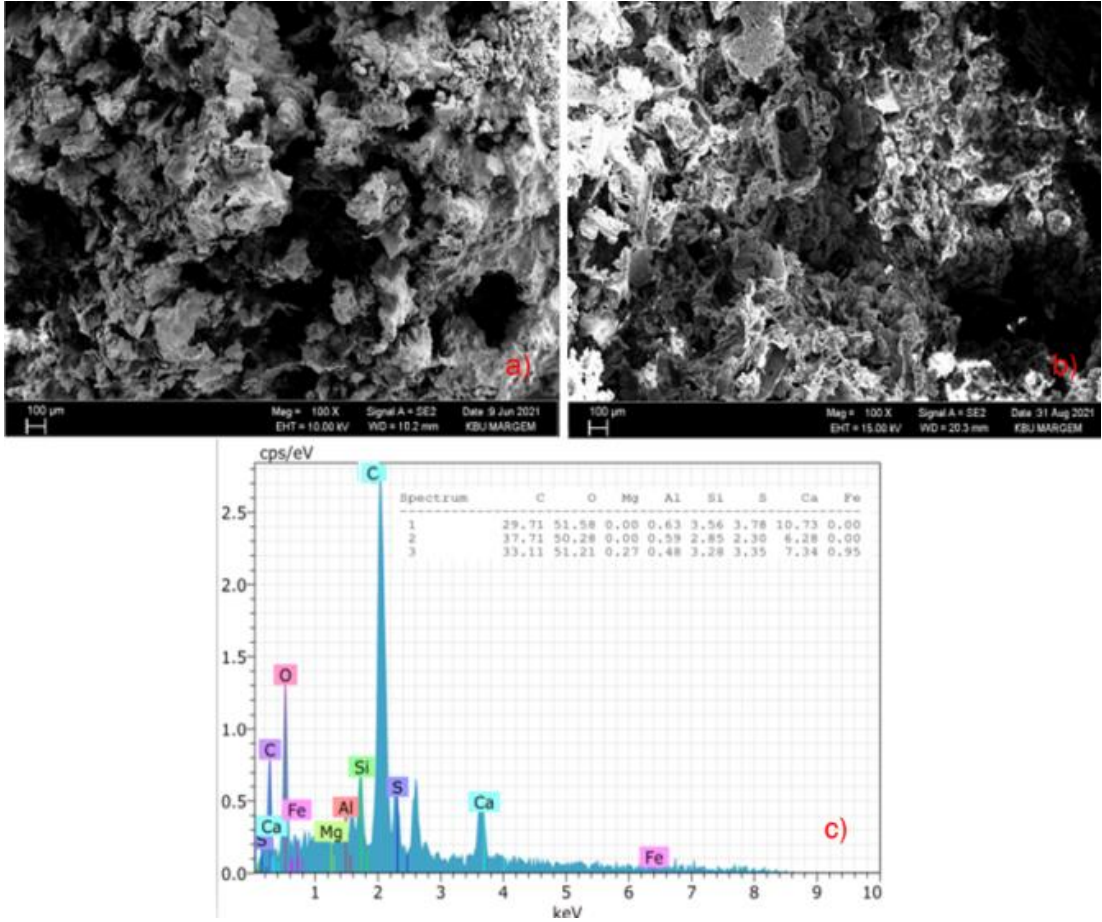
Çözücü döküm parçacık uzaklaştırma yöntemi ile üretilen numunelerin boşluklu yapıda olması sağlanmıştır. Kalıbın alt kısmına tuz (NaCl) eklenmiş ve üzerine hazırlanan karışım dökülmüştür. Basınç ile birbiri içerisine iyice karışması sağlanan numuneler aynı zamanda fırın içerisinde ısıya maruz bırakılmıştır. Kalıptan çıkarılan numunelerdeki tuz suda çözdürülerek boşluklu yapı elde edilmiştir. Son olarak numuneler kurutularak hazır hale getirilmiştir. Fakat numunelerin üzerinde kalan NaCl parçaları EDS görüntülerinde sodyum (Na) ve klor (Cl) pikleri oluşturmuştur.



Şekil 5.5. PLA numunesinin SEM/EDS a) Biyoaktivite yapılmamış PLA numunesinin SEM görüntüsü, b) 4 hafta SBF'de beklemiş PLA numunesinin SEM görüntüsü, c) EDS analiz grafiği.

5.2.2. PLA/HA SEM/EDS Analiz Sonuçları

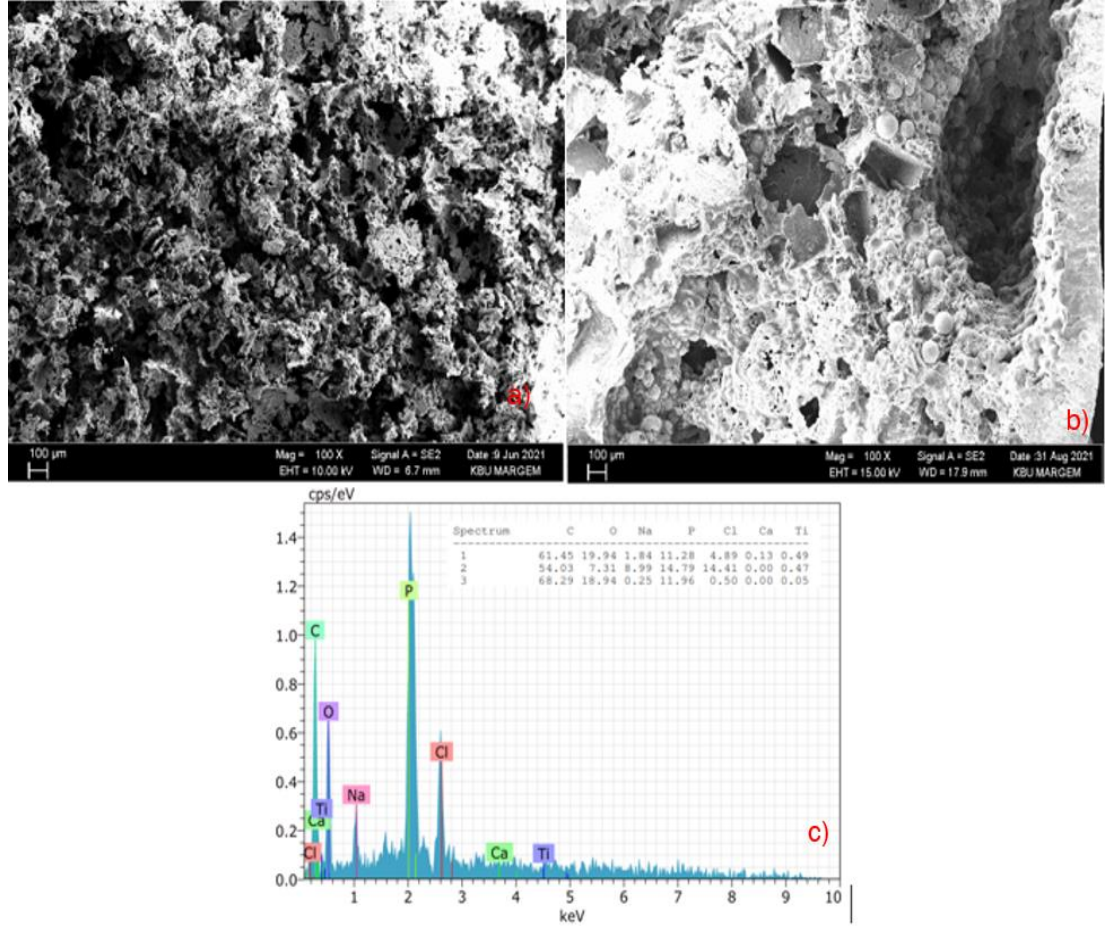
Şekil 5.6'da biyoaktivite yapılmamış PLA/HA numunesinin ve 4 hafta biyoaktivite yapılmış PLA/HA numunesinin SEM ve EDS görüntüleri gösterilmektedir. SBF içerisinde bekletilmemiş yani biyoaktivite yapılmamış PLA/HA numunesi de %6,28 Ca içermektedir. Böylece SBF içerisinde bekleme süresi artması apatit oluşumunun da arttığını göstermektedir.



Şekil 5. 6. PLA/HA numunesinin SEM/EDS görüntüleri. a) Biyoaktivite yapılmamış PLA/HA numunesinin SEM görüntüsü, b) 4 hafta SBF'de beklemiş PLA/HA numunesinin SEM görüntüsü, c) EDS analiz grafiği.

5.2.3. PLA/HA/%1TiO₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları

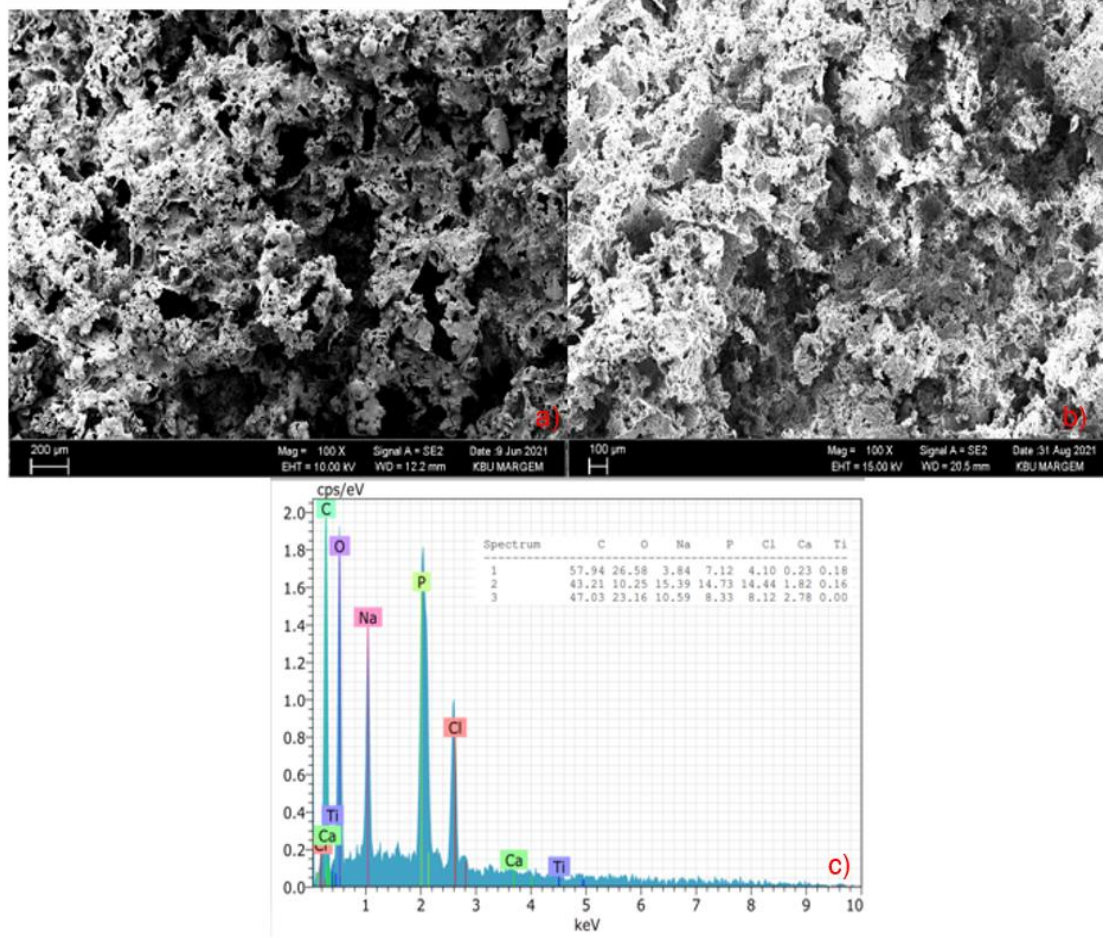
Şekil 5.7 'de PLA/HA/%1TiO₂ numunesinin 4 hafta SBF öncesi ve sonrasına ait görüntü analiz sonuçları gösterilmektedir. SBF öncesine ait EDS grafiğinde ağırlıkça %0,13 Ca olarak bulunmaktadır.



Şekil 5.7. PLA/HA/%1TiO₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri. a) Biyoaktivite yapılmamış PLA/HA/%1TiO₂ numunesinin SEM görüntüsü, b) 4 hafta SBF'de beklemiş PLA/HA/%1TiO₂ numunesinin SEM görüntüsü, c)EDS analiz grafiği.

5.2.4. PLA/HA/%2TiO₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları

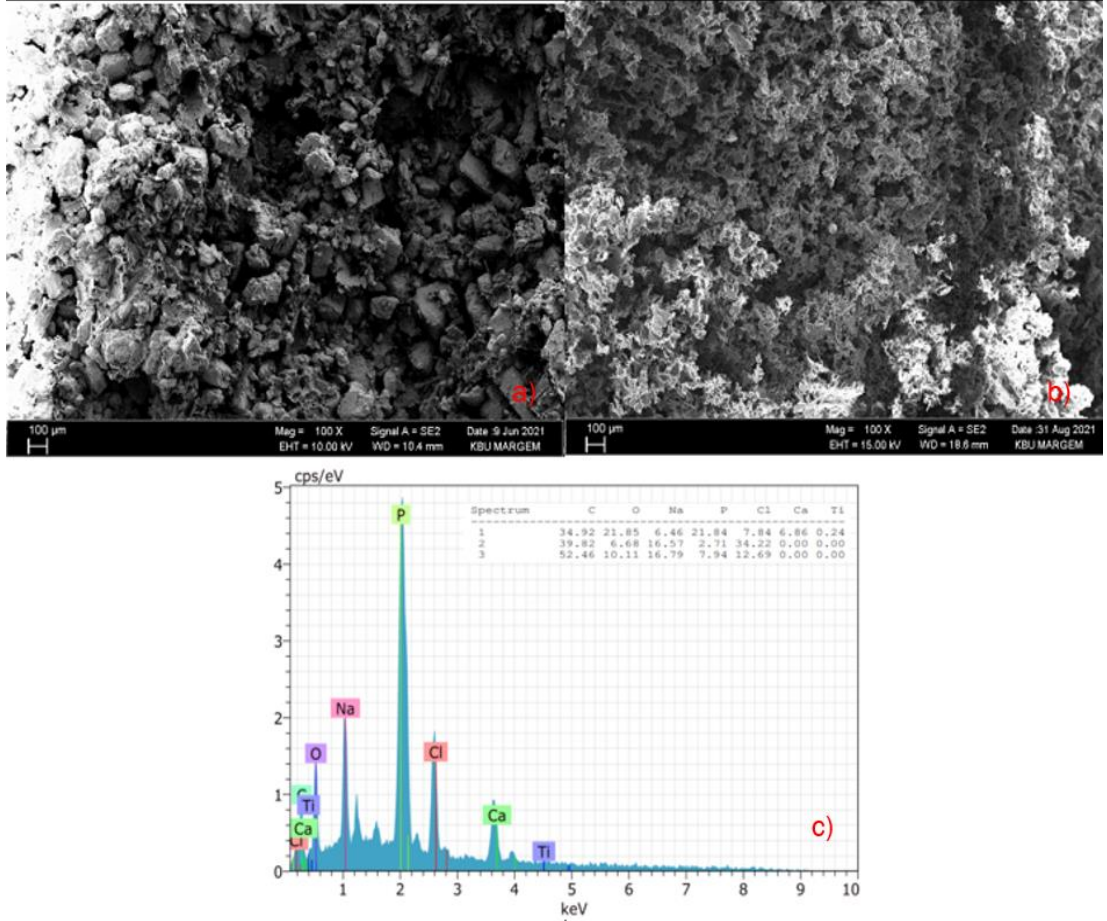
Şekil 5.8 'de PLA/HA/%2TiO₂ numunesinin 4 hafta SBF öncesi ve sonrasına ait görüntü analiz sonuçları gösterilmektedir. SBF öncesine ait EDS grafiğinde ağırlıkça %2,78 Ca olarak bulunmaktadır.



Şekil 5.8. PLA/HA/%2TiO₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri. a) Biyoaktivite yapılmamış PLA/HA/%2TiO₂ numunesinin SEM görüntüsü, b) 4 hafta SBF'de beklemiş PLA/HA/%2TiO₂ numunesinin SEM görüntüsü, c)EDS analiz grafiği.

5.2.5. PLA/HA/%3TiO₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları

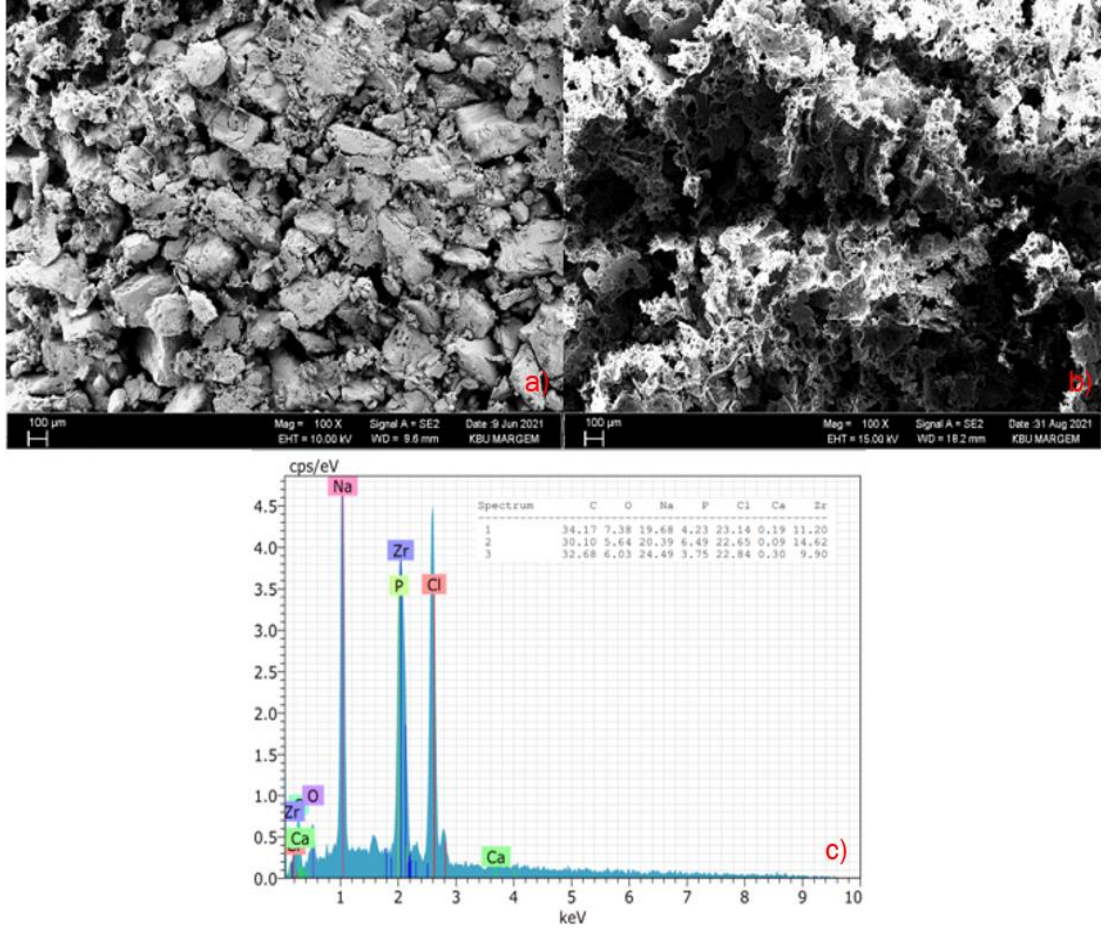
Şekil 5.9'da PLA/HA/%3TiO₂ numunesinin 4 hafta SBF öncesi ve sonrasına ait görüntü analiz sonuçları gösterilmektedir. SBF öncesine ait EDS grafiğinde ağırlıkça %3.38 Ca olarak bulunmaktadır.



Şekil 5.9. PLA/HA/%3TiO₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri. a) Biyoaktivite yapılmamış PLA/HA/%3TiO₂ numunesinin SEM görüntüsü, b) 4 hafta SBF’de beklemiş PLA/HA/%3TiO₂ numunesinin SEM görüntüsü, c) EDS analiz grafiği.

5.2.6. PLA/HA/%1ZrO₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları

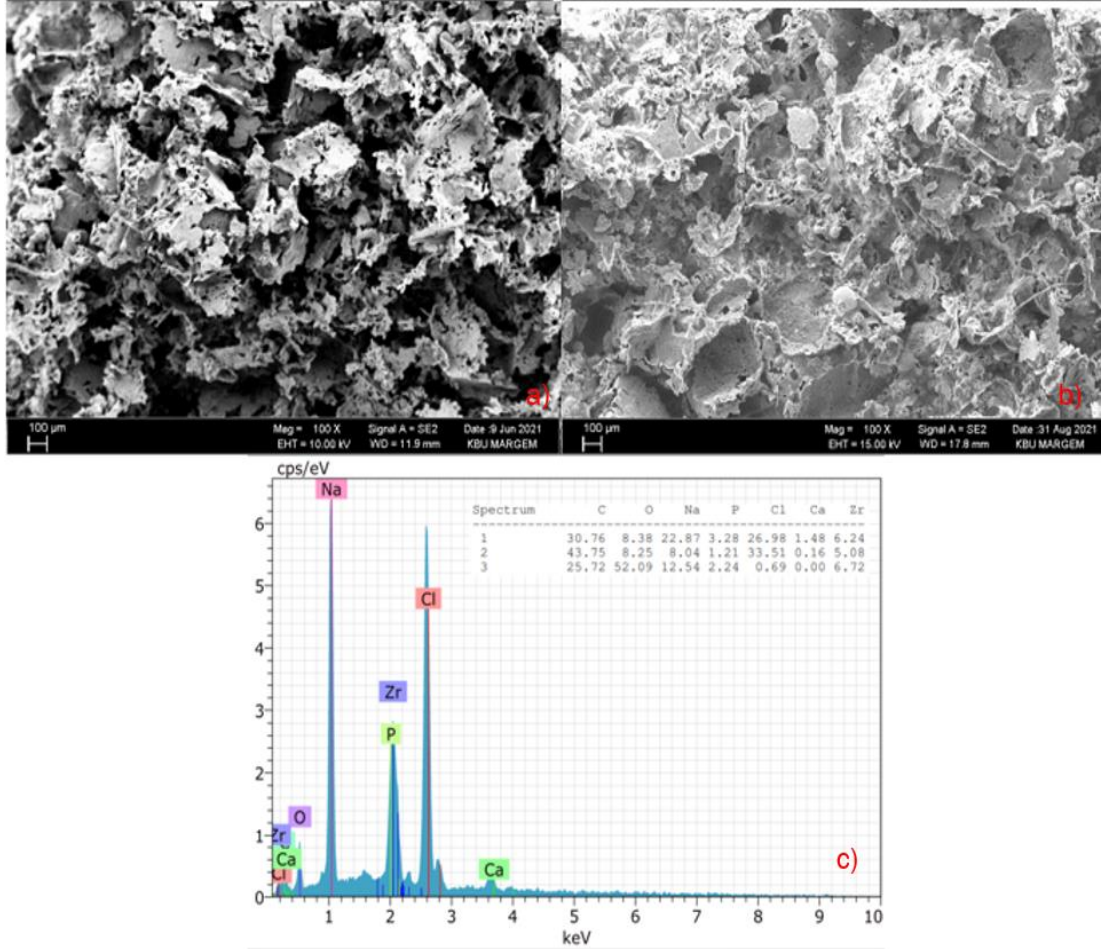
Şekil 5.10 'da PLA/HA/%1ZrO₂ numunesinin 4 hafta SBF öncesi ve sonrasına ait görüntü analiz sonuçları gösterilmektedir. SBF öncesine ait EDS grafiğinde ağırlıkça %0,64 Ca olarak bulunmaktadır.



Şekil 5.10. PLA/HA/%1ZrO₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri. a) Biyoaktivite yapılmamış PLA/HA/%1ZrO₂ numunesinin SEM görüntüsü, b) 4 hafta SBF'de beklemiş PLA/HA/1ZrO₂ numunesinin SEM görüntüsü, c) EDS analiz nokta grafiği.

5.2.7. PLA/HA/%2ZrO₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları

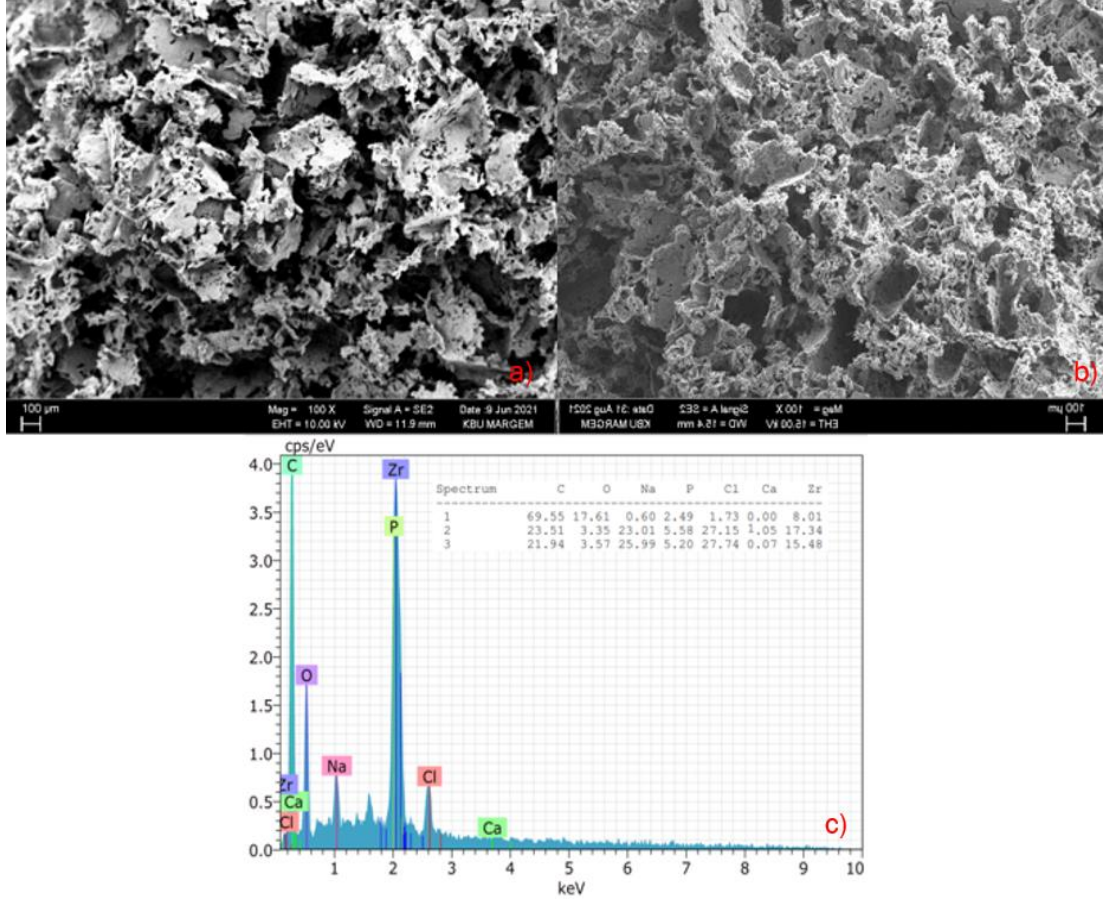
Şekil 5.11 'de PLA/HA/%2ZrO₂ numunesinin 4 hafta SBF öncesi ve sonrasına ait görüntü analiz sonuçları gösterilmektedir. SBF öncesine ait EDS grafiğinde ağırlıkça %0,80 Ca olarak bulunmaktadır.



Şekil 5.11. PLA/HA/%2ZrO₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri. a) Biyoaktivite yapılmamış PLA/HA/%2ZrO₂ numunesinin SEM görüntüsü, b) 4 hafta SBF'de beklemiş PLA/HA/2ZrO₂ numunesinin SEM görüntüsü, c) EDS analiz grafiği.

5.2.8. PLA/HA/%3ZrO₂ SEM/EDS Analiz Sonuçları

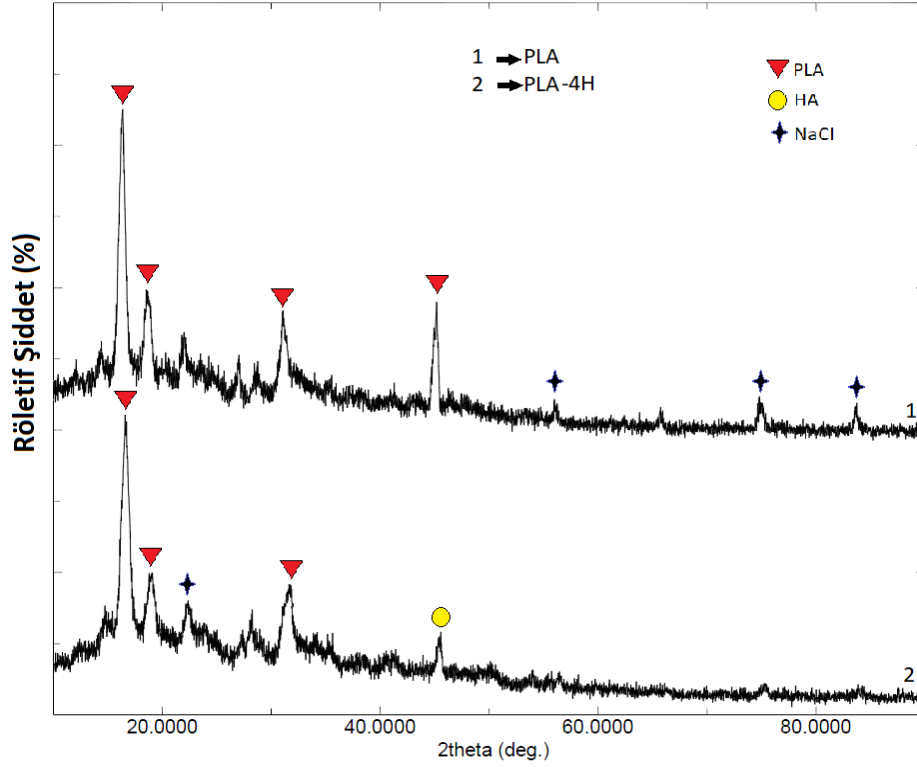
Şekil 5.12 'de PLA/HA/%3ZrO₂ numunesinin 4 hafta SBF öncesi ve sonrasına ait görüntü analiz sonuçları gösterilmektedir. SBF öncesine ait EDS grafiğinde ağırlıkça % 1.05 Ca olarak bulunmaktadır.



Şekil 5.12. PLA/HA/%3ZrO₂ numunesinin SEM/EDS görüntüleri. a) Biyoaktivite yapılmamış PLA/HA/%3ZrO₂ numunesinin SEM görüntüsü, b) 4 hafta SBF' de beklemiş PLA/HA/3ZrO₂ numunesinin SEM görüntüsü, c) nokta EDS analiz grafiği.

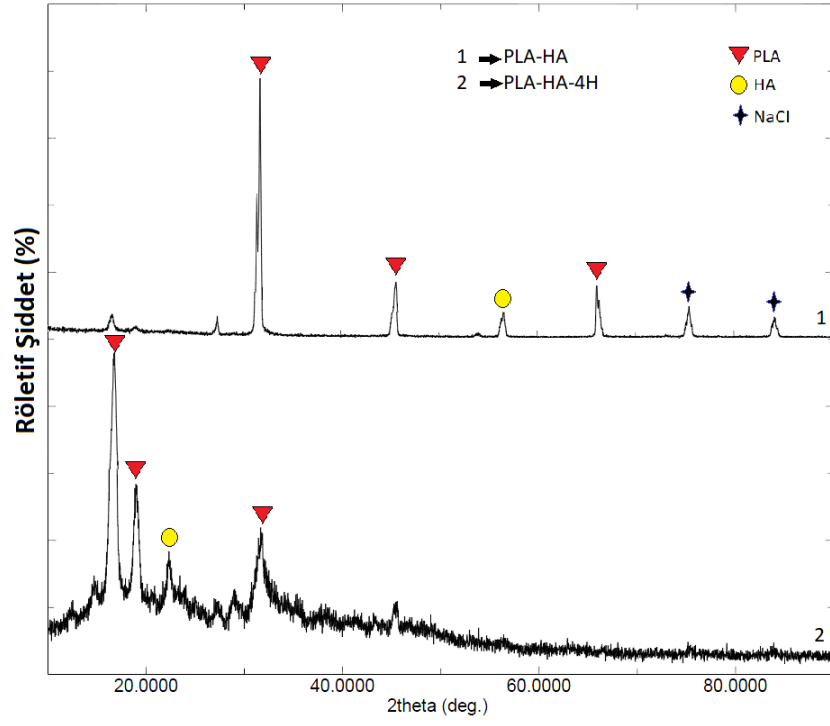
5.3. X-IŞINI KIRINIM (XRD) ANALİZ SONUÇLARI

X-ışını kırınım analizi tüm parametrelere yapılmıştır. Biyoaktivite analizi yapılmamış tüm numunelere ve 4 hafta biyoaktivite testine tabii tutulmuş tüm parametrelere yapılmıştır. Şekil 5.13'te PLA numunesine ait analiz sonucu gösterilmektedir.



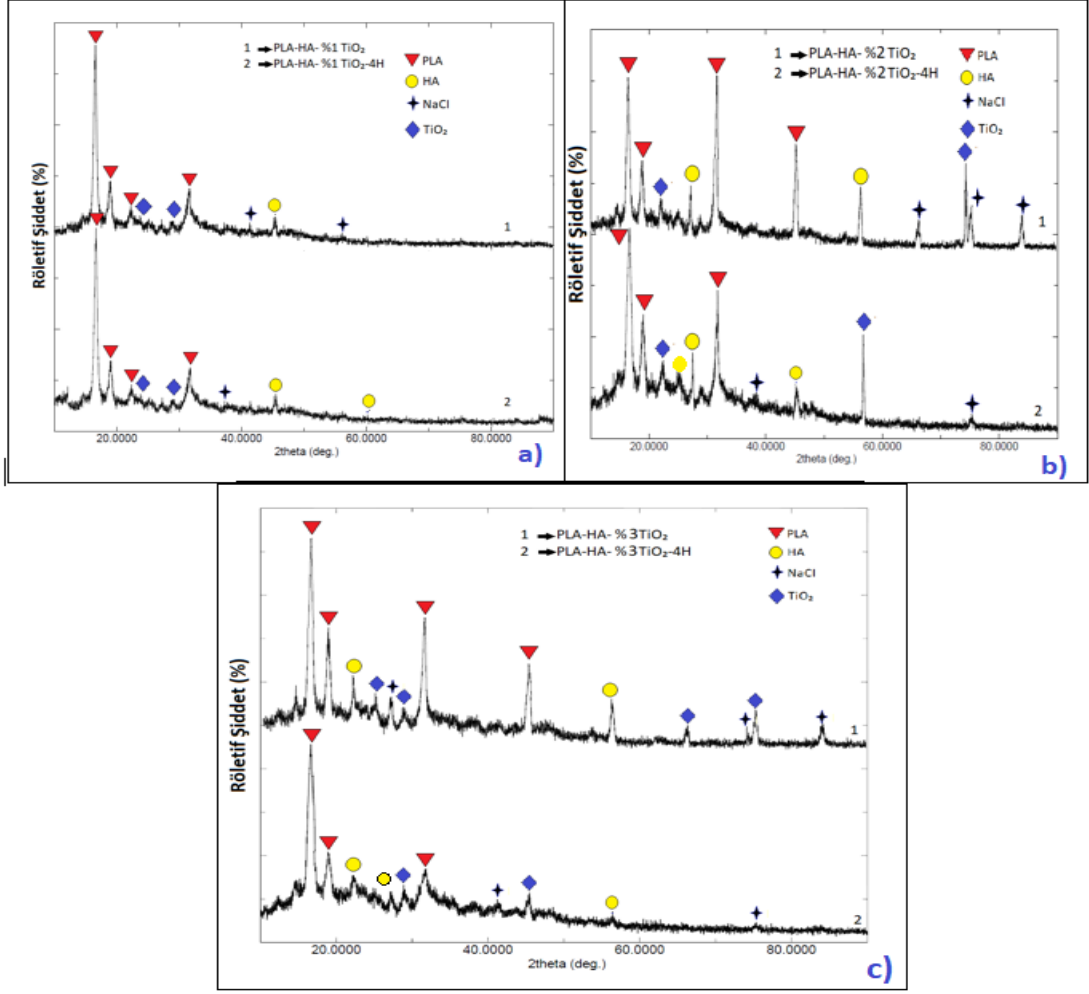
Şekil 5.13. PLA numunelerine ait XRD grafikleri.

Şekil 5.13'da PLA numunesine ait X-ışını kırınım (XRD) grafiklerinde biyoaktivite deneyi yapılmış ve biyoaktivite deneyi yapılmamış numunelerin sonuçları gösterilmektedir. Biyoaktivite yapılan numunenin sonuçları incelendiğinde HA fazına rastlanmaktadır. Buna sebep olarak SBF sıvısı içerisinde bekleme süresince meydana gelen apatit kalsiyum fosfat çökmesidir [67].

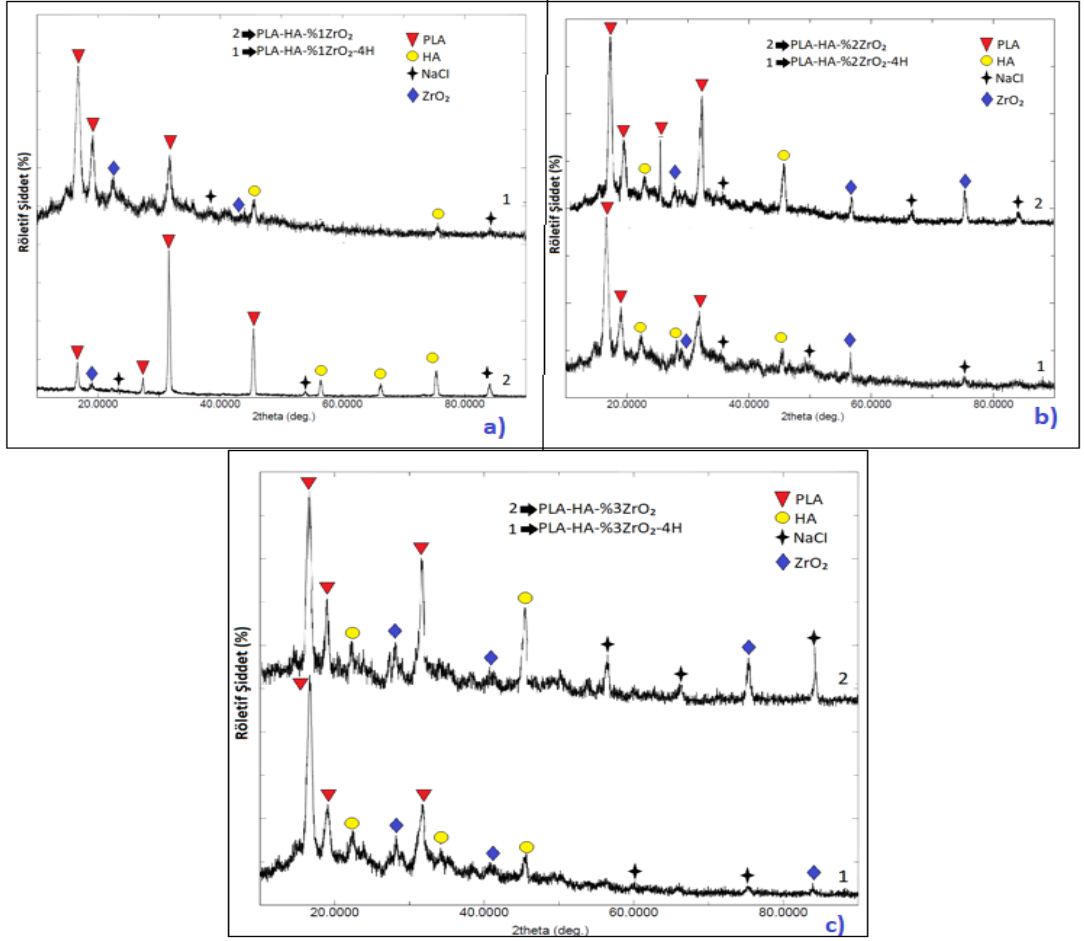


Şekil 5.14. PLA/HA numunelerinin X-ışını kırınım analiz grafikleri.

Şekil 5.14'te PLA/HA numunesinin biyoaktivite analizi yapılmamış ve 4 hafta biyoaktivite yapılmış numunelerin sonuçları gösterilmektedir.



Şekil 5.15. a) PLA/HA/%1TiO₂, b) PLA/HA/%2TiO₂ ve c) PLA/HA/%3TiO₂ numunelerinin x-ışını (XRD) analiz grafikleri.



Şekil 5.16. a) PLA/HA/%1ZrO₂, b) PLA/HA/%2ZrO₂ ve c) PLA/HA/%3ZrO₂ numunelerinin x-ışını (XRD) analiz grafikleri.

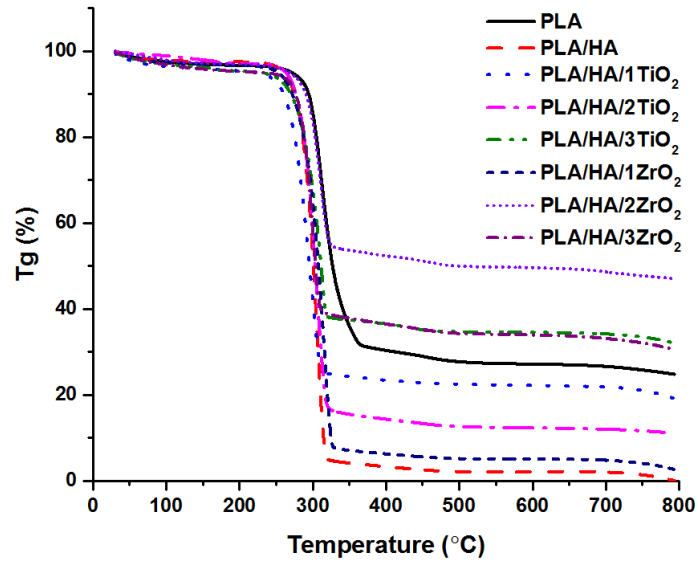
Şekil 5.15'te PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂ ve PLA/HA/%3TiO₂ numunelerinin x-ışını (XRD) analiz grafikleri gösterilmekte Şekil 5.16'da PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂ ve PLA/HA/%3ZrO₂ numunelerinin x-ışını (XRD) analiz grafikleri gösterilmektedir. Tüm numunelerde biyoaktivite yapılmamış ve 4 hafta SBF'de bekletilmiş numunelerin analizleri yapılmıştır. Tüm grafikler incelendiğinde HA fazlarının pikleri SBF'de bekletilen numunelerde daha fazla olduğu görülmektedir.

Ayrıca numunelerin boşluklu yapı elde edilmesi için NaCl kullanılmasından dolayı tüm parametrelerde de NaCl görülmektedir. Parçacık uzaklaştırma işlemi gerçekleştirilmiş olsa da çözme esnasında yüzde yüz çözünme gerçekleştirilemediğinden NaCl fazına rastlanmıştır.

5.4. DTA/TG/DSC TERMAL ANALİZ SONUÇLARI

Bu çalışmada PLA matrisli HA, TiO₂ ve ZrO₂ takviyeli tüm parametreler için termal analizler DTA/TG ve DSC analizleri yapılmıştır.

PLA, PLA/HA, PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂, PLA/HA/%3TiO₂, PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂ ve PLA/HA/%3ZrO₂ numuneleri için TGA sonuçları Şekil 5.17’de gösterilmektedir.



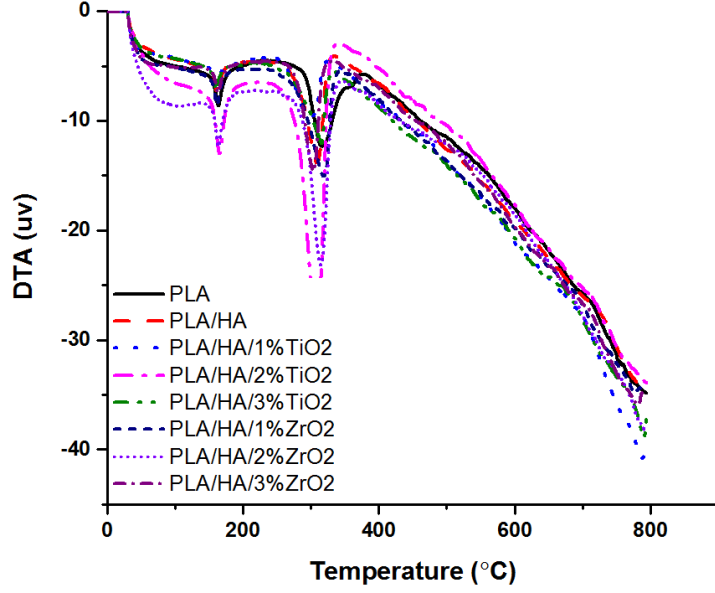
Şekil 5.17. TGA eğrileri.

Analizler sonucunda tüm parametreler için bozunma sıcaklıkları Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Numunelerin bozunma sıcaklıkları.

Numunenin Adı	İlk Bozunma (°C)	İkinci Bozunma (°C)
PLA	242	356
PLA/HA	245,6	316
PLA/HA/%1TiO ₂	240	318
PLA/HA/%2TiO ₂	247,2	326
PLA/HA/%3TiO ₂	252	329
PLA/HA/%1ZrO ₂	244	328
PLA/HA/%2ZrO ₂	248	330
PLA/HA/%3ZrO ₂	254	319

PLA, PLA/HA, PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂, PLA/HA/%3TiO₂, PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂ ve PLA/HA/%3ZrO₂ numuneleri için DTA sonuçları Şekil 5.18’de gösterilmektedir.



Şekil 5.18. DTA eğrileri.

DTA-TGA analizlerinde nanokompozit numunelerde iki farklı pik tepesi gösterilmiştir. Bu iki bozunma noktalarından ilki ilk bozunma sıcaklığı, ikincisi ise ikinci bozunma sıcaklığı olarak bilinmektedir. Numunelerin ilk bozunma sıcaklığı, PLA, PLA/HA, PLA/HA/%1TiO₂, PLA/HA/%2TiO₂, PLA/HA/%3TiO₂, PLA/HA/%1ZrO₂, PLA/HA/%2ZrO₂ ve PLA/HA/%3ZrO₂ için sırasıyla değerler 242°C, 245,6°C, 240°C, 247,2°C, 252°C, 244°C, 248°C, 254°C olarak belirlenmiştir. İkinci pik noktası için ise sırasıyla ikinci bozunma sıcaklığı değerleri 356°C, 316°C, 318°C, 326°C, 329°C, 328°C, 330°C, 319°C olduğu DTA/TG/DSC analizleri sonucunda Origin adlı programda ölçülmüştür.

Tüm parametrelerdeki numunelerin DSC eğrileri Şekil 5.25-32’de sırasıyla verilmiştir. Çizelge 5.4’te her parametre için hesaplanan T_m, T_g, ΔH ve X_c değerleri verilmiştir. Numunelerin kristallik derecesi (% kristalinite) Eşitlik 5.1’e göre hesaplanmıştır [56].

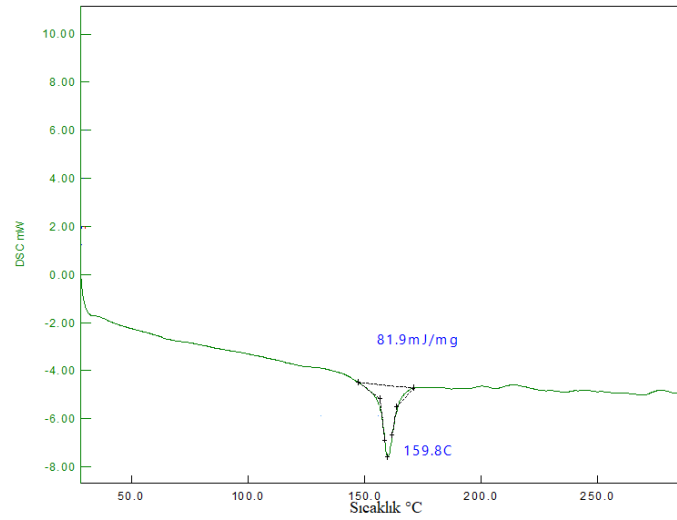
$$\text{Kristalinite (\%)} (X_c) = (\Delta H_m / 93,7) \times 100 \quad (5.1)$$

Formülü ile PLA'nın nanokompozitlerdeki kristalitesi hesaplanmıştır. 93,7(J/g) değeri PLA'nın teorik entalpi değeridir [73].

Çizelge 5.4. Nanokompozitlerin termal özellikleri.

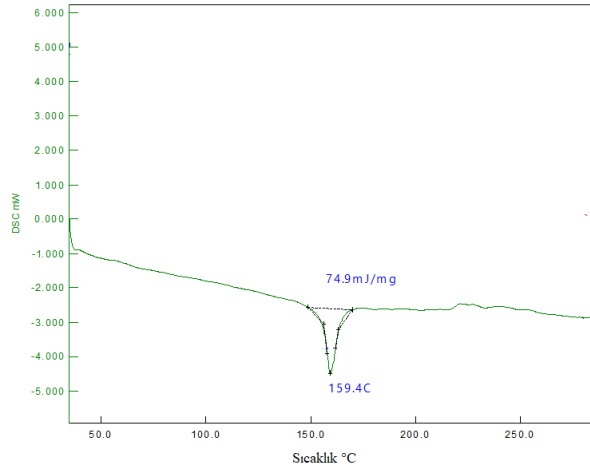
Numunenin Adı	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH (mj/mg)	XC (PLA'nın %kristalitesi)
PLA	23,6	159,8	87,9	93,81
PLA/HA	21,1	159,4	74,6	79,61
PLA/HA/%1TiO ₂	46	161,1	37,3	39,8
PLA/HA/%2TiO ₂	42	159,6	8,6	9,17
PLA/HA/%3TiO ₂	37,6	160	47,6	50,8
PLA/HA/%1ZrO ₂	31,6	159,6	44,6	47,59
PLA/HA/%2ZrO ₂	34,5	159,5	16,9	18,03
PLA/HA/%3ZrO ₂	58,4	159,4	22,3	23,79

DSC eğrisinde görülen keskin pik saf PLA'nın ve diğer tüm numunelerin erime sıcaklığının (T_m) değerini göstermektedir.



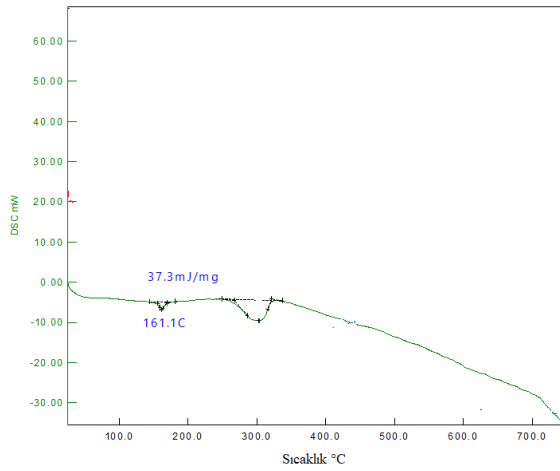
Şekil 5.19. PLA numunesine ait DSC ve TG eğrisi.

Şekil 5.19'da PLA numunesinin DSC eğrisine ait ilk pik noktası erime sıcaklığı (T_m) 159,8°C olarak gösterilmektedir. ΔH erime entalpisi 81,9 mJ/mg olarak gösterilmiştir. Polimer camı geçiş (T_g) 23,6°C olarak tespit edilmiştir.



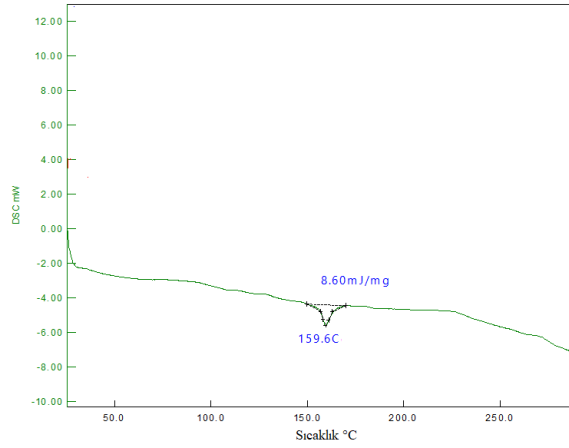
Şekil 5.20. PLA/HA numunesine ait DSC ve TG eğrisi.

Şekil 5.20’de PLA/HA numunesinin DSC eğrisine ait ilk pik noktası erime sıcaklığı (T_m) 159,4°C olarak gösterilmektedir. ΔH erime entalpisi 74,9 mJ/mg olarak gösterilmiştir. Polimer camısı geçiş (T_g) 21,1°C olarak tespit edilmiştir.



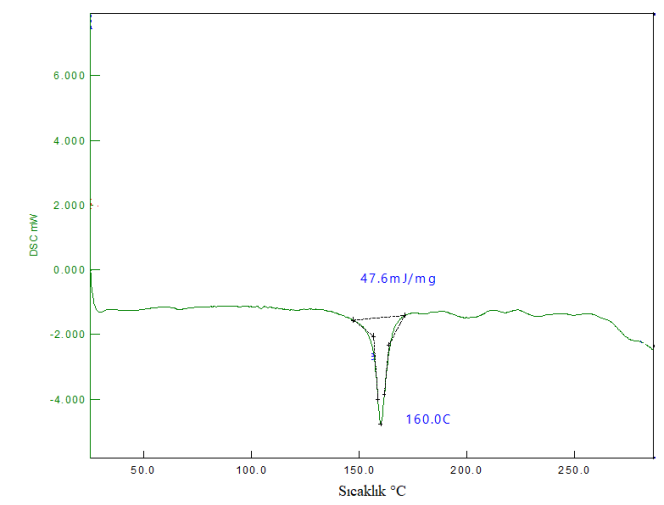
Şekil 5.21. PLA/HA/%1TiO₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.

Şekil 5.21’de PLA/HA/%1TiO₂ numunesinin DSC eğrisine ait ilk pik noktası erime sıcaklığı (T_m) 161,1°C olarak gösterilmektedir. ΔH erime entalpisi 37,3 mJ/mg olarak gösterilmiştir. Polimer camısı geçiş (T_g) 46°C olarak tespit edilmiştir.



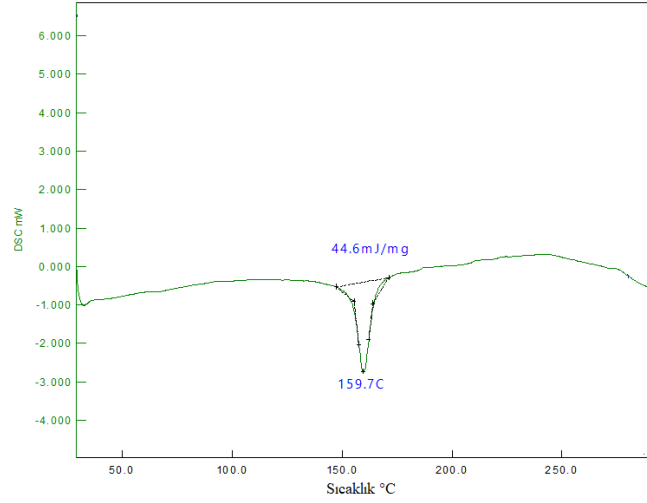
Şekil 5.22. PLA/HA/%2TiO₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.

Şekil 5.22’de PLA/HA/%2TiO₂ numunesinin DSC eğrisine ait ilk pik noktası erime sıcaklığı (T_m) 159,6°C olarak gösterilmektedir. ΔH erime entalpisi 8,6 mJ/mg olarak gösterilmiştir. Polimer camsı geçiş (T_g) 42°C olarak tespit edilmiştir.



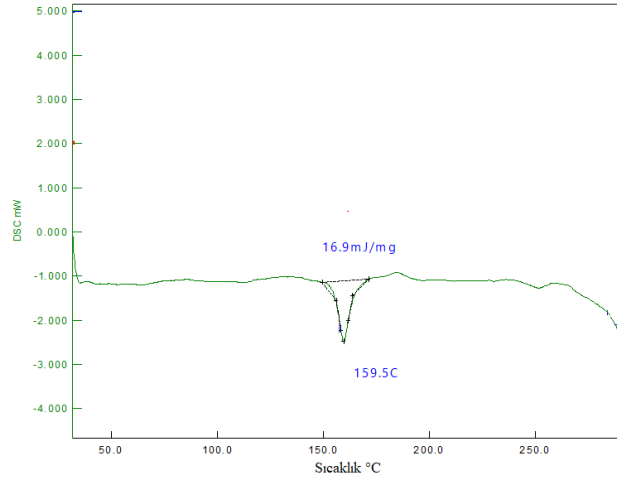
Şekil 5.23. PLA/HA/%3TiO₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.

Şekil 5.23’de PLA/HA/%3TiO₂ numunesinin DSC eğrisine ait ilk pik noktası erime sıcaklığı (T_m) 160°C olarak gösterilmektedir. ΔH erime entalpisi 47,6 mJ/mg olarak gösterilmiştir. Polimer camsı geçiş (T_g) 37,6°C olarak tespit edilmiştir.



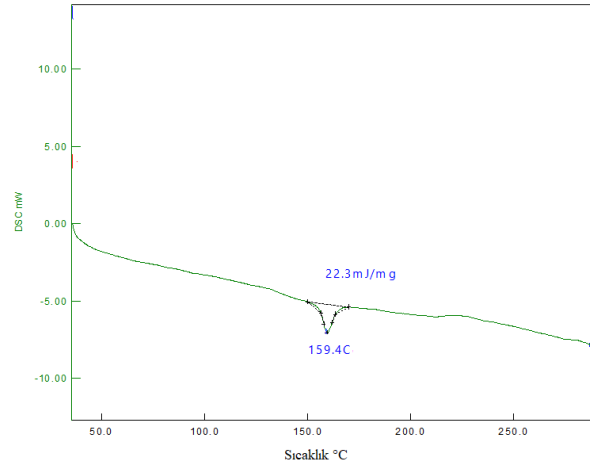
Şekil 5.24. PLA/HA/%1ZrO₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.

Şekil 5.24’da PLA/HA/%1ZrO₂ numunesinin DSC eğrisine ait ilk pik noktası erime sıcaklığı (T_m) 159,7°C olarak gösterilmektedir. ΔH erime entalpisi 44,6 mJ/mg olarak gösterilmiştir. Polimer camsı geçiş (T_g) 31,6°C olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.25. PLA/HA/%2ZrO₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.

Şekil 5.25’de PLA/HA/%2ZrO₂ numunesinin DSC eğrisine ait ilk pik noktası erime sıcaklığı (T_m) 159,5°C olarak gösterilmektedir. ΔH erime entalpisi 16,9 mJ/mg olarak gösterilmiştir. Polimer camsı geçiş (T_g) 34,5°C olarak tespit edilmiştir.

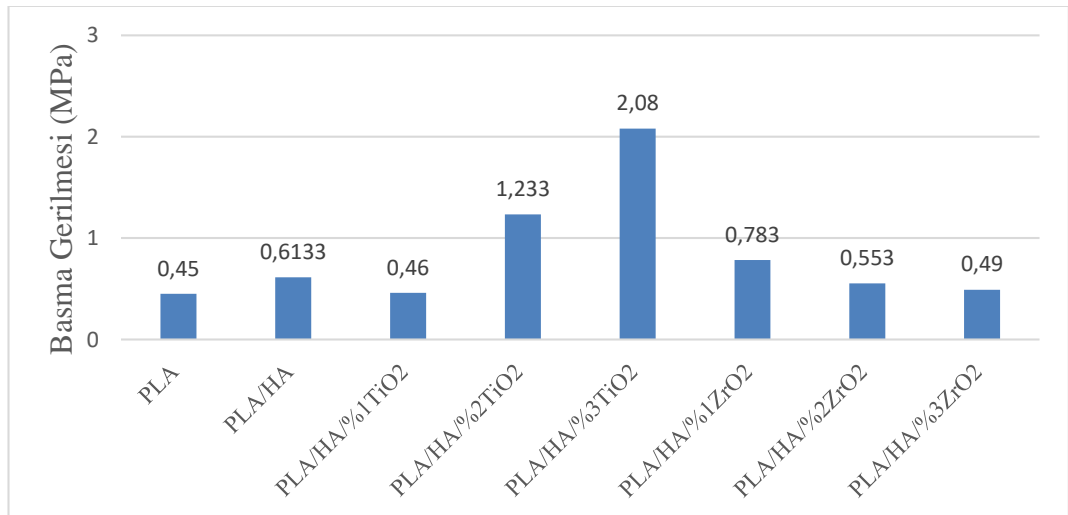


Şekil 5.26. PLA/HA/%3ZrO₂ numunesine ait DSC ve TG eğrisi.

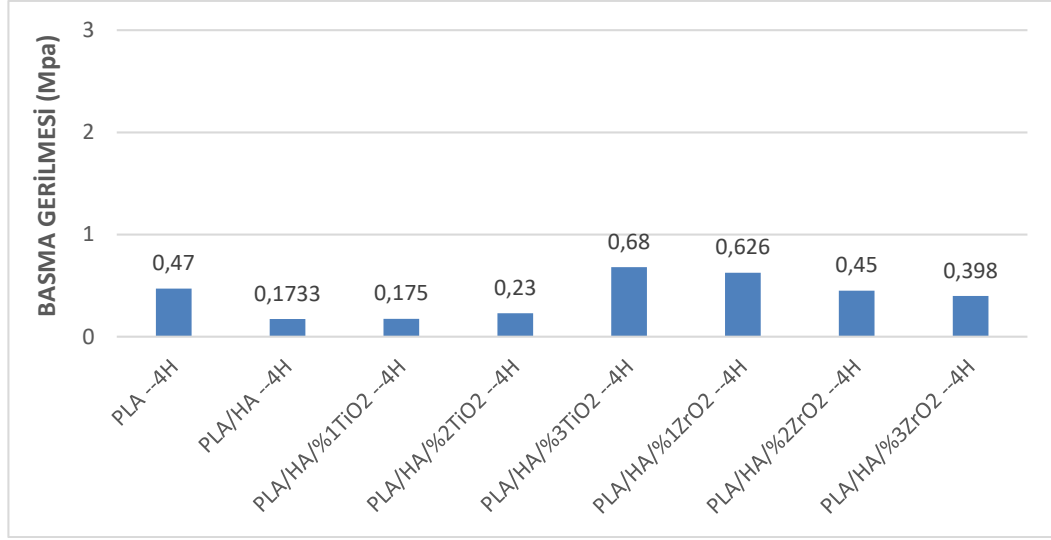
Şekil 5.26’da PLA/HA/%3ZrO₂ numunesinin DSC eğrisine ait ilk pik noktası erime sıcaklığı (T_m) 159,4°C olarak gösterilmektedir. ΔH erime entalpisi 22,3 mJ/mg olarak gösterilmiştir. Polimer camı geçiş (T_g) 58,4°C olarak tespit edilmiştir.

5.5. BASMA DENEY SONUÇLARI

Basma deneyinde hazırlanan tüm kompozitlere basma mukavemet ölçümleri %50 deformasyonda gerçekleştirilmiştir. Basma gerilmeleri Şekil 5.27’de gösterilmektedir.



Şekil 5.27. Biyoaktivite yapılmamış numunelerin basma gerilmesi grafiği.



Şekil 5.28. 4 hafta Biyoaktivite yapılmış tüm numunelerin basma gerilmesi.

Yapılan basma deneyi sonucunda PLA numunesine ait basma gerilmesi 0,45 MPa'dır. Saf PLA numunesine HA eklenmesiyle basma gerilmesinde artış olmuştur. 0,614 MPa olarak bulunmuştur. Fakat takviye malzemesinin oranı arttıkça Şekil 5.28'de gösterildiği gibi artış olmaktadır. TiO₂ miktarının artması basma gerilmesini arttırırken ZrO₂ takviye malzemesi miktarının artması basma gerilmesinin düşmesine sebep olduğu görülmektedir.

Takviye oranı %1 olan PLA/HA/%1TiO₂ parametrelili numune için basma gerilmesi değeri 0,45 MPa olan değer, PLA/HA/%2TiO₂ numunesi için 1,233 MPa'dır. En yüksek basma gerilmesine sahip olan numune PLA/HA/%3TiO₂ ile 2,08 MPa'dır.

Öte yandan TiO₂ oranının artması basma gerilmesinin artışına sebep olurken ZrO₂ değerinin artmasıyla basma gerilmesi düşmektedir. PLA/HA/%1ZrO₂ parametrelili numune için 0,783 MPa olan basma gerilmesi PLA/HA/%2ZrO₂ takviyeli numune için 0,553 MPa değeridir. Takviye oranı en fazla olan PLA/HA/%3ZrO₂ numunesi 0,49 MPa basma gerilmesi olmuştur.

Basma gerilme grafikleri incelendiğinde SBF'de bekletilmiş numunelerin basma gerilmelerinin SBF'de bekletilmemiş numunelere göre daha düşük olduğu görülmektedir.

4 hafta SBF’de bekletilmiş PLA numunesinin basma gerilmesi değeri 0,47 MPa olmuştur. PLA/HA numunesin SBF yapılmamış numunesinde basma gerilmesi 0,614 MPa iken 4 hafta SBF’de bekletilmiş PLA/HA numunesinin basma değeri 0,173 MPa olarak ölçülmüştür.

Kompozitlere takviye malzemesi olan TiO_2 eklenme oranı arttıkça basma gerilmesinde de artış olmuştur. PLA/HA/%1 TiO_2 numunesi için 0,175 MPa, PLA/HA/%2 TiO_2 numunesi için 0,23 MPa, PLA/HA/%3 TiO_2 numunesi için ise basma gerilmesi maksimum seviyede 0,68 MPa olarak bulunmuştur.

Takviye malzemesi ZrO_2 için ise takviye oranı arttıkça basma gerilmesinde azalma olmuştur. PLA/HA/%1 ZrO_2 parametrelili numune için 0,629 MPa olan basma gerilmesi PLA/HA/%2 ZrO_2 takviyeli numune için 0,45 MPa’dır. PLA/HA/%3 ZrO_2 numunesi için 0,398 MPa basma gerilmesi bulunmuştur.

Biyoaktivite öncesi ve 4 hafta biyoaktivite sonrası numunelerin basma gerilmesi sonuçları incelendiğinde ise biyoaktivite testine tabii tutulmuş numunelerin basma gerilmeleri daha düşük değerlerde bulunmuştur. PLA’nın biyobozunur bir malzeme olması sebebiyle SBF içerisindeki numunelerin zamanla bozunmasına sebep olmuştur. Sadece PLA içeren numunelerin, takviye malzemesi eklenmesiyle oluşan kompozitlere kıyasla elastisitesi daha az olduğu görülmektedir. Literatürde yapılan diğer birçok çalışmaya göre de PLA polimerine takviye edilen HA, TiO_2 ve ZrO_2 ’nin dayanımı arttırdığı, elastisitesinin azaldığı belirtilmiştir [25,72,73].

BÖLÜM 9

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada PLA polimerine HA, TiO₂ ve ZrO₂ takviyeleri yapılmıştır. PLA matrisli HA, TiO₂ ve ZrO₂ takviyeli biyobozunur nanokompozit üretimi amaçlanmıştır.

Tıp teknolojileri ve medikal alanda kullanılmasında uygun biyouyumluluk, fiziksel ve termal özelliklerine sahip, boşluklu polimer malzeme elde edilmeye çalışılmıştır. Üretim yöntemi olarak gözenekli yapı elde edebilmek amacıyla çözücü döküm parçacık uzaklaştırma yöntemi tercih edilmiştir.

Çalışma kapsamında kullanılan çözücü döküm parçacık uzaklaştırma yöntemi için ilk olarak kalıp tasarımı yapılarak sonrasında üretimi yapılmıştır. Bu üretim yönteminde fırına girecek olan kalıplar için alüminyum malzemesinden üretilen kalıplar kullanılmıştır.

Kompozit malzeme hazırlanırken polimer malzemeler diklorometan ile çözdürülmüştür. Takviye malzemelerinin eklenmesiyle hazırlanan çözelti, kalıplama sonrasında kurumaya bırakılmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken en önemli nokta, çözücü malzemenin doğru kullanımı olmalıdır. Diklorometan kaynama noktasını 40 °C olma sebebiyle çalışmada maksimum sıcaklık değeri 36°C olarak kullanılmıştır.

Çalışmada üretilen numunelere biyoaktivite deneyi yapılmıştır. Biyoaktivite deney öncesi, deney sırasında belirli periyotlarda ve deney sonunda numunelerin ağırlıkları ölçülmüştür ve karşılaştırılmıştır. Yapılan bu karşılaştırma sonucu incelendiğinde en fazla kütle artışı takviye oranının en fazla olduğu %3ZrO₂ numunesine ait olduğu gözlemlenmiştir. TiO₂ takviye oranı değişiklik göstermiştir, fakat kuru ağırlıkları ile kıyaslandığında kütle artışı olduğu gözlemlenmiştir.

Mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla tüm numunelere basma testi yapılmıştır. Biyoaktivite öncesi numuneler 4 hafta SBF içerisinde bekletilmiş numuneler sonrası ile kıyaslandığında SBF yapılmamış numunelerin dayanımı daha yüksektir. Numunelerin tümü birbiri ile kıyaslandığında en yüksek basma gerilmesine sahip olan numune %3TiO₂ numunesidir. ZrO₂ numunelerinde takviye oranının artmasıyla basma gerilmesi düşmüştür. Fakat en küçük basma mukavemeti PLA numunesine aittir. Literatürdeki çalışmalara kıyasla yapılan çalışmadaki basma gerilmesi daha küçüktür. Buna sebep olarak gözenek boyutlarının ideal boyutlardan daha büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Buna çözüm olarak, kullanılan tuz boyutunda değişiklik yapılması, özelliklerin arttırabileceği düşünülmektedir.

Dikkat edilmesi gereken bir diğer sebep ise, mekanik özellikleri olumsuz etkileyecek olan PLA polimerinin oksijen ile temasında nem olması ve bozunmaya başlamasına sebep olmaktadır.

Çalışmada DTA/TG, DSC termal analizler yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde PLA polimerine takviye malzeme sonucunda oluşan kompozitlerin termal özellikleri olumlu etkilediği gözlemlenmiştir.

Sonuç olarak yapılan çalışma neticesinde, incelemeler ve desteklenen literatür sonucuna göre kompozitlerin biyoyumluluğu olumlu olduğunu göstermektedir. Buna istinaden iyileştirilmiş özellikler ve oranlar ile bu ve daha geniş alanlarda kullanıma uygunluğu sağlanabilir.

KAYNAKLAR

1. Zhang YL, Li CD. Primary introduction to polymer foams. Hangzhou: **Zhejiang Science and Technology Press**; (2000).
2. Wu XY, Xu JY. Polymer foams formation. Beijing: **Chemical Industry Press**; (2002).
3. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy, European Union, (2018).
4. I. Manavi Tehrani, A. Fathi, H. Badr, S. Daly, A. N. Shirazi, F. Dehghani, **Polymers**, 8, 1– 32 (2016).
5. İnternet: “2018 Biyobozunur Malzeme Nedir?”, **<https://ekolojist.net/biyobozunur-malzeme-nedir/>**, (2018).
6. Mert, F., “Kemik Tedavilerinde Kullanılan Biyobozunur İmplant Malzemeler.” **Uluslararası Plastik ve Kauçuk Teknolojileri Sempozyumu ve Sergisi**, Ankara, 71-77 (2013).
7. Metin, N., "Organik hidroksiapatit tozlarının sinterlenmesi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 3-5 (2013).
8. Dursun, S., Erkan, N. ve Yeşiltaş, M., "Doğal biyopolimer bazlı (biyobozunur) nanokompozit filmler ve su ürünlerindeki uygulamaları", **Journal Of Fisheries Sciences**, 4 (1): 50 (2010).
9. İnternet: “2018 Kompozit Malzemeler Polimer Matrisli Kompozitler”, **<https://cdn.bartın.edu.tr/metalurji/d7ee7cd9-f063-4669-8e1c-393503ed6ffb/kompozitmalzemelerini4polimermatrislikompozitler.pdf>** (2018).
10. Huda, Masud S., et al. "Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly (lactic acid)(PLA) and kenaf fibers." **Composites science and technology** 68.2, 424-432(2008).
11. Lim, L-T., Rafael Auras, and Maria Rubino. "Processing technologies for poly (lactic acid)." **Progress in polymer science** 33.8,820-852 (2008).
12. Sinha Ray, Suprakas, et al. "Polylactide-layered silicate nanocomposite: a novel biodegradable material." **Nano Letters** 2.10,1093-1096 (2002).
13. Pang, Xuan, et al. "Polylactic acid (PLA): research, development and industrialization." **Biotechnology Journal** 5.11,1125-1136 (2010).

14. Yokohara, T., and Masayuki Yamaguchi. "Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS." *European Polymer Journal* 44.3, 677-685 (2008).
15. Dave, H. K., Rajpurohit, S. R., Patadiya, N. H., Dave, S. J., Sharma, K. S., Thambad, S. S., ... & Sheth, K. V. Compressive strength of PLA based scaffolds: effect of layer height, infill density and print speed. *Int. J. Mod. Manuf. Technol.*, 11, 21-27,(2019).
16. Belaïd, H., Nagarajan, S., Teyssier, C., Barou, C., Barés, J., Balme, S., ... & Bechelany, M. Development of new biocompatible 3D printed graphene oxide-based scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*, 110, 110595 (2020).
17. Sharif, A., Mondal, S., & Hoque, M. E. Polylactic acid (PLA)-based nanocomposites: Processing and properties. *In Bio-based Polymers and Nanocomposites* (pp. 233-254). Springer, Cham, (2019).
18. Patel, D. K., Dutta, S. D., Hexiu, J., Ganguly, K., & Lim, K. T. Bioactive electrospun nanocomposite scaffolds of poly (lactic acid)/cellulose nanocrystals for bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 162, 1429-1441(2020).
19. Cohn, D., and A. Hotohely S. "Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers." *Biomaterials* 26.15 ,2297-2305 (2005).
20. Aydın, E., Josep A. Planell ve Vasıf H. "Kemik plakası uygulamaları için hidroksiapatit nanoçubuk takviyeli biyolojik olarak parçalanabilen poli (L-laktik asit) kompozitler." *Malzeme Bilimi Dergisi: Tıpta Malzemeler* 22.11, 2413-2427 (2011).
21. Ciobanu, G., D. Ignat, and C. Luca. "Polyurethane–hydroxyapatite bionanocomposites: development and characterization." *Chem Bull* 54 (2009).
22. Özcan, İ., "Biyomineralizasyonu tetikleyen, fonksiyonel ve biyobozunur bir kemik doku mühendisliği iskelesi yapımı", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 13-14, (2016).
23. Nazhat, S. N., Kellomaki, M., Törmala, P., Tanner, K. E. and Bonfield, W., "Dynamic mechanical characterization of biodegradable composites of hydroxyapatite and polylactides", *Journal Of Biomedical Materials Research*, 58 (4): 344-353 (2001).
24. Evlen, H., & Erel, G. "Effect of the Reinforcement Phase on the Mechanical and Biocompatibility Properties of PLA Matrix Nano Composites." *Polymer*, 45(4), 491-500 (2021).
25. Tanodekaew, S., Channasanon, S., Kaewkong, P. and Uppanan, P., "PLA-HA scaffolds: preparation and bioactivity", *Procedia Engineering*, 59: 144–149 (2013).

26. Karagöz, S. "Malzeme Bilgisi." *Ders Notu. Adnan Menderes Üniversitesi Aydın Meslek Yüksekokulu* (2008).
27. Kaya, A.İ., "Kompozit malzemeler ve özellikleri." *Putech & Composite Poliüretan ve Kompozit Sanayi Dergisi* 29: 38-45 (2016).
28. Kaya, A.İ. "Atık Kâğıtlardan Geri Kazanılmış Liflerden Kompozit Malzeme Üretim Olanaklarının Araştırılması", Doktora Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 239 (1995).
29. İnternet: "2017 Kompozitin Tarihi" <http://kompozit.org.tr/demo/wp-content/uploads/2017/05/Kompozitin-Tarihi.pdf> (2017).
30. Uygur, İ., and Saruhan H., "Aluminyum ESASLI METAL MATRİS Kompozit Malzemelerin MEKANİK ÖZELLİKLERİ." *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 8.1,167-174 (2004).
31. İnternet: "Kompozit nedir? Kompozit malzemeler ve özellikleri" <https://insapedia.com/kompozit-nedir-kompozit-malzemeler-ve-ozellikleri/> (2020).
32. Sönmez, M., "Polimer matrisli kompozitlerin endüstri ürünleri tasarımında önemi ve geleceği: Türkiye'den dört örnek firma üzerine bir inceleme." *Diss. Fen Bilimleri Enstitüsü*, 41-45 (2009).
33. Ersoy, H. Y., Kompozit Malzeme, *Literatür*, İstanbul (2001).
34. Hull, D., and Clyne, T.W., An Introduction to Composite Materials, *Cambridge university pres*, Cambridge, UK (1996).
35. Kalemtaş, A., "Seramik Matrisli Kompozit Malzemeler." *Bursa: Putech and Composites* (2015).
36. İnternet: "Seramik matrisli kompozitler." <https://malzemebilimi.net/seramik-matrisli-kompozitler.html> (2019).
37. Fidan, S. "Polimer matrisli kompozitlerin darbe davranışlarının incelenmesi ve oluşan hasarların mikro tomografi yöntemiyle incelenmesi." *Kocaeli Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü* (2011).
38. Armağan, M. "Polimer matrisli kompozitlerin aşındırıcılı su jeti ile kesilmesi." *Kocaeli Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü* (2018).
39. Celep, Ş. "Nanoteknoloji ve Tekstilde Uygulama Alanları", *Çukurova Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü* (2007).
40. Cireli, A., Kutlu, B., Onar, N., Erkan, G., "Tekstilde ileri teknolojiler. *Tekstil ve Mühendis.* " 13(61):7-20 (2006).

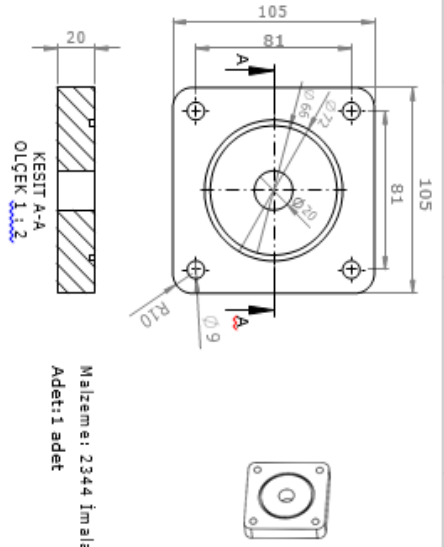
41. Küçükçobanoğlu, Y. ve Yıldız Aktaş, L., "Nanokompozit Kaynağı ve Uygulama Alanı Olarak Bitkiler." *Marmara Fen Bilimleri Dergisi* 30.4, 429-436 (2018).
42. Adeosun, Samson O., et al. "Review of green polymer nanocomposites." *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 11.04,385 (2012).
43. Prof.Dr.Bilsen Besengil, "Kompozitler (Temel İlkeler/Test Modülleri), *Gazi Kitapevi*, Ankara (2016).
44. Şen, F., Palancıoğlu,H., and Aldaş, K.. "Polimerik nanokompozitler ve kullanım alanları." *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, (2010).
45. Arslan, F., "Karbon Nanotüp Takviyeli Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi." Diss. Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı*, Ankara (2011).
46. Celep, Ş., "Nanoteknoloji ve tekstilde uygulama alanları", *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 21-44, (2007).
47. Lalegül Ülker, Ö., "Elektromanyetik nanokompozitlerin biyoteknoloji uygulamalarına yönelik olarak üretimi ve geliştirilmesi." *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2020).
48. Kaybal, H. B. "Karbon Nanotüp Takviyeli Karbon Elyaf–Epoksi Nanokompozit Malzemelerin Üretilmesi ve Delme Parametrelerinin İncelenmesi." *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (2015).
49. Bahçegül, E., "Tarımsal atıkların çevre dostu plastıklere dönüşümü." *Bilim ve Teknik* 521.2, 45-50 (2011).
50. Kılınç, M., Tomar, O. and Çağlar, A., "Biyobozunur Gıda Ambalaj Malzemeleri." *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 17.3, 988-996 (2017).
51. Hamamcı, B., "Yeşil kompozitlerde Biyopolimerlerin Kullanımının Önemi." *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi* 8.1: 12-24.
52. Can, N. and Ersoy, M. S., "Nanolif Yapılı Polimerik Doku İskeleleri." *Tekstil ve Mühendis*, 21: 95, 38-50, (2014).
53. Yoruç, A. B. H., & Uğraşkan, V. Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17(1), 318-337 (2017).
54. Karagöz, F., "Poli (D, L-Laktik Asit-Ko-Serin-Nh2) Kopolimerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu." *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü* (2014).
55. Akarsu, U., "Biyobozunur Polimer Nanokompozit Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 11-38, (2011).

56. Üner, İ. ve Koçak, E. D., "Poli (laktik asit)'in kullanım alanları ve nano lif üretimdeki uygulamaları", *İstanbul Ticaret Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 11 (22): 79–88 (2012).
57. Terzioğlu, P. and Kalemtaş, A., "Kemik Doku Mühendisliği Uygulamaları için Polilaktik Asit-Hidroksiapatit Kompozitler."(2017).
58. Evcin, A. and Özdem, M. F., "Cam Fiberle Güçlendirilmiş Hidroksiapatit Üretimi." *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi* 19.1,170-176 (2019).
59. Cook SD, Kay JF, Thomas KA, Jarcho M. "Interface mechanics and histology of titanium and hydroxylapatite-coated titanium for dental implant applications." *Int J Oral Maxillofac Implants*. 2:15-22, (1987).
60. Uzun, G., and Keyf, F., "Surface characteristics of the implant systems and osseointegration." *Atatürk Üniversitesi* (2007).
61. Raigrodski AJ. Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. *J Prosthet Dent*. 92(6), 557-62 (2004).
62. Yıldırak, M., Türker Ş. B. ve Özkan, Y.. "Zirkonyum Oksit Altyapı ve Kaplama Seramik Bağlantı Mekanizması ve Bağlantıyı Etkileyen Faktörler." *Avrupa Diş Hekimliği Araştırmaları Dergisi* 3.1: 63-68.
63. Bağış, C., "TiO₂ Kullanımının Pva Esaslı Biyobozunur Kompozitlerin Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi." *Selçuk-Teknik Dergisi* 14.2, 997-1004 (2015).
64. Demirkol, N., "Koyun hidroksiapatit esaslı kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 7-9. 31-39, 66-69. 111-113, (2013).
65. Kokubo, T. and Takadama, H., "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity", *Biomaterials*, 27 (15): 2907–2915 (2006).
66. Teker, D. "Hidrotermal Ön-İşlem Yapılmış Titanyum Yüzeyinin Yapay Vücut Sıvısı (SBF) Yardımıyla Apatit Mineraliyle Kaplanması." Yüksek Lisans Tezi, *GYTE Fen Bilimleri Enstitüsü*, Gebze, (2010).
67. Gross, K. A., & Rodríguez-Lorenzo, L. M. Sintered hydroxyfluorapatites. Part II: Mechanical properties of solid solutions determined by microindentation. *Biomaterials*, 25(7-8), 1385-1394 (2004).
68. Mao, D., Li, Q., Bai, N., Dong, H. and Li, D., "Porous stable poly (lactic acid)/ethyl cellulose/hydroxyapatite composite scaffolds prepared by a combined method for bone regeneration", *Carbohydrate Polymers*, 180: 104–111 (2018).
69. Hench, LL ve Wilson, J. "An introduction to bioceramics", *World scientific*, 226 (4675), 630-636 (1984).

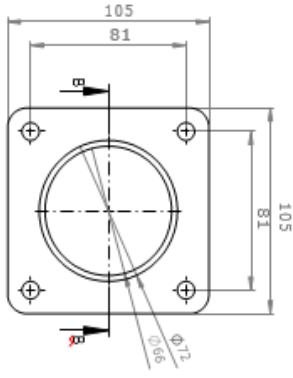
70. Kothapalli, C. R., Shaw, M. T. and Wei, M., "Biodegradable HA-PLA 3-D porous scaffolds: effect Mof nano-sized filler content on scaffold properties", *Acta Biomaterialia*, 1 (6): 653–662 (2005).
71. Yan, S., Yin, J., Yang, Y., Dai, Z., Ma, J., Chen, X., "Surface-grafted silica linked with L-lactic acid oligomer: A novel nanofiller to improve the performance of biodegradable poly(L-lactide)", *Polymer*, 48: 1688-1694 (2007).
72. Fonseca, C., Ochoa, A., Ulloa, M. T., Alvarez, E., Canales, D. and Zapata, P. A., "Poly (lactic acid)/TiO₂ nanocomposites as alternative biocidal and antifungal materials", *Materials Science And Engineering*, 57: 314–320 (2015).

EK AÇIKLAMALAR

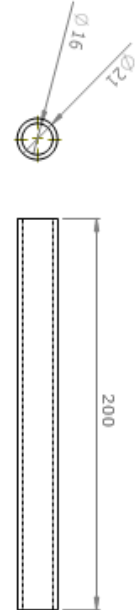
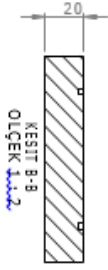
NUMUNE KALIPLARI TEKNİK RESİMLERİ



Malzeme: 2344 İmalat Çelîği
Adet: 1 adet



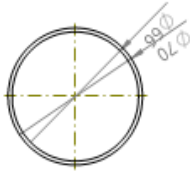
Malzeme: 6063 T6 Alüminyum
Adet: 1 adet



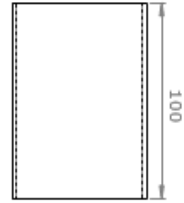
Malzeme: 1/2 paslanmaz çelik boru



Malzeme: M8X180 çivata



Malzeme: 6063 alüminyum boru



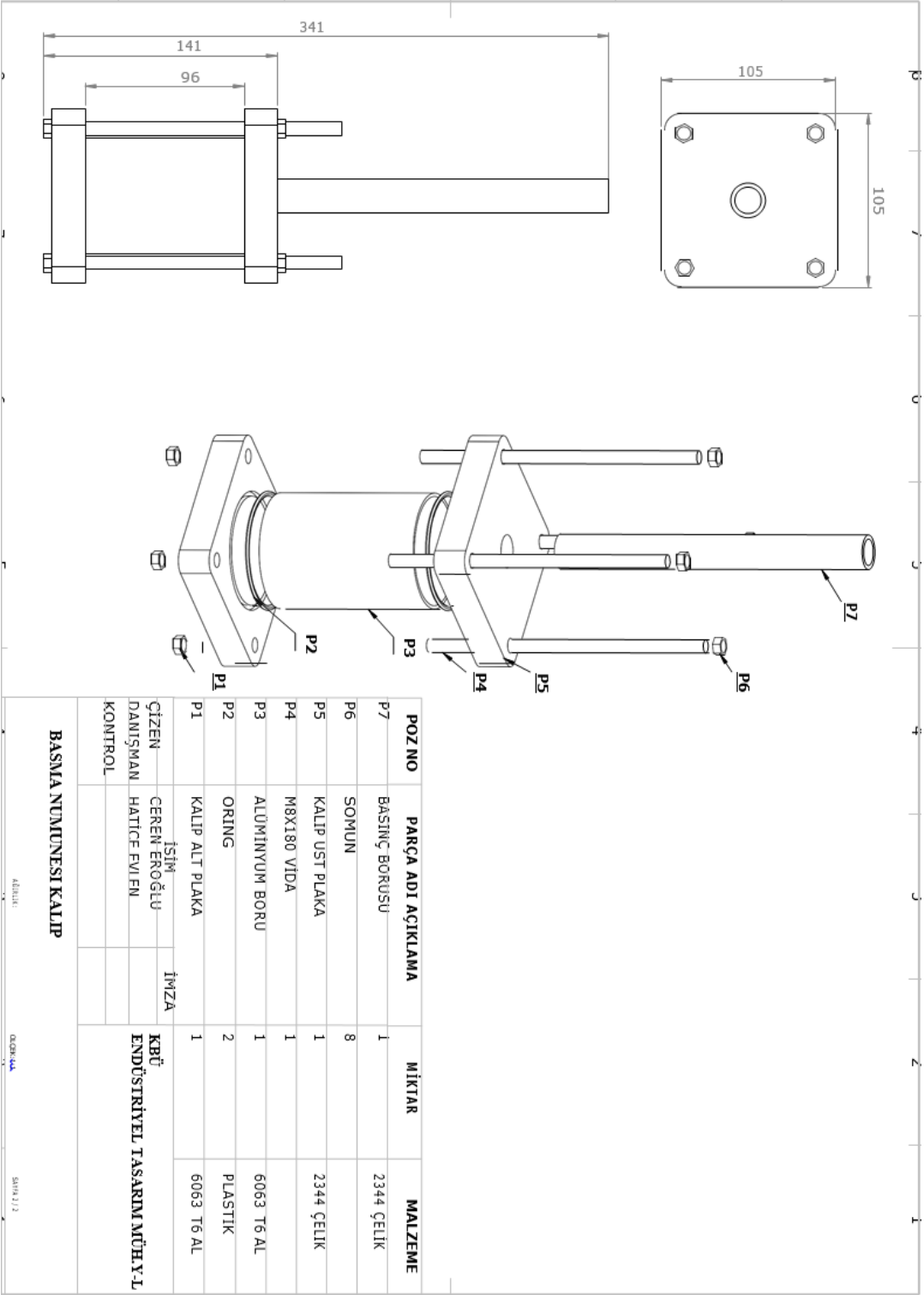
ÇİZEN	İSİM	İMZA	KBÜ
DANIŞMAN	CEREM EROĞLU		ENDÜSTRİYEL TASARIM MÜH.Y-L
KONTROL	HATİCE EVLEN		

NUMUNE KALIP TASARIMI

YATIRIM

GENEL

AYRILI



ÖZGEÇMİŞ

Sümeyye Ceren EROĞLU ilköğretim ve lise eğitimini Kocaeli'nin Gebze ilçesinde tamamladı. 2013 yılında Karabük Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Endüstriyel Tasarım Mühendisliği bölümüne başladı. 2018 yılında mezun olduktan hemen sonra Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans çalışmasına başladı. Yüksek lisans tez konusu "Takviye oranının PLA matrisli biyo nanokompozitlerin mekanik ve morfolojik özellikleri üzerine etkilerinin incelenmesi" dir.