



**UYUMLAŞTIRICILARIN KEMİK TOZU VE
HİDROKSİAPATİT DOLGULU POLİMER
MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN MEKANİK, AŞINMA
VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

**2024
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

Abdulbaset Miftah Mohamed SAGER

**Tez Danışmanları
Dr. Öğr. Üyesi Sedef ŞİŞMANOĞLU
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ**

**UYUMLAŞTIRICILARIN KEMİK TOZU VE HİDROKSİAPATİT
DOLGULU POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN MEKANİK, AŞINMA
VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

Abdulbaset Mıftah Mohamed SAGER

Tez Danışmanları

Dr. Öğr. Üyesi Sedef ŞİŞMANOĞLU

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ

T.C.

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalında

Yüksek Lisans Tezi

Olarak Hazırlanmıştır

KARABÜK

Şubat 2024

Abdulbaset Miftah Mohamed SAGER tarafından hazırlanan “UYUMLAŞTIRICILARIN KEMİK TOZU VE HİDROKSİAPATİT DOLGULU POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN MEKANİK, AŞINMA VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ ” başlıklı bu tezin Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Sedef ŞİŞMANOĞLU
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ
Tez İkinci Danışmanı, Bartın Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 23/02/2024

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu) İmzası

Başkan : Doç. Dr. Ümit TAYFUN (BARÜ)

Üye : Doç. Dr. Yasin KANBUR (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Sedef ŞİŞMANOĞLU (KBÜ)

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

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN
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.”

Abdulbaset Miftah Mohamed SAGER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

UYUMLAŞTIRICILARIN KEMİK TOZU VE HİDROKSİAPATİT DOLGULU POLİMER MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN MEKANİK, AŞINMA VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Abdulbaset Miftah Mohamed SAGER

Karabük Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanları:

Dr. Öğr. Üyesi Sedef ŞİŞMANOĞLU

Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ

Şubat 2024, 45 sayfa

Bu çalışma ile, polibütilen süksinat (PBS) bazlı kompozitlerin, farklı inorganik takviye malzemeleri olan kemik tozu (KT) ve hidroksiapatit (HAP) kullanılarak özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Polimer matris ile dolgu maddeleri arasındaki yüzey uyumsuzluk problemlerinin çözülmesi için üç farklı uyumlaştırıcı kullanılmıştır. Bu çalışmada uyumlaştırıcı olarak kullanılan malzemeler termoplastik poliüretan (TPU), etilen vinil asetat (EVA) ve maleik-grafted-polipropilendir (MA-g-PP). Kompozitlerin mekanik, morfolojik, aşınma ve termal özellikleri incelenmiştir. KT ve HAP tozlarının yüzey fonksiyonelliklerini karakterize etmek, morfolojik özelliklerinin ve kimyasal yapısının aydınlatılması için XRD, XRF, SEM ve FTIR spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Kompozit karışımları çift vidalı ekstrüderde eriyik karıştırma yöntemi kullanılarak imal edilmiştir. Enjeksiyonlu

kalıplama ile şekillendirilen kompozit malzemelerin mekanik, termal, aşınma, su emme ve morfolojik özellikleri sırasıyla; çekme, sertlik, termogravimetrik analiz (TGA), ileri-geri aşınma testi, su emme ve alan etkili taramalı elektron mikroskopisi (FESEM) testleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre uyumlaştırıcı olarak TPU'nun kullanılmasıyla beraber hem KT hem de HAP dolgulu kompozit malzemelerin mekanik, aşınma, su emme ve termal özelliklerini olumlu yönde etkilemektedir. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan MA-g-PP'nin ise kompozitlerin termal özelliklerini olumsuz etkilediği görülmüştür.

Anahtar Sözcükler : Kemik tozu, Hidroksiapatit, Polibütilen süksinat, Uyumlaştırıcı.

Bilim Kodu : 20115

ABSTRACT

Master Thesis

EFFECT OF COMPATIBILIZERS ON MECHANICAL, WEAR AND MORPHOLOGICAL PROPERTIES OF BONE POWDER AND HYDROXYAPATITE FILLED POLYMER MATRIX COMPOSITES

Abdulbaset Miftah Mohamed SAGER

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Chemistry

Thesis Advisors:

Assist. Prof. Dr. Sedef ŞİŞMANOĞLU

Assist. Prof. Dr. Mehmet YURDERİ

February 2024, 45 pages

This study aimed to improve the properties of polybutylene succinate (PBS)-based composites by using bone powder (KT) and hydroxyapatite (HAP), which are different inorganic reinforcement materials. Three different compatibilizers were used to solve the surface incompatibility problems between the polymer matrix and fillers. The materials used as compatibilizers in this study are thermoplastic polyurethane (TPU), ethylene vinyl acetate (EVA) and maleic-grafted-polypropylene (MA-g-PP). Mechanical, morphological, wear and thermal properties of composites has been examined. XRD, XRF, SEM and FTIR spectroscopy methods were used to characterize the surface functionalities of KT and HAP powders and to elucidate their morphological properties and chemical structure. Composite mixtures were manufactured using the melt mixing method in a twin screw extruder. The mechanical,

thermal, wear, water absorption and morphological properties of composite materials shaped by injection molding were characterized using tensile, hardness, thermogravimetric analysis (TGA), forward-backward wear test, water absorption and field-effect scanning electron microscopy (FESEM) tests, respectively. According to the results obtained, the use of TPU as a compatibilizer positively affects the mechanical, wear, water absorption and thermal properties of both KT and HAP filled composite materials. It has been observed that MA-g-PP used as a compatibilizer negatively affects the thermal properties of the composites.

Key Word : Bone powder, Hydroxyapatite, Polybutylene succinate,
Compatibilizer.

Science Code : 20115

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez danışmanım Dr. Öğr.Üyesi Sedef ŞİŞMANOĞLU'na yüksek lisans çalışmam sırasında gösterdiği yoğun ilgi ve rehberliğinden dolayı teşekkür etmek isterim. Ayrıca ikinci danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Mehmet YURDERİ'ye teşekkür ederim. Ayrıca bu tez çalışması boyunca testlerime yardımcı olan Doç. Dr. Yasin KANBUR'a, Doç. Dr. Ümit TAYFUN'a, Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI'ya, Doç. Dr. Aslı BEYLER ÇİĞİL'e, Doç. Dr. Muhammet Hüseyin ÇETİN'e, Dr. Öğr. Üyesi Sena KABAVE KILINÇARSLAN'a, Yüksek Makine Mühendisi Enes KILINÇARSLAN'a, Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Abdullah YILDIZ'a, Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Bengü AKIN'a, Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Esmâ KESKİN'e, Metalurji ve Malzeme Mühendisi İbrahim İNAN'a, Yüksek Kimyager Ahmed Hamdi Mirghani EL-MAHDİ'ye, Erdem BURAN'a teşekkür ederim.

Son olarak, yıllar boyunca bana gösterdikleri sonsuz sevgi ve anlayıştan dolayı aileme özellikle teşekkür etmek isterim. Onlar olmasaydı bu başarı mümkün olmazdı. Özellikle ben Türkiye'deyken çocuklarımla ilgilenen eşim, babam, annem ve kardeşlerim, özellikle kardeşim Abdulmuen'e eğitimimi tamamlamam için bana destek verdikleri için teşekkür ederim.

Bu çalışma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinatörlüğü tarafından KBÜBAP-23-YL-038 proje numarası ile desteklendiği için KBÜ-BAP birimine teşekkür ederim

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	3
GENEL BİLGİ.....	3
2.1. KOMPOZİT MALZEMELER.....	3
2.2. HİDROKSİAPATİT (HAP).....	4
2.3. KEMİK TOZU (KT)	5
2.4. POLİBÜTİLEN SÜKSİNAT (PBS)	6
2.5. UYUMLAŞTIRICILAR	7
2.5.1. Termoplastik Poliüretan (TPU)	7
2.5.2. Etilen Vinil Asetat Kopolimer (EVA)	8
2.5.3. Maleik Anhidrit Grafted Polipropilen (MA-g-PP)	8
2.6. POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	9
2.6.1. Ekstrüzyon	9
2.6.2. Enjeksiyonlu Kalıplama.....	10
BÖLÜM 3	11
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	11
3.1. MATERYALLER	11

3.2. MALZEME ÖN İŞLEMLERİ VE KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ.....	11
3.2.1. Uyumlaştırıcı Ajanların Kullanımı	11
3.2.2. Kompozit Malzemelerin Üretilmesi	12
3.3. KARAKTERİZASYON METOTLARI.....	14
3.3.1. ATR/FTIR Analizi.....	14
3.3.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)	15
3.3.3. Çekme Testi	16
3.3.4. Sertlik Testi.....	16
3.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)	16
3.3.6. Su Absorplama Testi.....	17
3.3.7. Aşınma Testi.....	18
3.3.8. XRD Analizi	19
3.3.9. XRF Analizi.....	19
BÖLÜM 4	20
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	20
4.1. KEMİK TOZU VE HİDROKSİAPATİTİN KARAKTERİZASYONU	20
4.1.1. ATR-FTIR Analizi.....	20
4.1.2. XRD Analizi	21
4.1.3. XRF Analizi.....	22
4.1.4. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi.....	23
4.2. MEKANİK TESTLER	24
4.2.1. Çekme Testi	24
4.2.2. Sertlik Testi.....	26
4.3. TERMAL ÖZELLİKLER	27
4.4. SU EMME ÖZELLİKLERİ	30
4.5. TRIBOLOJİK ÖZELLİKLER	31
4.6. MORFOLOJİK ÖZELLİKLER	35
SONUÇLAR	39
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇMİŞ	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kompozitlerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.2. Hidroksiapatitin kristal yapısı.....	5
Şekil 2.3. Kemik tozu.....	6
Şekil 2.4. a) PBS'nin sentezlenme aşamaları, b) PBS'nin kimyasal yapısı.....	6
Şekil 2.5. Ekstrüderin şematik gösterimi	9
Şekil 2.6. Enjeksiyonlu kalıplama cihazının şematik gösterimi	10
Şekil 3.1. Laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder.....	13
Şekil 3.2. Plastik enjeksiyon kalıplama cihazı.....	14
Şekil 3.3. FTIR spektrometre cihazı	15
Şekil 3.4. Alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM)	15
Şekil 3.5. Çekme testi cihazı.....	16
Şekil 3.6. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı	17
Şekil 3.7. Su emme testi fotoğrafı.....	18
Şekil 4.1. KT ve HAP ATR-FTIR grafiği.	21
Şekil 4.2. KT ve HAP XRD grafiği.	22
Şekil 4.3. KT ve HAP tozlarının FESEM görüntüleri: a) HAP tozu 2000x yakınlaştırma, b) HAP tozu 5000x yakınlaştırma, c) KT tozu 2000x yakınlaştırma, d) KT tozu 5000x yakınlaştırma.	24
Şekil 4.4. PBS ve PBS/HAP çekme grafiği.	25
Şekil 4.5. PBS ve PBS/KT çekme grafiği.....	26
Şekil 4.6. PBS ve PBS/HAP termal bozunma eğrisi.	29
Şekil 4.7. PBS ve PBS/KT termal bozunma eğrisi.	29
Şekil 4.8. PBS ve PBS/HAP su emme grafiği.	30
Şekil 4.9. PBS ve PBS/KT su emme grafiği.	31
Şekil 4.10. PBS ve PBS/HAP kütle kaybı-mesafe grafiği.	32
Şekil 4.11. PBS ve PBS/HAP spesifik aşınma oranı-mesafe grafiği.	33
Şekil 4.12. PBS ve PBS/KT kütle kaybı-mesafe grafiği.....	34
Şekil 4.13. PBS ve PBS/KT spesifik aşınma oranı-mesafe grafiği.....	34
Şekil 4.14. PBS ve PBS/HAP FESEM görüntüleri.....	36
Şekil 4.15. PBS ve PBS/KT FESEM görüntüleri.	38

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1. Kompozit malzeme üretiminde kullanılan malzemeler ve % oranları... 12	
Çizelge 4.1. KT ve HAP için gözlemlenen ve literatürde verilen pikler. 21	
Çizelge 4.2. KT XRF sonuçları..... 23	
Çizelge 4.3. HAP XRF sonuçları. 23	
Çizelge 4.4. PBS, PBS/HAP ve PBS/KT çekme testi değerleri..... 26	
Çizelge 4.5. PBS, PBS/HAP ve PBS/KT sertlik değerleri..... 27	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

cm^{-1}	: santimetre üzeri eksi bir
$^{\circ}\text{C}$: santigrat
dk	: dakika
g	: gram
m	: metre
mm	: millimetre
N	: newton
rpm	: bir dakikada devir
W	: aşınma hacmi
W_0	: kuru ağırlık
W_f	: numunenin suya daldırıldıktan sonraki ağırlığı
θ	: kutupsal açı
ρ	: yoğunluk
Δm	: aşınma miktarı
L	: kayma mesafesi
F_n	: normal kuvvet
ShoreA	: yumuşak plastikler için sertlik
Shore D	: orta sertlikteki plastikler için sertlik

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme Topluluğu)
TS	: Türk Standardı
ATR	: Attenuated Total Reflectance (Zayıflatılmış Toplam Yansıma Analizi)

FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrometer (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
FESEM	: Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Örgütü)
XRF	: X-Işınları Floresans
XRD	: X-Işınları Difraksiyon
PBS	: Polibütülen Süksinat
KT	: Kemik Tozu
HAP	: Hidroksiapatit
TPU	: Termoplastik Poliüretan
EVA	: Etilen Vinil Asetat
MA-g-PP	: Maleik-grafted-Polipropilen
PBS/ KT	: Polibütülen Süksinat / Kemik Tozu
PBS/ KT- TPU	: Polibütülen Süksinat /Kemik Tozu – Termoplastik Poliüretan
PBS/ KT- EVA	: Polibütülen Süksinat / Kemik Tozu - Etilen Vinil Asetat
PBS/ KT- MA-g-PP	: Polibütülen Süksinat / Kemik Tozu - Maleik-grafted-Polipropilen
PBS/ HAP	: Polibütülen Süksinat / Hidroksiapatit
PBS/ HAP- TPU	: Polibütülen Süksinat / Hidroksiapatit -Termoplastik Poliüretan
PBS/ HAP- EVA	: Polibütülen Süksinat / Hidroksiapatit - Etilen Vinil Asetat
PBS/ HAP- MA-g-PP	: Polibütülen Süksinat / Hidroksiapatit - Maleik- grafted Polipropilen
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TPE	: Termoplastik Elastomerler
PP	: Polipropilen
MA	: Maleik anhidrit

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Sürdürülebilir kalkınma ve malzemelerin çevreye etkisi konusunda artan endişeler nedeniyle, biyolojik olarak parçalanabilen malzemeler son yıllarda yoğun ilgi görmüştür. Fosil kaynakların sınırlı olması ve buna karşılık gelen CO₂ emisyonu endişesi nedeniyle, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen hammaddeler PBS ve kopolimerlerinin sentezine aday olmuştur [1-2].

Hidroksiapatit (HAP) veya kristal kalsiyum fosfat, insan kemiklerinin ve dişlerinin ana inorganik bileşenidir. Ca₅(PO₄)₃(OH) formülüne sahip, kalsiyum apatitin doğal olarak oluşan bir mineral formudur ve asıl çekiciliği olağanüstü biyouyumluluğunda ve dolgu malzemesi olarak kullanmında yatmaktadır [3-4].

Kemik tozu zengin içeriğinden dolayı biyomedikal ve dolgu matrisi olarak kullanılır.

Bazen termoplastik kauçuklar olarak adlandırılan termoplastik elastomerler (TPE), hem termoplastik hem de elastomerik özelliklere sahip malzemelerden oluşan bir kopolimerler sınıfı veya fiziksel bir polimer karışımıdır. TPU'nun da içinde bulunduğu ISO 18064' göre altı genel ticari TPE sınıfı bulunmaktadır [5].

EVA (etilen-vinil asetat kopolimer) plastik hammaddesidir, kauçuğa benzer esneklik ve yumuşaklığa sahip malzemeler üretmek için kullanılabilir [6]. Maleik anhidrit aşıllı polipropilen (MA-g-PP), çok etkili olan ve arayüzde doğal elyaf ve polimer matris için yaygın olarak kullanılan bir bağdaştırıcıdır.

Polimer kimyasında uyumluluk, karışmayan bir polimer karışımına stabilitelerini artıracak bir maddenin eklenmesidir. Polimer karışımları tipik olarak kaba, kararsız faz morfolojileriyle tanımlanır; bu da zayıf mekanik özelliklerle sonuçlanır. Sistemin

uyumlu hale getirilmesi, önceden karışmayan iki polimer arasında etkileşimler yaratarak daha kararlı ve daha iyi harmanlanmış bir faz morfolojisi oluşturacaktır. Bu, yalnızca karışımın mekanik özelliklerini geliştirmekle kalmaz, aynı zamanda genellikle tek bir saf bileşenle elde edilemeyen özellikler de sağlar. Polimerlerin harmanlanması, birden fazla polimerin arzu edilen özelliklerini bir araya getirdiği için yeni malzemelerin geliştirilmesinde ekonomik açıdan çekici bir yaklaşımdır. Polaritelerdeki büyük fark ve yüksek arayüz gerilimi nedeniyle TPU, EVA ve MA-g-PP; PBS gibi polimer matrisler ve dolgu malzemeleri (HAP ve/veya kemik tozu) ile harmanlanabilir. EVA gelişmiş özelliklere sahip kompozit köpükler oluşturmak için ve diğer polimer matrislerle harmanlama işleminde kullanılmaktadır. Termoplastik Poliüretan (TPU), üstün fiziksel özelliklere çok yönlü bir malzemedir. Termoplastik poliüretan (TPU), alternatif sert ve yumuşak bölümlerden [5, 7] oluşan bir blok kopolimerdir; sert bölüm esas olarak diizosiyanat ve küçük moleküllü zincir genişleticiden oluşur; yumuşak bölüm genellikle polyeater veya polieter glikoldür [8], [9]. TPU'nun özel zincir yapısı ona kauçuğun yüksek elastikiyetini ve termoplastiğin kalıplanabilirliğini kazandırır.

Bu çalışmada dolgu maddesi olarak seramik sanayisinde kullanılan kemik tozunun ve hidroksiapatitin kimyasal, fiziksel yapısının aydınlatılması ve morfolojisi hakkında bilgi sahibi olabilmek için ATR/FTIR, XRD, XRF ve FESEM analizleri yapılacaktır. Bu çalışmanın amacı inorganik yapılu kemik tozu ve hidroksiapatit dolgu maddeli polibütilen süksinat (PBS) polimer bazlı kompozitlerin üç farklı uyumlaştırıcı olarak kullanılan TPU, EVA, MA-g-PP'nin mekanik, termal, aşınma, su emme ve morfolojik özelliklerine etkisinin incelenmesidir.

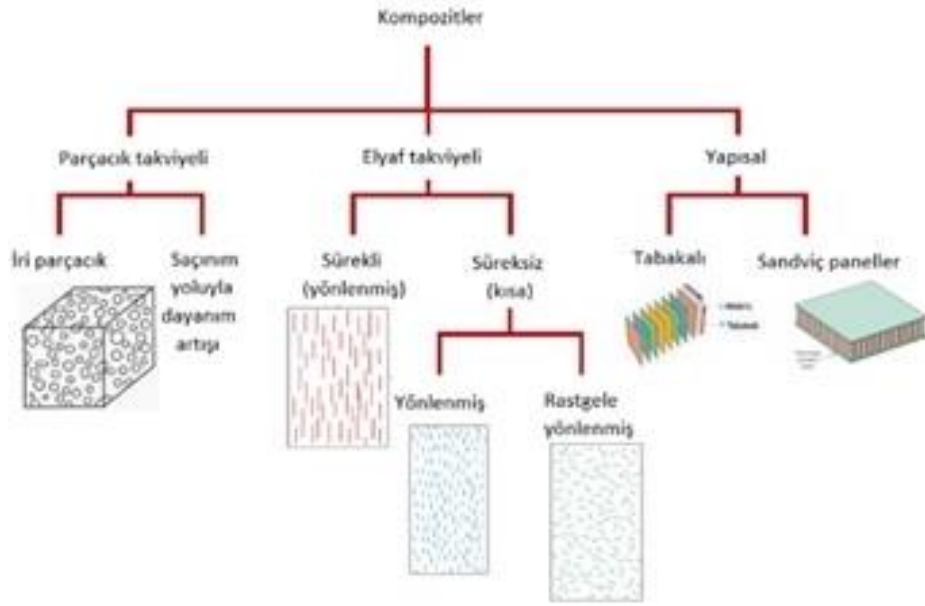
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

2.1. KOMPOZİT MALZEMELER

İki veya daha fazla bileşenin birbiri içinde çözünmeden iyi özelliklerinin bir araya getirilmesi ile elde edilen geleneksel malzemelere alternatif olan malzemelerdir. Kompozit malzemeler matris ve takviye fazı olmak üzere iki faz içermektedir [10-11]. Matris fazı kompozitin ana bileşenidir ve sürekliliği sağlamaktadır. Kompozit malzemelerde polimer, metal ve seramik olmak üzere üç farklı çeşit matris fazı olabilmektedir [10-11]. Takviye fazı ise matris fazına eklendiğinde kompozitin mekanik, termal vb. özelliklerini etkilemektedir. Takviye fazının geometrisi, matris içinde dağılımı, lifli veya parçacıklı olması kompozit malzemenin özelliklerine etki etmektedir [10-11].

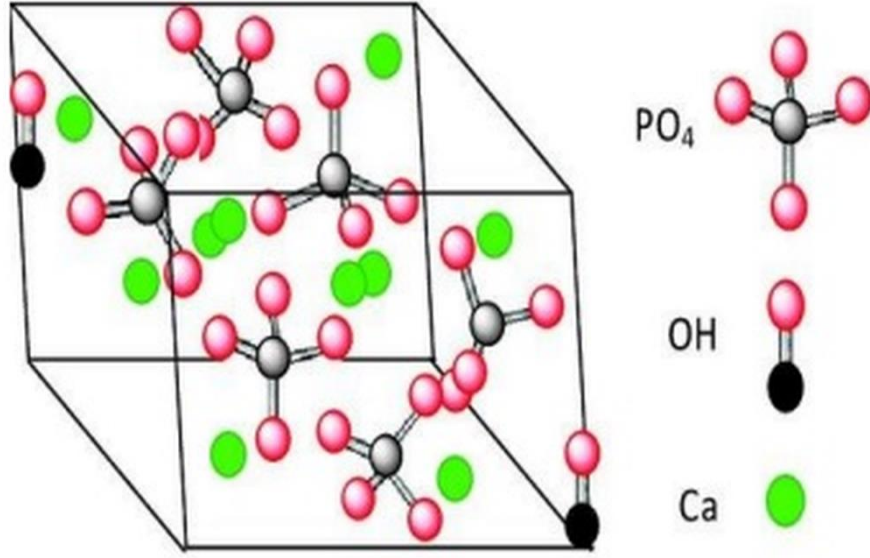
Kompozit malzemeler sağlık, tarım, otomotiv, uçak, ayakkabı, savunma, elektronik gibi birçok alanda üstün özellikleri sayesinde kullanılmaktadır [12]. Kompozit malzemelerin hafifliği, aşınma direncinin yüksek olması, mekanik özelliklerinin iyi olması tercih edilen bir malzeme olmasının temel sebepleridir [12].



Şekil 2.1. Kompozitlerin sınıflandırılması [10].

2.2. HİDROKSİAPATİT (HAP)

Hidroksiapatit (HAP) veya kristal kalsiyum fosfat, insan kemiklerinin ve dişlerinin ana inorganik bileşenidir. $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ formülüne sahip, kalsiyum apatitin doğal olarak oluşan bir mineral formudur ve asıl çekiciliği olağanüstü biyouyumluluğunda yatmaktadır [3]. Yine de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ genellikle kristal birim hücrenin iki varlık içerdiğini belirtmek için yazılır. Hidroksiapatit, kompleks apatit grubunun hidroksil uç üyesidir. OH^- iyonu florür, klorür veya karbonat ile değiştirilerek florapatit veya klorapatit üretilebilir [3]. Hidroksiapatit, memelilerdeki karmaşık dokuların mineral kısmına yakın benzerliğinden dolayı, kişisel bakım endüstrisi de dahil olmak üzere birçok biyolojik uygulamada esastır [13]. Hidroksiapatit, kokulu kimyasallara bağlanarak bu malzemelerle kompleksler oluşturularak koku giderici olarak, ayrıca diş minesini güçlendirerek ve diş çürümesini reminalize ederek çürükleri önlemede de kullanılmaktadır [13]. Hidroksiapatit, ıslak kimyasal biriktirme, biyomimetik biriktirme, sol-jel yolu (ıslak kimyasal çökeltme) veya elektrodpozisyon gibi çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir [14].



Şekil 2.2. Hidroksiapatitin kristal yapısı [4].

2.3. KEMİK TOZU (KT)

Sığır kesim tesislerinin yan ürünü olan kemik tozu (KT), yağ, protein, amino asitler, inorganik elementler ve vitaminlerden oluşur. Zengin içeriğinden dolayı biyomedikal ve yem sanayinde kemik unu olarak kullanılır. Ayrıca kemik, bitkilerin fizyolojik ve biyokimyasal işlemlerini sürdürebilmeleri için ihtiyaç duydukları kalsiyum (Ca) ve fosfor (P) başta olmak üzere çok miktarda inorganik element içerir. KT uzun yıllardır tarımda Ca ve P kaynağı olarak kullanılmaktadır; ancak bitki büyümesi ve gelişmesi üzerindeki etkileri henüz ayrıntılı olarak araştırılmamıştır [15]. Ayrıca seramik sektöründe de kemik tozu kullanılmaktadır.

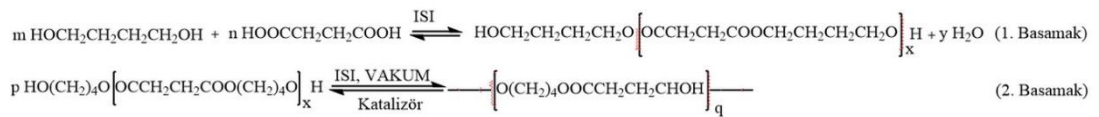


Şekil 2.3. Kemik tozu [16].

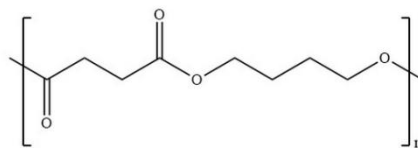
2.4. POLİBÜTİLEN SÜKSİNAT (PBS)

Polibütillen Süksinat (PBS), süksinik asit ve 1-4- bütandiolün polikondenzasyonu ile oluşturulan, biyolojik olarak parçalanabilen yarı kristalli bir termoplastik polyesterdir [17]. Her iki malzeme de glikoz ve sakaroz gibi yenilenebilir ham maddelerden fermente edilebilir veya petrol bazlı ham maddelerden üretilebilir. PBS, toprak altında mikroorganizmalarla birlikte su ve karbondioksite ayrılan, biyolojik olarak parçalanabilen bir plastiktir ve bileşikleri, ısı direnci ve mükemmel dengeli mekanik özellikler gibi birçok avantaja sahiptir [17].

(a)



(b)



Şekil 2.4. a) PBS'nin sentezlenme aşamaları, b) PBS'nin kimyasal yapısı.

2.5. UYUMLAŞTIRICILAR

Hidrofobik polimer ve hidrofilik yapıdaki dolgu maddeleri arasında zayıf arayüzey yapışması, kompozitlerin bazı mukavemet özelliklerinde azalmaya ve suya olan afinitesinin artmasına neden olur [18]. Polimer kompozitlerin özellikleri, uyumlaştırıcılar ve birleştirme ajanları gibi reaktif fonksiyonel grupların eklenmesiyle geliştirilebilir [18].

Bir polimere bir uyumlaştırıcı aşlamak, polimer ve dolgu maddesi arasındaki karışabilirliği artırır, bu da genel mekanik ve termal özellikleri iyileştirir. Uyumlaştırıcılar, polimer kompozitler alanında önemli bir potansiyele sahiptir; özellikle, 1) polimer matrisi ile dolgu maddesi veya takviye arasındaki ara yüzey uyumluluğunu ve 2) dolgu maddesinin veya takviyenin matris içindeki dağılımını iyileştirme, böylece kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirme potansiyeline sahiptirler [19]. Uyumlaştırıcılar tipik olarak, farklı polaritelere sahip iki malzemeye fiziksel veya kimyasal olarak bağlanabilen amfifilik gruplar içerir, böylece iki malzeme arasındaki ara yüzey yapışması, kararlı bir yapı oluşturmak üzere güçlendirilir; bu sonuçta dağınık ve sürekli fazları uyumlu hale getirir [19].

2.5.1. Termoplastik Poliüretan (TPU)

TPU, esneklik, şeffaflık ve yağa, kimyasal solventlere ve aşınmaya karşı dayanıklılık gibi birçok mükemmel özelliğe sahip bir tür termoplastik elastomerdur [20]. Teknik olarak TPU'lar, sert ve yumuşak bölümlerden oluşan doğrusal bölümlü blok kopolimerlerden oluşur. Sert ve yumuşak segmentlerin kombinasyonlarının çeşitliliği nedeniyle TPU'lar, yumuşak ve esnek elastomerlerden (plastikler ve kauçuklar arasındaki boşluğu dolduran elastik malzemeler) yüksek modüllü sert plastiklere kadar farklı malzemeler olarak formüle edilebilir [10, 20]. Ayrıca TPU, belirli bir görünüm ve yangın geciktiricilik, biyouyumluluk, optik berraklık ve daha fazlası gibi özellikleri elde etmek için belirli maddelerle veya farklı oranlarda bileşiklerle karıştırılabilir. TPU tamamen termoplastiktir ve bu nedenle eritilerek işlenebilir [20]. Ekstrüzyona tabi tutulabilir; enjeksiyonla kalıplanmış ve geleneksel ekipman kullanılarak üflemlerle kalıplanmıştır. Diğer işlemler arasında sıkıştırılmalı kalıplama, vakumla şekillendirme

ve çözelti kaplama yer alır. TPU, tipik aşırı kalıplama işlemlerini kullanarak çeşitli sert termoplastik alt tabakalara kimyasal olarak bağlanacaktır [20].

Mükemmel aşınma direnci, yumuşak, elastik ve iyi eğilme mukavemeti, çatlaklara karşı direnç, iyi çekme özelliği ve uzama katsayısı, iyi dokunsal özellikler, bileşik ve özellik çok yönlülüğü, geniş bir sıcaklık aralığında iyi esneklik, uzun süreli sıkıştırma sonrasında düşük büzülme ve şekil değiştirme oranı, yağa, yağlayıcıya ve alifat hidrokarbon solvente karşı dayanıklılık, oksidasyona, ozona ve yaşlanmaya karşı dayanıklılık ve yeşil çevre koruma ürünü olması TPU'nun özellikleridir [10, 20].

2.5.2. Etilen Vinil Asetat Kopolimer (EVA)

EVA (etilen-vinil asetat kopolimer) plastik hammaddesidir, EVA, kauçuğa benzer esneklik ve yumuşaklığa sahip malzemeler üretmek için kullanılabilir [21-22]. Vinil asetat oranı arttıkça etilen vinil asetatın sertliği azalmaktadır. Sertliğin azalmasından dolayı meydana gelen esnek yapı, sert polimerlerin toklaştırılmasında yaygın olarak tercih edilmektedir [21]. EVA, ayakkabıların çok ötesinde imalatta da çok faydalıdır. Köpük ayakkabı malzemesi, fonksiyonel dökme film, ambalaj filmi, sıcakta eriyen yapıştırıcı, tel ve kablo ve oyuncaklar ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [21]. Ayakkabı malzemesi Çin'de EVA reçinesinin ana uygulama alanıdır. Ayakkabılarda kullanılan EVA reçinesinde vinil asetat içeriği genellikle %15 ~ %22 arasındadır [21-22]. Yumuşak, elastik ve kimyasal korozyon direnci nedeniyle EVA reçine karışımları ve köpükleri orta ve yüksek dereceli seyahat ayakkabıları, yürüyüş ayakkabıları, terlikler ve sandaletlerin tabanlarında ve iç malzemelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [21-22].

2.5.3. Maleik Anhidrit Grafted Polipropilen (MA-g-PP)

Maleik anhidrit aşılanmış polipropilen (MA-g-PP) olarak bilinen değiştirilmiş bir tür polipropilen (PP), PP omurgasına kimyasal olarak bağlı maleik anhidrit (MA) gruplarına sahiptir [23]. Maleik anhidrit, aşılama işlemi sırasında polipropilen zincirleriyle reaksiyona girerek iki element arasında kovalent bağlar oluşturur [23].

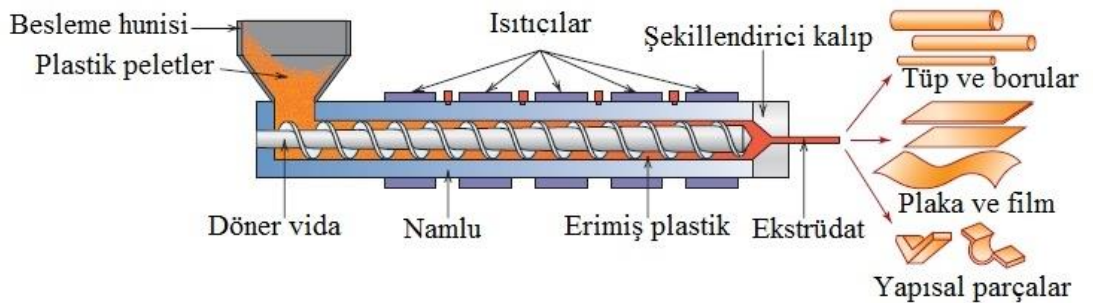
Dolgu maddelerinin polimer matris içinde homojen olarak dağılması ve polimer matris ile dolgu maddeleri arasındaki güçlü arayüzey yapışması ile ilgili problemlerin üstesinden gelinmesi için uyumlaştırıcı olarak kullanılmaktadır [23-24]. Yani MA-g-PP, polimer matris ile dolgu maddeleri arasındaki gelişmiş arayüzey yapışmasının yanı sıra uyumluluk ve iyi bir dağılım sağlayabilir [23-24].

2.6. POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

Matris fazı olarak kullanılan polimerin termoplastik veya termoset olmasına göre üretim yöntemi seçilmektedir. Epoksi reçine bazlı polimer kompozitlerin üretimi için elle yatırma, basınçlı kalıplama ve döküm kalıplama gibi yöntemler kullanılmaktadır [10]. Termoplastik matrise sahip olan polimer kompozitlerin üretilmesinde genellikle ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama kullanılmaktadır [10].

2.6.1. Ekstrüzyon

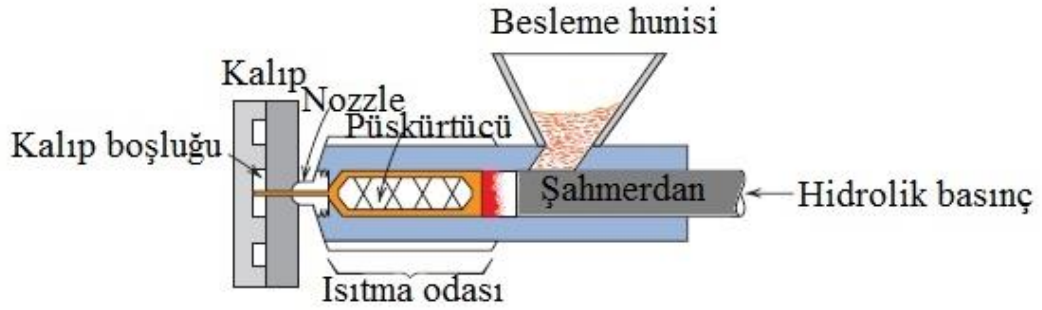
Bu yöntemde granül veya toz halindeki termoplastik matrise, lif veya toz dolgu maddeleri, uyumlaştırıcılar ve diğer bileşenler belirli ağırlık oranlarında belirli bir sıcaklıkta ve dönme hızında eklenmesiyle bir eriyik karıştırma yöntemidir. Hazneye üstten istenilen karışıma ait tüm malzeme alt çıkış vanası kapalıyken eklendikten sonra belirlenen süre boyunca ekstrüder içinde karışması sağlanır [10]. Daha sonra, alt çıkış vanası açılarak iplikler halinde polimer kompozit karışımı elde edilmektedir. Ekstrüderin şematik gösterimi Şekil 2.5’de verilmiştir.



Şekil 2.5. Ekstrüderin şematik gösterimi [25].

2.6.2. Enjeksiyonlu Kalıplama

Bu yöntem bir şekillendirme prosesidir. Ekstrüderden elde edilen iplik şeklindeki polimer kompozit karışımı önceden belirlenen sıcaklığa ısıtılmış tabanca içinde eritilir. Daha sonra tabanca içinde eriyen karışım basınç altında standard çekme numunesi veya aşınma numunesi şeklindeki kalıplara beslenir. Kalıbın içini dolduran malzeme soğuduktan sonra kalıp açılarak malzeme alınır. Çok kısa zamanda parçaların üretilmesine olanak sağlayan bir yöntemdir [25]. Şekil 2.6’da enjeksiyonlu kalıplamanın şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.6. Enjeksiyonlu kalıplama cihazının şematik gösterimi [25].

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tezde, polibütülen süksinat (PBS) bazlı, kemik tozu dolgulu ve hidroksiapatit dolgulu kompozit malzemelere termoplastik poliüretan (TPU), etilen vinilasetat (EVA) ve maleik anhidrit-graft-polipropilen (MA-g-PP) uyumlaştırıcılarının etkisi incelenmiştir. Bu bölümde kompozitlerin hazırlanması hakkında bilgiler dışında, tozların ve kompozitlerin karakterizasyonu için yapılan analizlerin işleyişi hakkında bilgi verilmiştir.

3.1. MATERYALLER

Polibütülen süksinat (PTT MCC Biochem Company Limited), PTT Global Chemical Public Company Limited (GC) ve Mitsubishi Chemical Corporation (MCC)'den tedarik edilmiştir. Termoplastik poliüretan (Pearlthane® ECO D12T85), Lubrizol Advanced Materials Spain SL (FKA Merquinsa)'den satın alınmıştır. ASTM D6866 standardına göre TPU'nun biyokütle oranı % 46'dır. Kemik tozu Kütahya Seramik A.Ş.'den temin edilmiştir. Hidroksiapatit ($M_A=502,31$ g/mol) Sigma Aldrich firmasından satın alınmıştır.

3.2. MALZEME ÖN İŞLEMLERİ VE KOMPOZİT MALZEMELERİN ÜRETİLMESİ

3.2.1. Uyumlaştırıcı Ajanların Kullanımı

Termoplastik poliüretan (TPU), etilen vinilasetat (EVA) ve maleik anhidrit-graft-polipropilen (MA-g-PP) ağırlıkça % 5 oranında kompozit malzeme üretim aşamasında çift vidalı ekstrüdere beslenmiştir.

3.2.2. Kompozit Malzemelerin Üretilmesi

Saf PBS, PBS/Kemik tozu (KT) ve PBS/Hidroksiapatit (HAP) örnekleri, 210 °C'de 100 rpm'de 5 dakika boyunca çift vidalı mikro-ekstrüderde (15 ml mikro-bileşik, DSM Xplore) karıştırılmıştır. Tüm kompozitlerde ağırlıkça % 30 sabit kemik tozu ve hidroksiapatit kullanılmıştır. Karıştırma işlemi sonrasında kompozit numunelerin enjeksiyon kalıplama işlemi Thermo Scientific Haake Mini Jet II enjeksiyon cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2). Kalıplama işlemi sırasında kalıp sıcaklığı 110 °C, enjektör sıcaklığı ise 180 °C olarak belirlenmiştir. Enjeksiyon basıncı 800 bar, enjeksiyon sonrası basınç ise 200 bar olarak ayarlanmıştır. Enjeksiyon işlemi sonucunda elde edilen çekme numunesinin uzunluğu 70 mm, genişliği 12 mm, et kalınlığı ise 2 mm boyutlarındadır (ISO 527-2- 5A). Çizelge 3.1'de üretilen kompozit malzemelerde kullanılan malzemeler ve yüzde (%) oranları verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kompozit malzeme üretiminde kullanılan malzemeler ve % oranları.

Malzeme	Kod	Ağırlık (%)					
		Kemik Tozu	Hidroksiapatit	PBS	TPU	EVA	MA-g-PP
Saf Polibütillen süksinat	PBS			100			
Polibütillensüksinat/Kemik tozu	PBS/KT	30		70			
Polibütillensüksinat/Termoplastik poliüretan-Kemik tozu	PBS/TPU-KT	30		65	5		
Polibütillensüksinat/Etilen vinil asetat-Kemik tozu	PBS/EVA-KT	30		65		5	
Polibütillensüksinat/Maleik anhidrit graft polipropilen-Kemik tozu	PBS/MA-g-PP-KT	30		65			5
Polibütillensüksinat/Hidroksiapatit	PBS/HAP		30	70			
Polibütillensüksinat/Termoplastik poliüretan-Hidroksiapatit	PBS/TPU-HAP		30	65	5		
Polibütillensüksinat/Etilen vinil asetat-Hidroksiapatit	PBS/EVA-HAP		30	65		5	
Polibütillensüksinat/Maleik anhidrit graft polipropilen-Hidroksiapatit	PBS/MA-g-PP-HAP		30	65			5



Şekil 3.1. Laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstrüder [10].



Şekil 3.2. Plastik enjeksiyon kalıplama cihazı [26].

3.3. KARAKTERİZASYON METOTLARI

3.3.1. ATR/FTIR Analizi

Kemik tozu ve hidroksiapatit tozlarının FTIR analizi IR-spektrometresi (BRUKER ALPHA FT-IR SPEKTROMETRE VE MİKROSKOBU) ile $4500-500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında yapılmıştır (Şekil 3.3) [10].



Şekil 3.3. FTIR spektrometre cihazı [27].

3.3.2. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)

Hazırlanan kompozitlerde kemik tozu ve hidroksiapatit dolgularının dağılımlarını ve polimer dolgu maddesi ara yüzeyini incelemek için kırılma yüzeyleri altınla kaplanarak Carl Zeiss Ultra Plus Gemini marka alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM ile Oberkochen, Almanya) (Şekil 3.4) tarafından x500, x2000 ve x5000 büyütmede FESEM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 3.4. Alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) [27].

3.3.3. Çekme Testi

Çekme testleri ISO 527-2 standartlarına göre 5 mm/dk çekme hızında Shimadzu test cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5). Çekme testi sonuçları 5 ölçümün ortalaması alınarak elde edilmiştir. Deneyler sonucunda çekme gerilmesi/ yüzde uzama grafikleri elde edilmiştir.



Şekil 3.5. Çekme testi cihazı [10].

3.3.4. Sertlik Testi

Kompozitlerin Shore sertliği ölçümleri ISO 7619-1'e göre Zwick R5LB041 sertlik cihazı ile 3 tekrar alınarak yapılmıştır.

3.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

PBS ve kompozitlerinin termal analizi, Hitachi STA 7300 Termogravimetrik Analizör cihazında 10 °C/dak ısıtma hızında 25-600 °C aralığında yapılmıştır.



Şekil 3.6. Termogravimetrik analiz (TGA) cihazı [27].

3.3.6. Su Absorplama Testi

ASTM D570 prosedürüne göre şartlandırılmış olan numunelerin su emme testleri, oda sıcaklığında, standart çekme testi numunelerinin eşit hacimde su içeren torbalara konularak yapılmıştır. Suyun içerisinden numuneler alınmıştır ve yüzey suyunu uzaklaştırmak için silinmiştir ve ardından derhal yeniden tartılmıştır ve yeniden suya daldırılmıştır (Şekil 3.7). Kuru ağırlığı tartılmış olan (W_0) numunelerin su emme yüzdeleri Eşitlik 3.1’de verilen formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Su Emme} = \frac{W_f - W_0}{W_0} \times 100 \quad (3.1.)$$

Formülde yer alan W_f , numunelerin suya daldırıldıktan sonraki ağırlığını göstermektedir.



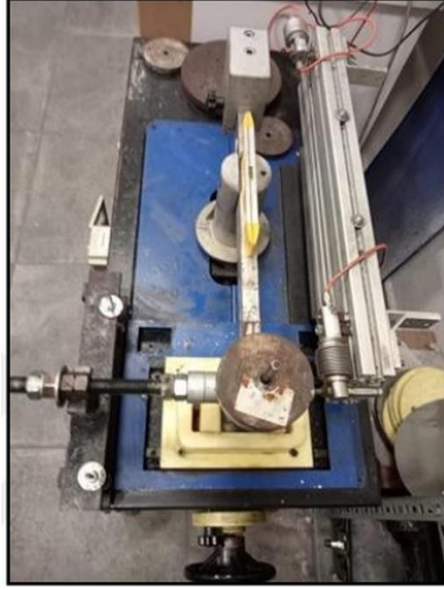
Şekil 3.7. Su emme testi fotoğrafı [10].

3.3.7. Aşınma Testi

ASTM G133'e göre (Lineer Pistonlu Top-on-Düz Kayma Aşınması için Standart Test Yöntemi), kemik tozu ve hidroksiapatit takviyeli PBS'nin tribolojik testleri Lineer-Pistonlu hareket olarak gerçekleştirilmiştir. Enjeksiyon ile kalıplanmış numunelerin tribolojik performansı, Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Laboratuvarlarında bulunan yerli bir tribometre (TURKYUS RTW, Türkiye) (Şekil 3.8) test cihazı kullanılarak değerlendirilmiştir. Deney sonunda ağırlık kaybı ve spesifik aşınma oranı ölçülerek kaydedilmiştir. Numunelerin aşınma özellikleri, yüksek sertlikte küresel bir çelik bilyeye (AISI 52100) karşı incelenmiştir. Tribo testleri, numunelerin enjeksiyon kalıplama akış yönüne paralel olarak, oda sıcaklığında, 2 Hz frekans değerinde gerçekleştirilmiştir. Kayma hızı 0,05 m/s ve kayma mesafesi 1200 m olarak alınmıştır. Numuneler, kayma testinden önce ve sonra, yüksek hassasiyetli (0,0001 g) dijital elektronik bir terazide (Precisa XB 220A) tartılmıştır. Kompozitlerin spesifik aşınma oranı (SWR) değerleri Eşitlik 3.2'e göre hesaplanmıştır:

$$SWR = \frac{\Delta m}{\rho L F_n} \quad (3.2.)$$

Δm aşınma miktarı (g), ρ yoğunluk (g/cm^3), L kayma mesafesi (m), ve F_n normal kuvvet (N).



Şekil 3.8. Aşınma test cihazı [28].

3.3.8. XRD Analizi

HAP ve kemik tozunun fazını belirlemek için bir RIGAKU XRDD/MAX/2200/PC cihazı kullanılarak X-ışını kırınım analizi (XRD) yapıldı. Dalga boyu $\lambda=1.54056$ olan CuK α ışını kullanılmış, tarama açısı (2θ) $10-60^\circ$ arasında ve tarama hızı $2^\circ/dakikadır$.

3.3.9. XRF Analizi

Kemik tozu ve hidroksiapatitin kimyasal bileşimleri XRF (X-Işınları Floresans) yöntemi ile Rigaku ZSX Primus II marka cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Bu yöntemde floresans adı verilen her bir elemente özgü farklı dalgalara sahip ikincil ışımalarından faydalanarak alaşım elementlerinin ağırlık oranları belirlenmiştir.

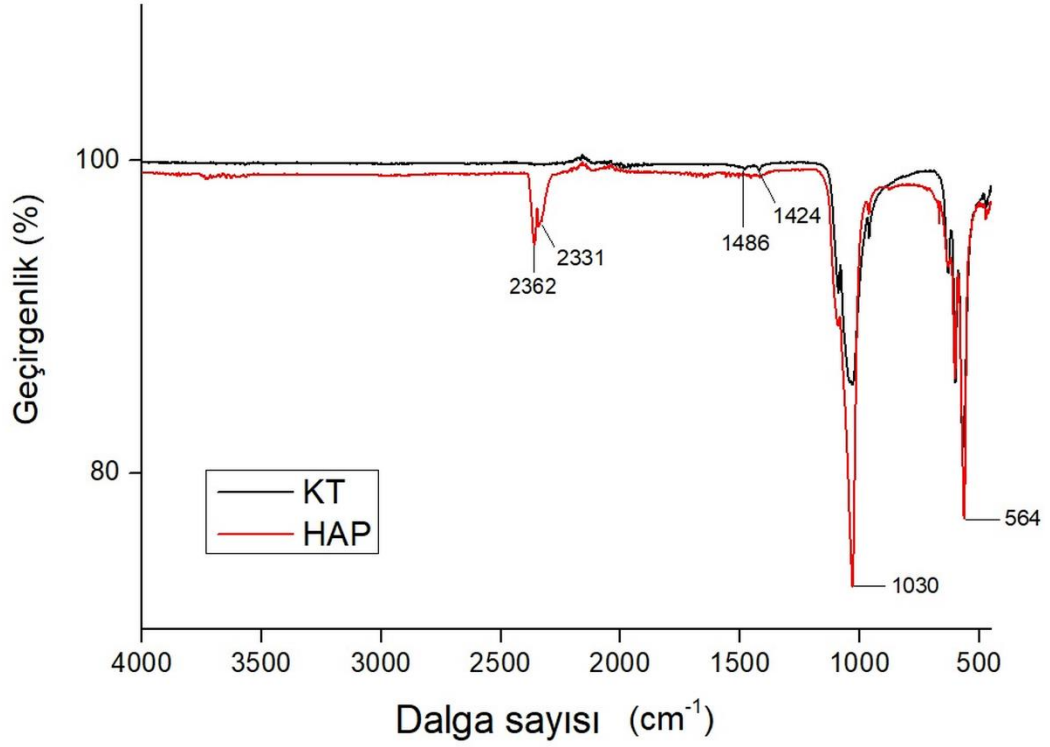
BÖLÜM 4

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. KEMİK TOZU VE HİDROKSİAPATİTİN KARAKTERİZASYONU

4.1.1. ATR-FTIR Analizi

Kemik tozunun ve Hidroksiapatitin ATR-FTIR grafikleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’de kemik tozu ve hidroksiapatit için gözlemlenen ve literatürde verilen ATR-FTIR piklerinin karşılaştırılması yapılmıştır. HAP’ta gözlemlenen 2362-2331 cm^{-1} aralığında gözlemlenen pikin kemik tozunda gözlemlenmediği ve bu aralıktaki pikin HAP’ın kristallenmesi derecesinin artması sonucunda PO_4^{3-} iyonunun ν_1 ve ν_3 moduyla bağdaştırıldığı [29], ayrıca bu noktada CO_3^{2-} iyonunun asimetric gerilmesinden kaynaklandığı görülmüştür [30-31]. CO_3^{2-} grubunun titreşiminden kaynaklanan 1486-1424 cm^{-1} aralığındaki pikler [29] sadece KT’de gözlemlenmiştir. 1030 cm^{-1} ’de gözlemlenen PO_4^{3-} ν_3 gerilim titreşiminden [29] kaynaklanan pik HAP’ta daha keskin ve şiddetli iken; KT’de daha az şiddetli ve daha yuvarlaktır. Ayrıca bu pik HAP oluşum göstergesi ve fosfatın asimetric gerilme titreşim modu ile de ilişkilidir [30]. HAP’ta 564 cm^{-1} ’de keskin ve daha şiddetli gözlemlenen pik kristal apatit fazının karakteristik bandıdır [29]. KT’de de 564 cm^{-1} ’de gözlemlenen pik PO_4^{3-} ν_4 asimetric gerilmesinden kaynaklanmaktadır [30].



Şekil 4.1. KT ve HAP ATR-FTIR grafiği.

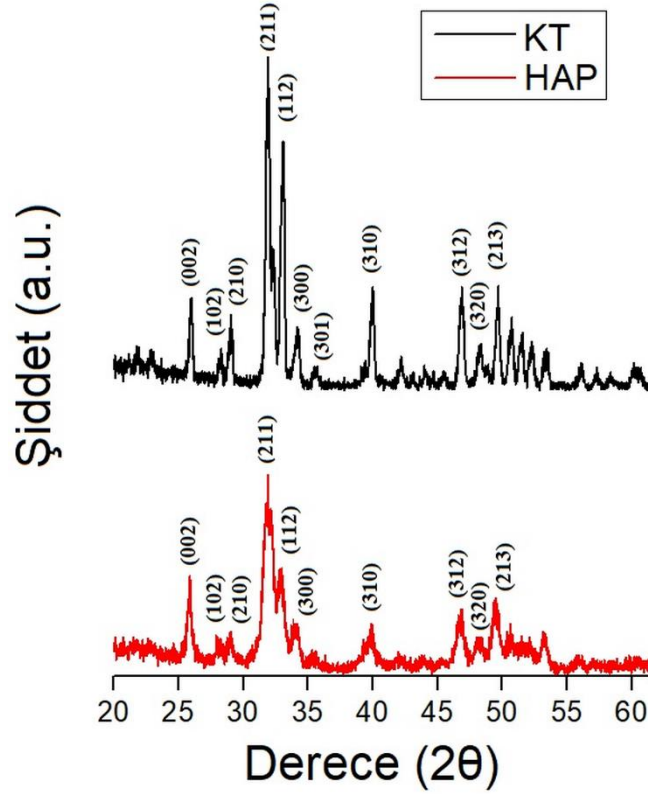
Çizelge 4.1. KT ve HAP için gözlemlenen ve literatürde verilen pikler.

Gözlemlenen Pikler (cm ⁻¹)	Titreşim Modu	Literatürdeki Pikler (cm ⁻¹)
2362-2331	PO ₄ ³⁻ iyonunun v ₁ ve v ₃ modu, CO ₃ ²⁻ iyonunun asimetric gerilmesi	2200 [29] 2331-2362; 2014 [30-31]
1486-1424	CO ₃ ²⁻ grubunun titreşimi	1486-1424 [29]
1030	PO ₄ ³⁻ v ₃ gerilim titreşimi, Fosfatın asimetric gerilme titreşim modu	1030-1020 [29] 1095-1045 [30]
564	PO ₄ ³⁻ v ₄ asimetric gerilmesi	700-500 [30]

4.1.2. XRD Analizi

Kemik tozunun ve hidroksiapatitin XRD analizi sonuçları şekil 4.2’de verilmiştir. Her iki tozun XRD sonuçlarına bakıldığında; faz bileşimlerinin birbirlerine benzer olduğu ve KT’nin daha sivri piklere sahip olduğu için daha kristalin halde olduğu görülmektedir. JCPDS 9–432 XRD kartı ile karşılaştırma yapıldığında ticari olarak alınan HAP’ın yapısıyla birebir örtüştüğü görülmüştür. Özellikle, 31,78’lik (211 düzlem) 2θ pozisyonundaki HAP ve KT’ye karşılık gelen güçlü kırınım tepe noktaları, 32,266 (112 düzlemi) ve 32,951’deki (300 düzlemi) diğer iki tepe ile birlikte, hem

alınan kemik tozunun hem de hidroksiapatitin altıgen yapılı olduğunu doğruladı [29]. Bununla birlikte, hem kemik tozunda hem de hidroksiapatitte kalsiyum karbonatın (kalsit) karakteristik pikleri olan $2\theta = 29,4^\circ$ ve $39,93^\circ$ de görülmüştür [29].



Şekil 4.2. KT ve HAP XRD grafiği.

4.1.3. XRF Analizi

Çizelge 4.2 ve çizelge 4.3'te sırasıyla KT ve HAP'ın XRF sonuçları verilmiştir. KT'deki MgO miktarı HAP'taki ağırlıkça yüzde miktarının yaklaşık 2,4 katı kadar olduğu görülmüştür. Hem KT'de hem de HAP'ta P_2O_5 , CaO ve SrO ağırlıkça yüzde miktarlarının hemen hemen birbirlerine yakın olduğu gözlemlenmiştir. KT'deki SO_3 ağırlıkça yüzde miktarının HAP'takine göre 4 kat fazla olduğu ve HAP'taki SiO_2 'nin ağırlıkça yüzde miktarının ise KT'ye göre yaklaşık 1,7 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca K_2O ve ZnO fazları sadece KT'de gözlemlenirken, Al_2O_3 fazı da sadece HAP'ta gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.2. KT XRF sonuçları.

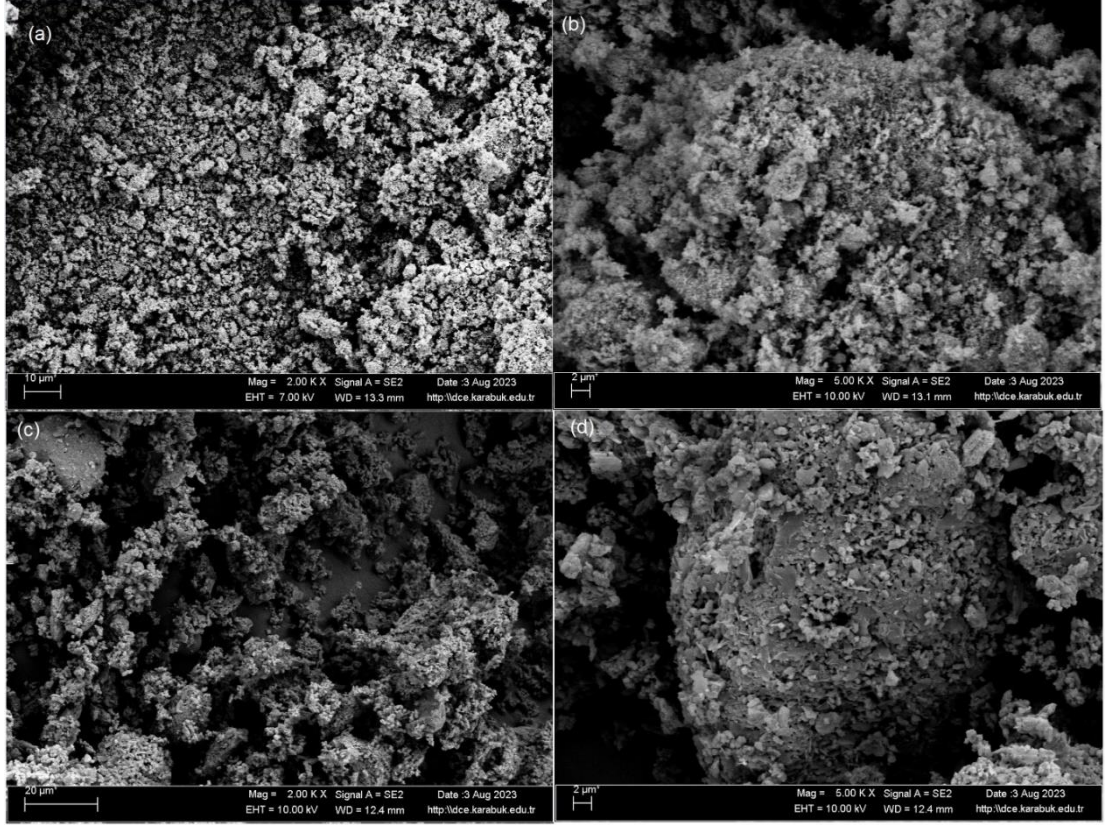
Bileşen	Sonuç	Birim
MgO	1,2757	Ağırlık (%)
SiO ₂	0,0810	Ağırlık (%)
P ₂ O ₅	41,4176	Ağırlık (%)
SO ₃	0,2526	Ağırlık (%)
CaO	56,8461	Ağırlık (%)
SrO	0,0274	Ağırlık (%)
K ₂ O	0,0586	Ağırlık (%)
ZnO	0,0411	Ağırlık (%)

Çizelge 4.3. HAP XRF sonuçları.

Bileşen	Sonuç	Birim
MgO	0,5421	Ağırlık (%)
SiO ₂	0,1383	Ağırlık (%)
P ₂ O ₅	42,3300	Ağırlık (%)
SO ₃	0,0592	Ağırlık (%)
CaO	56,8232	Ağırlık (%)
SrO	0,0225	Ağırlık (%)
Al ₂ O ₃	0,0846	Ağırlık (%)

4.1.4. Alan Etkili Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) Analizi

KT ve HAP tozlarının sırasıyla 2000x ve 5000x büyütme ile çekilen FESEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. HAP tozunun FESEM görüntülerine bakıldığında yuvarlak ve birbirine daha yakın taneler gözükürken, KT'de ise düz ve yuvarlak tanelerin bir arada olduğu ve taneler arasında boşlukların daha fazla olduğu görülmüştür.

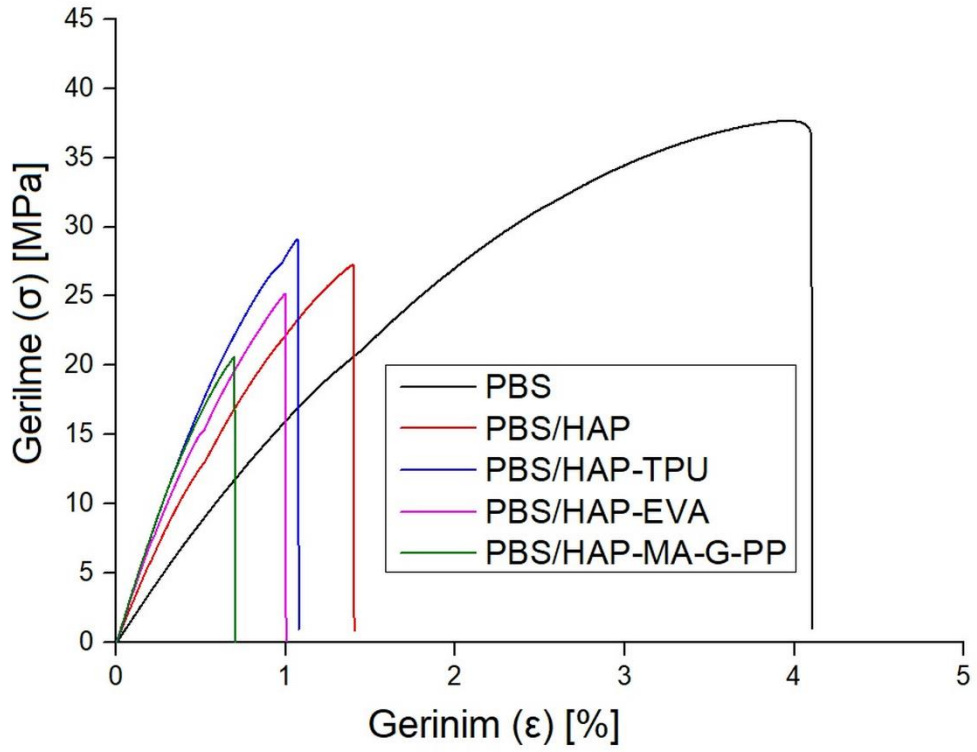


Şekil 4.3. KT ve HAP tozlarının FESEM görüntüleri: a) HAP tozu 2000x yakınlaştırma, b) HAP tozu 5000x yakınlaştırma, c) KT tozu 2000x yakınlaştırma, d) KT tozu 5000x yakınlaştırma.

4.2. MEKANİK TESTLER

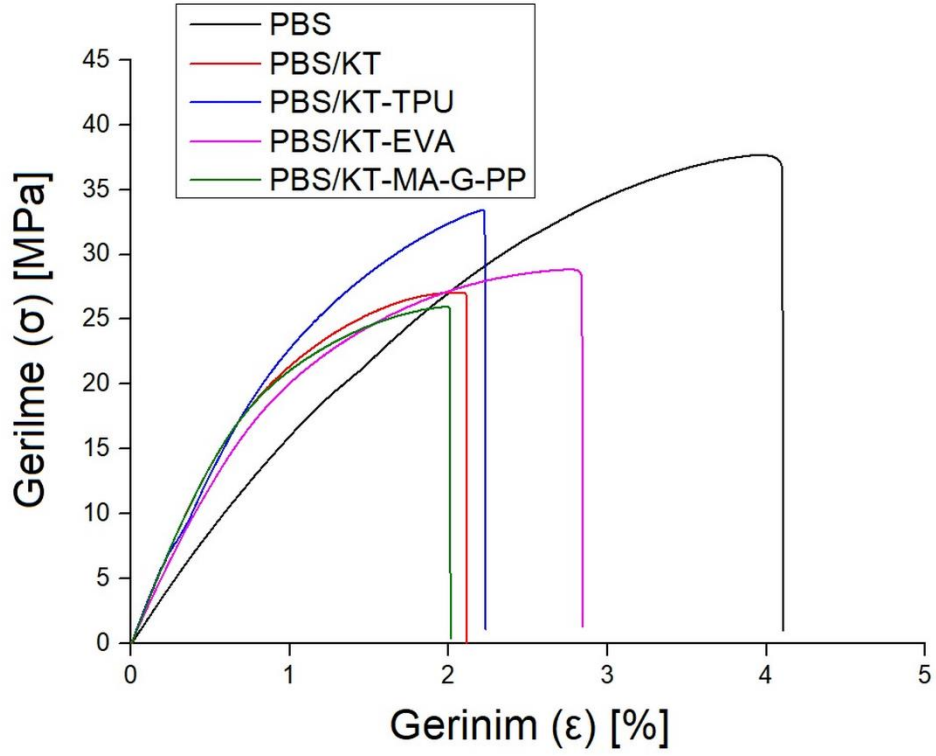
4.2.1. Çekme Testi

PBS ve PBS/HAP; PBS ve PBS/KT kompozitlerinin çekme eğrileri sırasıyla şekil 4.4 ve şekil 4.5'te verilmiştir. Çizelge 4.4'te tüm kompozitlerin çekme testi sonuçları verilmiştir. Saf PBS'ye HAP eklenmesiyle beraber hem çekme dayanımı hem de şekil değişimi azalmıştır. Uyumlaştırıcı olarak katılan TPU ile çekme dayanımının uyumlaştırıcı katılmayana oranla en fazla iyileştirdiği görülmüştür. EVA ve MA-g-PP uyumlaştırıcıların eklenmesiyle beraber çekme dayanımlarının düştüğü görülmüştür. Saf PBS'nin şekil değişiminin hem uyumlaştırıcısız hem de uyumlaştırıcılı HAP dolgulu kompozitlere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. EVA ve MA-g-PP'nin uyumlaştırıcı olarak HAP içeren kompozitlerde çekme dayanımını iyileştiremediği görülmüştür.



Şekil 4.4. PBS ve PBS/HAP çekme grafiği.

Saf PBS'nin çekme dayanımı ve şekil değişimi KT dolgu maddesinin eklenmesiyle birlikte azalmıştır. Uyumlaştırıcı olarak TPU'nun eklenmesiyle birlikte çekme dayanımı diğer uyumlaştırıcı içeren kompozitlere göre daha yüksek değer göstermiştir. Uyumlaştırıcı olarak EVA'nın eklenmesiyle beraber çekme dayanımının uyumlaştırıcı içermeyen kompozite göre arttığı görülmüştür. Ayrıca EVA içeren kompozitin şekil değişiminin diğer kompozitlere göre daha fazla olduğu ve elastikliğinin daha fazla olduğu görülmüştür. Uyumlaştırıcı olarak MA-g-PP'nin kompozitin çekme dayanımını ve şekil değişimini olumsuz etkilediği görülmüştür.



Şekil 4.5. PBS ve PBS/KT çekme grafiği.

Çizelge 4.4. PBS, PBS/HAP ve PBS/KT çekme testi değerleri.

Örnekler	Çekme Dayanımı (MPa)	Şekil Değişimi (%)
PBS	37,65±0,2	4,10±0,5
PBS/HAP	27,10±0,6	1,40±0,4
PBS/HAP-TPU	29,08±0,1	1,07±0,3
PBS/HAP-EVA	25,07±0,4	1,00±0,3
PBS/HAP-MA-g-PP	20,54±0,5	0,70±0,7
PBS/KT	26,88±0,3	2,11±0,1
PBS/KT-TPU	33,39±0,2	2,23±0,2
PBS/KT-EVA	28,77±0,4	2,84±0,8
PBS/KT-MA-g-PP	25,93±0,3	2,01±0,3

4.2.2. Sertlik Testi

Kompozitlere ait Shore A ve Shore D sertlik değerleri sonuçları çizelge 4.5'te verilmiştir. Shore A değerlerine bakıldığında saf PBS'nin sertliğinin uyumlaştırıcı katılmış veya katılmamış HAP ve KT eklenmesiyle değişmediği görülmüştür.

Shore D değerlerine bakıldığında saf PBS’Nin sertliğinin uyumlaştırıcı katılmış veya katılmamış HAP ve KT eklenmesiyle arttığı görülmüştür. Uyumlaştırıcı eklenmemiş HAP içeren kompozitin Shore D sertlik değerinin en yüksek olduğu gözlemlenirken, TPU uyumlaştırıcısı içeren kompozitin sertlik değerinin en düşük olduğu görülmüştür. EVA ve MA-g-PP içeren kompozitlerin sertlik değerlerinin TPU uyumlaştırıcı içeren HAP dolgulu kompozite göre daha yüksek, uyumlaştırıcı içermeyen HAP dolgulu olana göre düşük olduğu ve her iki uyumlaştırıcı için bu değerlerin eşit olduğu görülmüştür.

KT içeren kompozitlerin Shore D değerlerine bakıldığında ise uyumlaştırıcı içermeyen ve MA-g-PP uyumlaştırıcısını içeren kompozitlerin değerlerinin birbirine eşit olduğu görülmüştür. EVA uyumlaştırıcı içeren kompozitin Shore D değerinin en düşük olduğu, TPU uyumlaştırıcı içeren kompozitin ise Shore D değerini en iyi şekilde etkilediği görülmüştür.

Çizelge 4.5. PBS, PBS/HAP ve PBS/KT sertlik değerleri.

Örnekler	Shore A	Shore D
PBS	87,5	55
PBS/HAP	88	59
PBS/HAP-TPU	87,5	57
PBS/HAP-EVA	88	58,5
PBS/ HAP-MA-g-PP	88	58,5
PBS/KT	88	58,5
PBS/KT-TPU	88	59
PBS/KT- EVA	88	57,5
PBS/KT-MA-g-PP	88	58,5

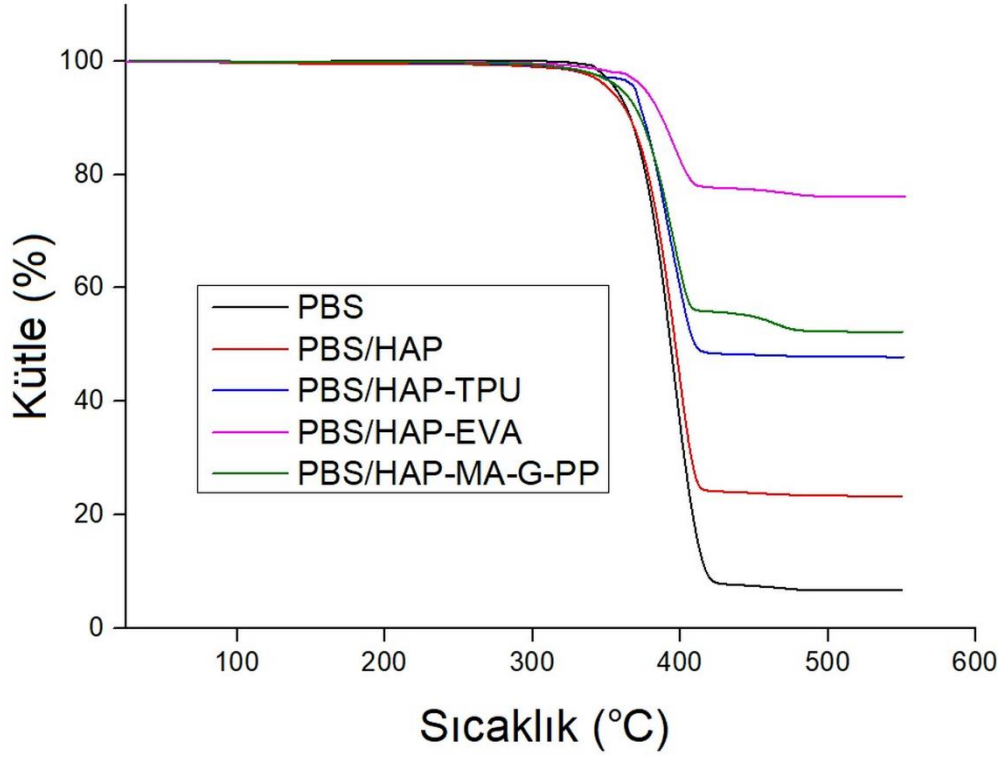
4.3. TERMAL ÖZELLİKLER

PBS, PBS/HAP ve PBS/KT kompozitlerinin termal bozunma eğrileri sırasıyla şekil 4.6 ve 4.7’de verilmiştir. Saf PBS’nin termal bozunmaya başladığı sıcaklık 336 °C’dir. PBS/HAP kompozitlerine bakıldığında saf PBS’nin termal bozunma sıcaklığı uyumlaştırıcı içermeyen ve MA-g-PP uyumlaştırıcı içeren kompozitlerde 319 °C civarlarına düşmüşken; EVA ve TPU içerende ise 347-349 °C civarlarına çıktığı gözlemlenmiştir. Saf PBS’nin termal dayanıklılığı uyumlaştırıcı eklenmemiş ve eklenmiş kompozitlerde iyileştiği ve en iyi etkinin PBS/HAP-EVA kompozitinde olduğu görülmüştür. PBS/HAP ve PBS/HAP-TPU termal bozunma bitiş sıcaklığı 416

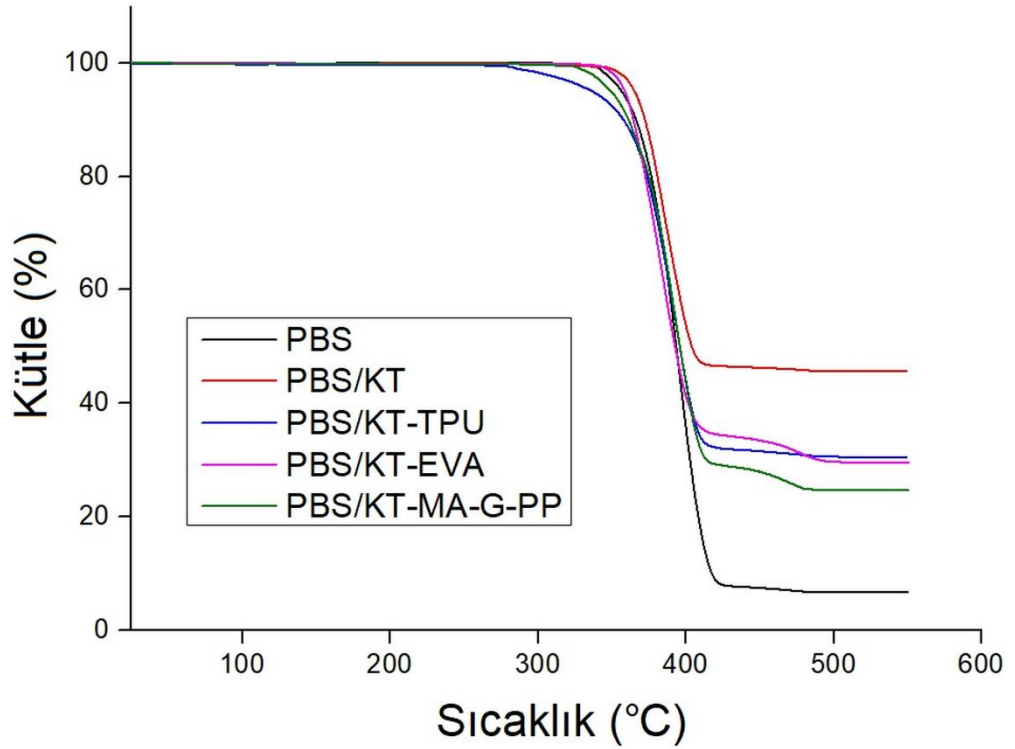
°C, PBS/HAP-EVA olanda ise 410 °C'dir. PBS, PBS/HAP, PBS/HAP-TPU ve PBS/HAP-EVA kompozitlerinde tek adımlı termal bozunma görülmüşken; PBS/HAP-MA-g-PP kompozitinde ise iki basamaklı termal bozunma adımı görülmüştür.

PBS'ye uyumlaştırıcı eklenmemiş ve EVA uyumlaştırıcı eklenmiş KT ilavesiyle termal bozunma başlangıç sıcaklığı 350 °C civarına çıkmışken; PBS/KT-TPU kompozitinin 280 °C civarına ve PBS/KT-MA-g-PP'nin ise 329 °C civarına inmiştir. Uyumlaştırıcı ilave edilmemiş KT içeren kompozitin termal dayanımının en yüksek olduğu ve saf PBS'nin termal dayanımını en fazla geliştirdiği görülmüştür. Saf PBS'nin termal bozunma bitiş sıcaklığı 423 °C civarında iken; uyumlaştırıcı içermeyen KT içeren kompozitin 411 °C, TPU uyumlaştırıcı içeren kompozitin ise 418 °C'dir. EVA ve MA-g-PP uyumlaştırıcıları içeren KT dolgulu kompozitlerin iki termal bozunma adımı gösterdiği görülmüştür. Saf PBS, PBS/KT ve PBS/KT-TPU kompozitlerinin ise tek basamaklı termal bozunma gösterdiği görülmüştür. Saf PBS'nin termal dayanıklılığı uyumlaştırıcı içermeyen veya içeren kompozitlere göre daha düşük olduğu görülmüştür.

HAP ve KT'de başlangıçta çok az miktarda meydana gelen kütle kaybının sebebi fiziksel ve kimyasal absorbe edilmiş su moleküllerinin yanı sıra KT ve HAP tozlarında bulunan artık uçucu organik yabancı maddelerin buharlaşmasıdır [32]. PBS ve kompozitlerinde yaklaşık 336-423 °C arasında oluşan termal bozunmanın temel nedeni olarak yapıdan süksinat grubunun ayrılması gösterilebilir [33-34]. EVA uyumlaştırıcı KT dolgu maddeli kompozitinden 415-488 °C arasında görülen ikinci termal bozunma adımının kopolimerin PE omurgasının bozunmasıyla ilişkili olmasından kaynaklanmaktadır [35]. MA-g-PP uyumlaştırıcı içeren KT ve HAP dolgulu kompozitlerde 418-480 °C arasındaki ikinci termal bozunma adımının kemiğin ve hidroksiapatitin yapısındaki organik bileşenlerinin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [32].



Şekil 4.6. PBS ve PBS/HAP termal bozunma eğrisi.

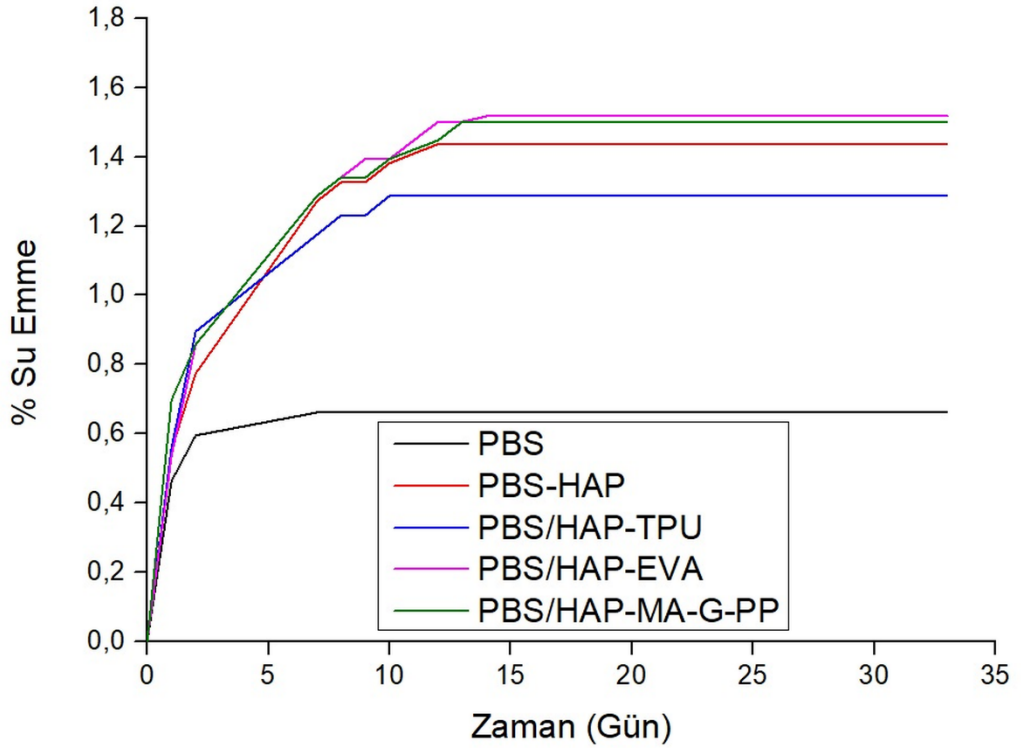


Şekil 4.7. PBS ve PBS/KT termal bozunma eğrisi.

4.4. SU EMME ÖZELLİKLERİ

Saf PBS, PBS/HAP ve PBS/KT kompozitlerinin su emme grafikleri sırasıyla Şekil 4.8 ve 4.9’da verilmiştir. Su emme testi 33 gün sürmüştür. Saf PBS’nin yaklaşık %0,66 ile en az olduğu ve 7. günden itibaren bu değer değişmediği görülmüştür.

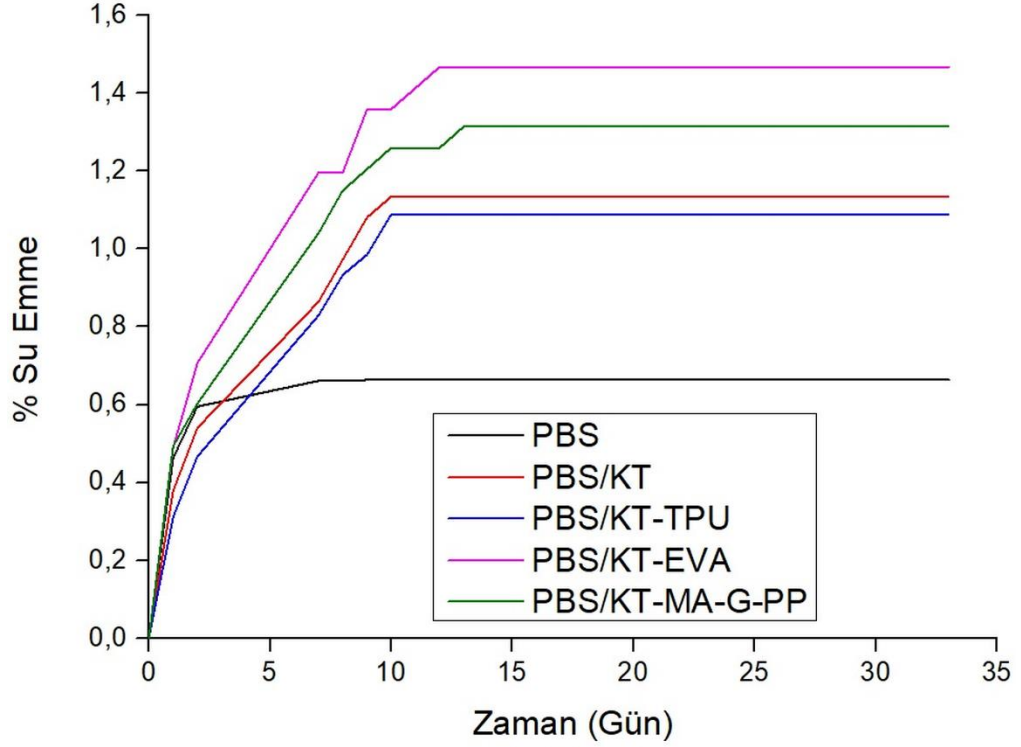
PBS/HAP, PBS/HAP-TPU, PBS/HAP-EVA ve PBS/HAP-MA-g-PP kompozitlerinin % su emme değerleri sırasıyla %1,44, %1,29, %1,52 ve %1,50 olarak hesaplanmıştır. PBS/HAP için 12. günden, PBS/HAP-TPU için 10. günden, PBS/HAP-EVA için 14. günden ve PBS/HAP-MA-g-PP için 13. günden itibaren % su emme verileri değişmemiştir.



Şekil 4.8. PBS ve PBS/HAP su emme grafiği.

Uyumlaştırıcı içermeyen ve içeren KT dolgulu kompozitlerin % su emme verilerine bakıldığında ise; PBS/KT, PBS/KT-TPU, PBS/KT-EVA ve PBS/KT-MA-g-PP için % su emme değerleri sırasıyla %1,14, %1,08, %1,47 ve %1,31 olarak hesaplanmıştır. Uyumlaştırıcı içermeyen ve TPU uyumlaştırıcı içeren KT dolgulu kompozitlerin 10. günden, EVA uyumlaştırıcı içeren KT dolgulu kompozitin 12. günden ve MA-g-PP

uyumlaştırıcı içeren KT dolgulu kompozitin ise 13. günden itibaren % su emme değerlerinin değişmediği görülmüştür.



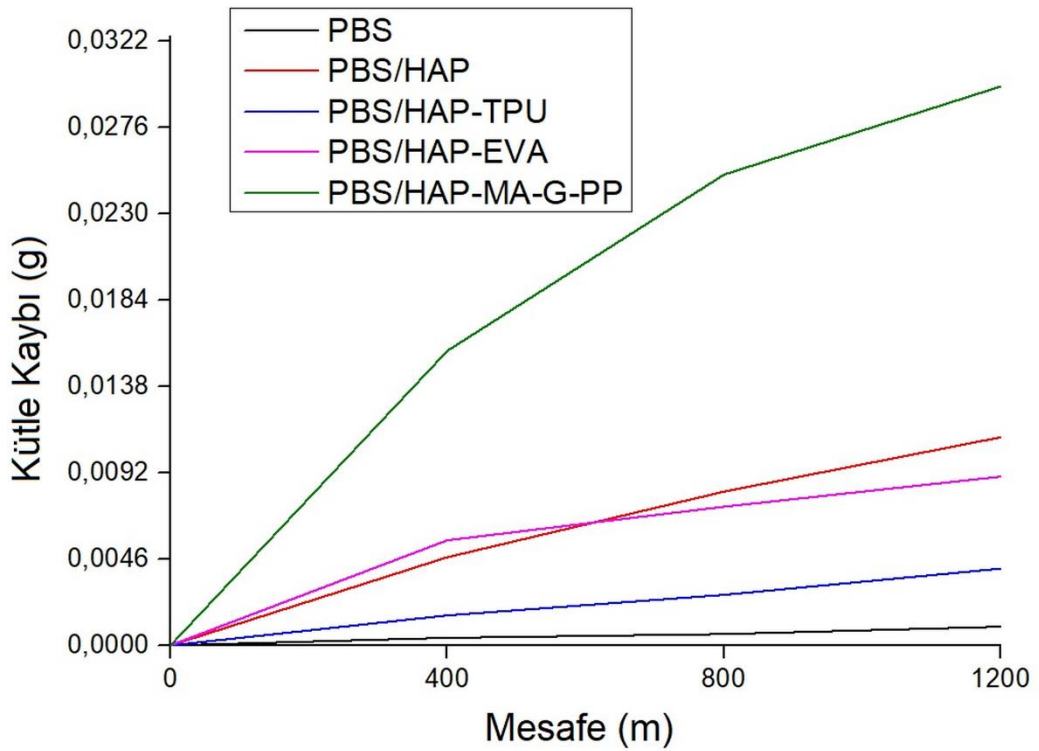
Şekil 4.9. PBS ve PBS/KT su emme grafiği.

4.5. TRİBOLOJİK ÖZELLİKLER

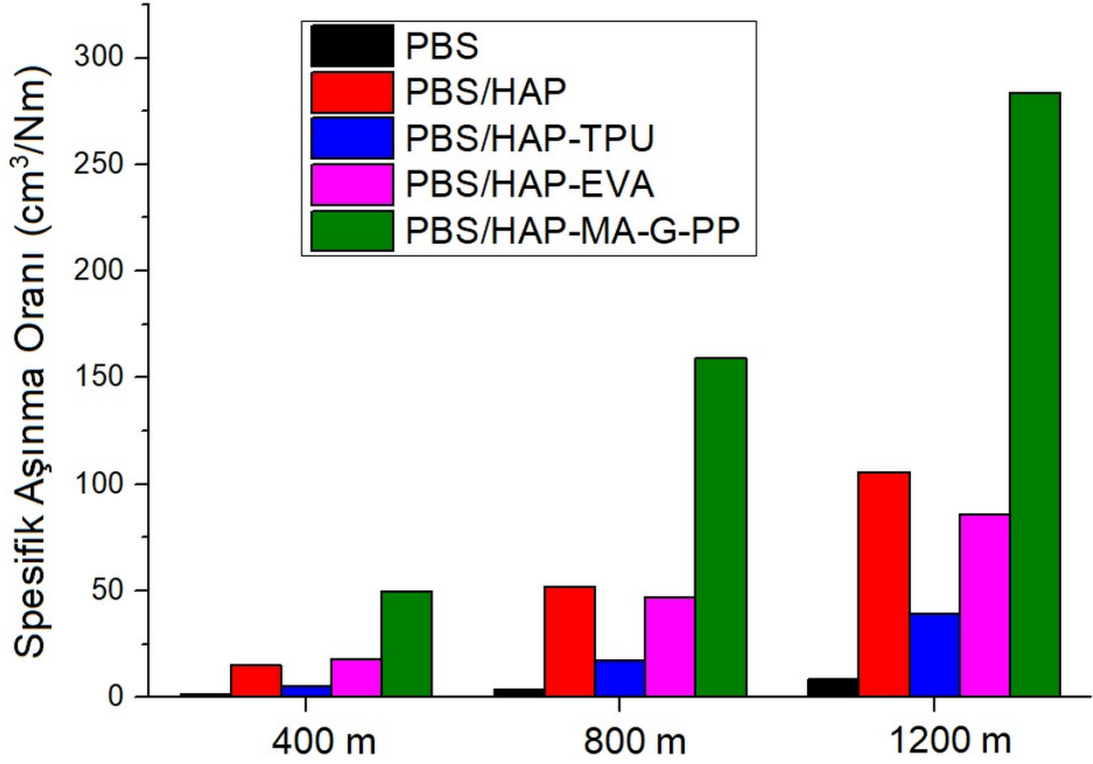
Sabit 10N'luk yük altında yapılan aşınma testinde saf PBS ve PBS/HAP kompozitleri için kütle kaybı-mesafe ve spesifik aşınma oranı-mesafe grafikleri sırasıyla şekil 4.10 ve 4.11'de; saf PBS ve PBS/KT kompozitlerinin ise grafikleri sırasıyla şekil 4.12 ve 4.13'de verilmiştir.

Sabit yük altında yapılan aşınma testinden elde edilen kütle kaybı-mesafe grafiğinden mesafe arttıkça kütle kaybının arttığı gözlemlenmiştir. Uyumlaştırıcı içeren veya içermeyen HAP dolgulu kompozitlerle saf PBS'nin kütle kaybı-mesafe verileri karşılaştırıldığında; saf PBS'nin kütle kaybının kompozitlere göre daha az olduğu görülmüştür. Artan mesafeyle birlikte en fazla kütle kaybı gösteren kompozit malzeme PBS/HAP-MA-g-PP'dir. TPU uyumlaştırıcı içeren HAP dolgulu kompozitin kütle kaybı saf PBS'ye göre daha yüksektir fakat uyumlaştırıcı içermeyen ve diğer

uyumlaştırıcı içeren HAP dolgulu kompozitlere göre daha düşüktür. 400 m'lik mesafe verilerinde PBS/HAP kompozitinin kütle kaybının PBS/HAP-EVA'dan daha düşük olduğu ve artan mesafe ile birlikte kütle kaybının PBS/HAP-EVA'dan daha fazla olduğu görülmüştür. 1200 m'nin sonunda ise PBS/HAP-EVA kompozit malzemesinin PBS/HAP kompozitine göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Spesifik aşınma oranı-mesafe grafiğine bakıldığında sonuçların kütle kaybı-mesafe grafiğiyle uyumlu olduğu görülmüştür. Artan mesafe ile birlikte spesifik aşınma oranının arttığı ve aşınma direncinin düştüğü görülmüştür [10].

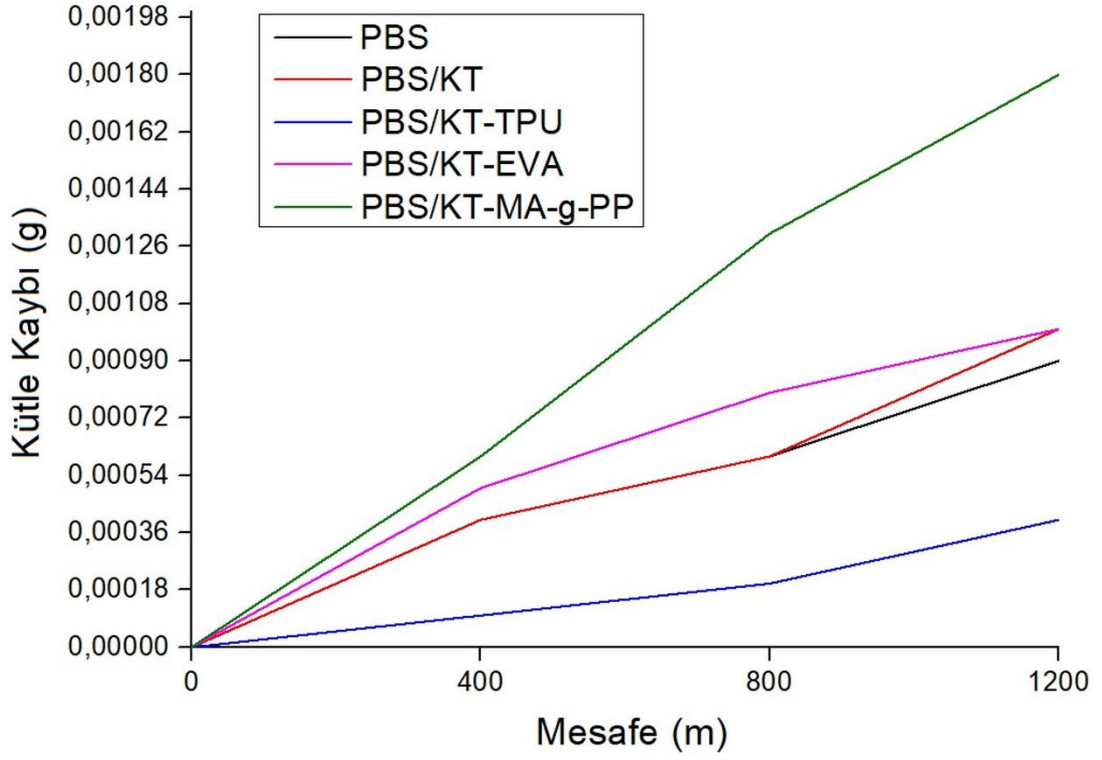


Şekil 4.10. PBS ve PBS/HAP kütle kaybı-mesafe grafiği.

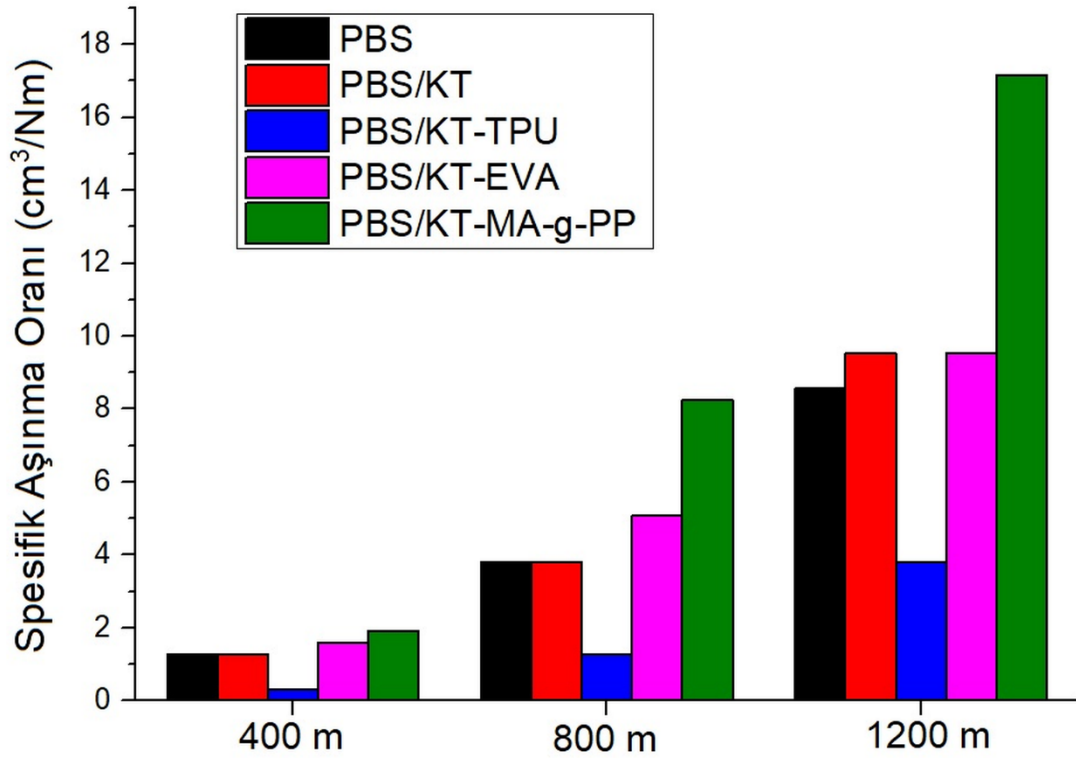


Şekil 4.11. PBS ve PBS/HAP spesifik aşınma oranı-mesafe grafiği.

KT dolgu maddeli kompozit malzemelerin kütle kaybı-mesafe grafiğine bakıldığında; mesafe arttıkça kütle kaybının arttığı ve en yüksek kütle kaybının PBS/KT-MA-g-PP'de olduğu görülmüştür. 400 ve 800m aşınma mesafesinde saf PBS'nin ve PBS/KT kompozitlerinin kütle kayıplarının eşit olduğu, 1200m mesafede ise PBS/KT kompozitinin kütle kaybının saf PBS'den yüksek olduğu ve PBS/KT-EVA'nın kütle kaybına eşit olduğu görülmüştür. PBS/KT-TPU kompozitinin artan mesafe ile en az kütle kaybına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Spesifik aşınma oranı-mesafe grafiğine baktığımızda 400m, 800m ve 1200m'deki verilerle kütle kaybı-mesafe grafiğinin birbirini desteklediği görülmüştür.



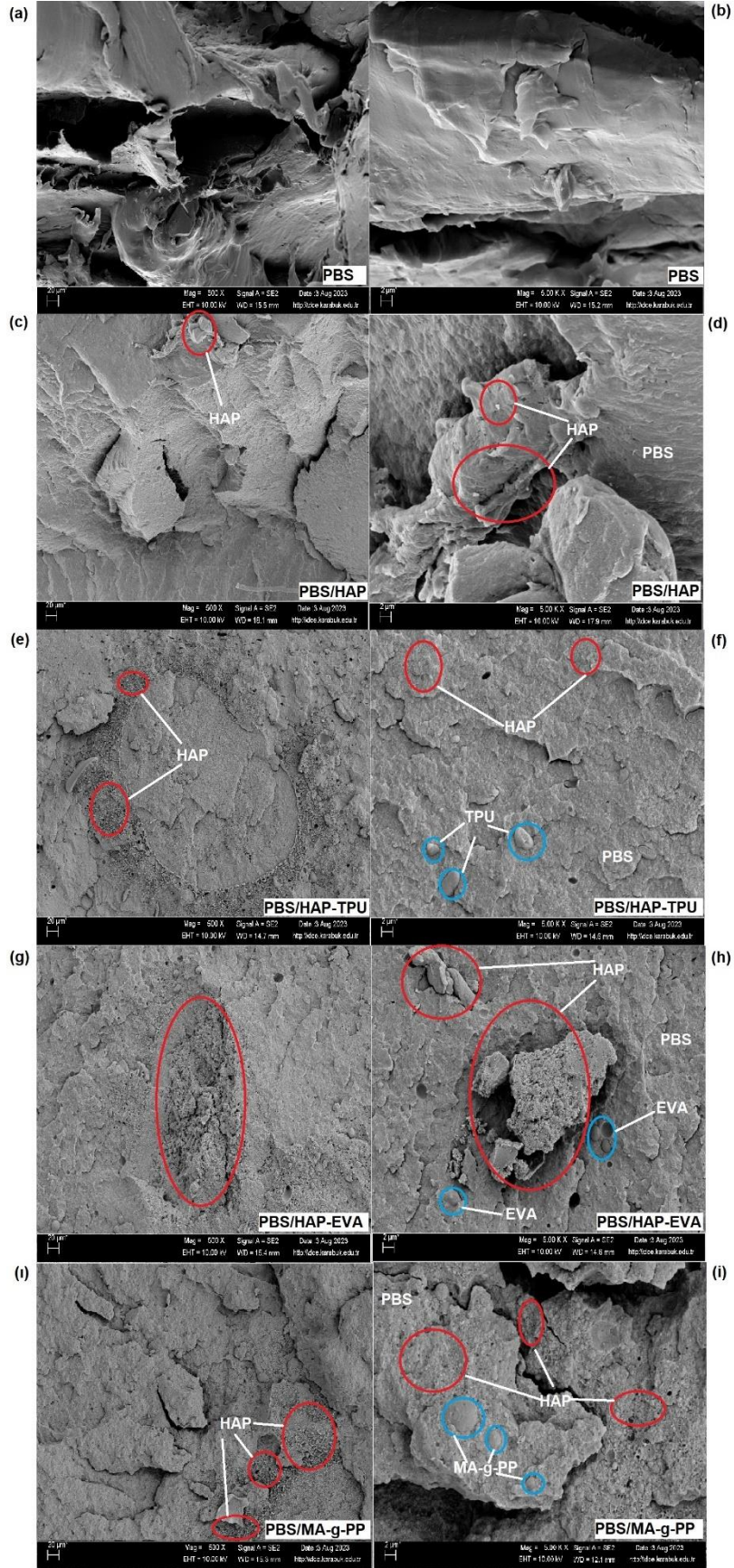
Şekil 4.12. PBS ve PBS/KT kütle kaybı-mesafe grafiği.



Şekil 4.13. PBS ve PBS/KT spesifik aşınma oranı-mesafe grafiği.

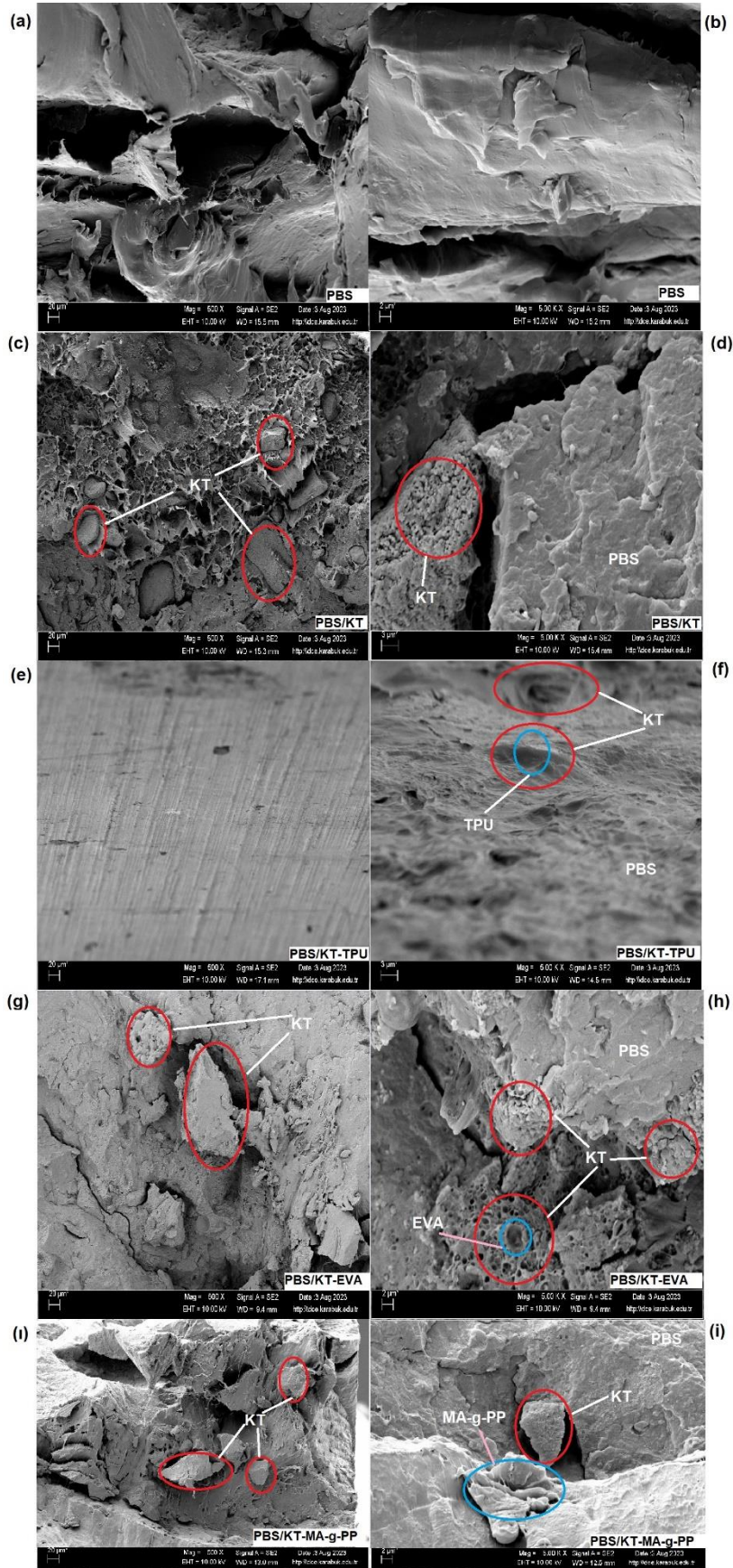
4.6. MORFOLOJİK ÖZELLİKLER

Saf PBS ve PBS/HAP kompozitlerinin FESEM görüntüleri şekil 4.14; saf PBS ve PBS/KT kompozitlerinin FESEM görüntüleri ise 4.15’de verilmiştir. Saf PBS’nin FESEM görüntülerine baktığımızda yapısının düz olduğu görülmüştür. Hidroksiapatitin PBS polimer matrisine eklenmesiyle beraber PBS yüzeyinde küçük noktalar halinde tutunduğu görülmüştür. TPU, EVA ve MA-g-PP uyumlaştırıcı ajanlarının PBS polimer matrisine eklenmesiyle yüzeyde yuvarlak taneler halinde olduğu görülmüştür. EVA’nın uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı HAP dolgulu kompozit malzemede HAP tanelerinin diğer uyumlaştırıcı içerenlere nazaran PBS’nin yüzeyine gömülmediği ve HAP taneleri ile PBS yüzeyi arasında boşlukların olduğu görülmüştür. MA-g-PP’in uyumlaştırıcı ajan olarak kullanıldığı HAP dolgulu kompozitte ise PBS’nin yüzeyinde HAP tanelerinin ve uyumlaştırıcının düzgün bir şekilde dağıldığını fakat PBS yüzeyi ile yapışmanın tam olarak olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun sonucu olarak PBS/HAP-MA-g-PP kompozitinde boşluklar meydana gelmiştir. PBS/HAP-TPU kompozitinde uyumlaştırıcı olarak kullanılan TPU’nun etkisiyle PBS yüzeyine tam bir gömülme görülmüştür ve boşluksuz bir yüzey görünümüne sahiptir. FESEM görüntülerine göre TPU’nun uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı HAP dolgulu PBS kompozitlerinin yüzey yapışma özelliklerini geliştirdiği görülmüştür.



Şekil 4.14. PBS ve PBS/HAP FESEM görüntüleri.

KT dolgulu polimer kompozitlere bakıldığında; KT tanelerinin PBS yüzeyinde yer aldığı ve KT taneleri ile PBS arasında bazı yerlerde boşluklar oluşması sebebiyle ara yüzün yapışmasının iyi olmadığı görülmüştür. Uyumlaştırıcı ajan olarak TPU'nun kullanıldığı kompozite bakıldığında ise yüzeyin saf PBS'nin yüzeyinden daha düz hale geldiği, KT tanelerinin PBS yüzeyine gömüldüğü, TPU ile KT tanelerinin kaplandığı ve polimer matris ile dolgu maddelerinin yapışmasının en iyi şekilde geliştirdiği görülmüştür. EVA'nın uyumlaştırıcı ajan olarak kullanıldığı kompozitlerde ise KT tanelerinin yüzeyle bir bütünlük göstermediği ve EVA'nın yüzeyde boşluklar meydana getirdiği gözlemlenmiştir. MA-g-PP'nin uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı kompozitte PBS ile KT tanelerinin arasında boşlukların arttığı, KT tanelerinin PBS yüzeyine tam olarak yapışmadığı ve MA-g-PP'nin KT tanelerinin üzerini sardığı görülmüştür.



Şekil 4.15. PBS ve PBS/KT FESEM görüntüleri.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Bu çalışmada, inorganik dolgu madde takviyeli (kemik tozu ve hidroksiapatit) polibütülen süksinat polimer matrisli kompozitlerin üretimi, mekanik, termal, aşınma, su emme ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi yapılmıştır. Polimer matris ile dolgu maddeleri arasındaki yüzey uyumsuzluk problemlerinin çözülmesi için termoplastik poliüretan, etilen vinil asetat ve maleik anhidrit-garfted-polipropilen olmak üzere üç farklı uyumlaştırıcı kullanılmıştır. Kompozit malzemeler üretilmeden önce kemik tozu ve hidroksiapatitin fonksiyonel gruplarının analizi, kimyasal yapısı ve morfolojik özellikleri FTIR/ATR, XRD, XRF ve FESEM analizleri ile yapılmıştır. Kompozitlerde ağırlıkça sabit %30 dolgu maddesi ve %5 uyumlaştırıcı kullanılmıştır. Kompozitlerin karakterizasyonu için mekanik (çekme ve sertlik), termal (TGA), aşınma (ileri-geri), su emme ve morfolojik (FESEM) analizler yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- KT ve HAP tozlarının XRD sonuçlarına göre KT'nin daha kristal yapıda olduğu gözlemlenmiştir.
- FESEM görüntülerine göre HAP tanelerinin daha yuvarlak ve birbirine yakın olduğu görülmüşken; KT tanelerinin hem yuvarlak hem de düz yapıdan oluştuğu ve HAP'a göre taneler arasındaki boşlukların daha fazla olduğu görülmüştür.
- Çekme testi sonuçlarına göre saf PBS'nin şekil değişiminin ve çekme dayanımının kompozitlere göre daha yüksek olduğu; KT ve HAP dolgu maddesi içeren kompozitler arasında PBS/KT-TPU ve PBS/HAP-TPU kompozitlerinin çekme dayanımının en yüksek olduğu görülmüştür. TPU'nun her iki dolgu maddesi için uygun bir uyumlaştırıcı olabileceği görülmüştür.
- Sertlik testi sonuçlarına göre Shore A sertlik değerinin hem saf PBS hem de kompozitler için değişmediği görülmüştür. Shore D sertlik sonuçlarına göre ise

inorganik yapılı hem KT ve HAP dolgu maddelerinin hem de uyumlaştırıcıların etkisiyle saf PBS'ye göre sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür.

- TGA sonuçlarına göre; termal dayanımların inorganik dolguların ve uyumlaştırıcıların etkisiyle arttığı görülmüştür. MA-g-PP uyumlaştırıcısı içeren HAP ve KT dolgulu kompozitlerin iki kademeli termal bozunma eğrisi verdiği görülmüştür.
- TPU'nun hidrofobik özelliğinin etkisiyle % su emme değerleri diğer kompozitlere göre daha düşük, saf PBS'ye göre daha yüksektir. Su emme testi sonuçlarına göre en iyi iyileşme TPU uyumlaştırıcı içeren malzemelerde elde edilmiştir.
- Aşınma testi sonuçlarına göre TPU uyumlaştırıcısını içeren HAP ve KT dolgulu kompozitlerde artan kayma mesafesiyle kütle kaybının en az olduğu ve aşınma direncinin en yüksek olduğu görülmüştür.
- Kompozitlerin FESEM görüntülerinde ise TPU uyumlaştırıcısını içeren HAP ve KT dolgulu malzemelerde yüzeyin bir bütün halinde olduğu ve diğer kompozitlere göre daha az boşluk içerdiği gözlemlenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Doi, Y. and Steinbüchel, A., “Polyesters III: Applications and Commercial Product”, *Wiley-VCH*, New York, 275-297 (2002).
2. Xu, J. and Guo, B. H., “Microbial succinic acid, its polymer poly (butylene succinate), and applications. Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications, Microbiology Monographs”, *Springer-Verlag*, Berlin, Heidelberg, 14: 347–388 (2010).
3. Internet: “Hydroxyapatite in personal care products, “Explore the use of hydroxyapatite in personal care products, its production, formulation considerations, and safety regulations”, [https://periodical.knowde.com/hydroxyapatite-in-personal-care products/](https://periodical.knowde.com/hydroxyapatite-in-personal-care-products/) (2023).
4. Evcin, A. and Özdem, M. F., “Cam Fiberle Güçlendirilmiş Hidroksiapatit Üretimi”, *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, 19 (1): 170–176 (2019).
5. Gallu, R., Méchin, F., Dalmas, F., Gérard, J. F., Perrin, R. and Loup, F., “Rheology-morphology relationships of new polymer-modified bitumen based on thermoplastic polyurethanes (TPU)”, *Construction And Building Materials*, 259: 120404 (2020).
6. Ma, J., Lin, Z., Guo, X., Zhou, L., He, J., Yang, Z., Zhang, J., Hao, Y., Liu, S. and Chang, J., “Enhanced dimensional stability and mechanical properties of SBR/EVA foam by a scaffold structure constructed in the bubble cavity-wall”, *Compos. Sci. Technol.*, 63: 558–565 (2021).
7. Lan, B., Li, P., Luo, X., Luo, H., Yang, Q. and Gong, P., “Hydrogen bonding and topological network effects on optimizing thermoplastic polyurethane/organic montmorillonite nanocomposite foam”, *Polymer*, 212: 123159 (2021).
8. Allami, T., Alamiery, A., Nassir, M. H. and Kadhum, A. H., “Investigating Physio-Thermomechanical Properties of Polyurethane and Thermoplastics Nanocomposite in Various Applications”, *Polymers*, 13: 15 (2021).
9. Lan, B., Li, P., Yang, Q. and Gong, P., “Dynamic self generation of hydrogen bonding and relaxation of polymer chain segment in stabilizing thermoplastic polyurethane microcellular foams”, *Materials Today Communications*, 24: 101056 (2020).

10. Şişmanoğlu, S., “Termoplastik Poliüretan Matrisli Ekokompozitlerin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Karabük, 5-28 (2020).
11. Internet: “The 6th international conference on building materials and materials engineering and 5th international conference on advanced composite materials”, <https://www.worldcat.org/title/composite-materials-engineering-and-science/oclc/1043807555> (2024).
12. Matthews, F. L. and Rawlings, R. D., “Composite Materials: Engineering and Science 2nd Ed.”, *CRC Press.*, New York, 1-23 (1999).
13. Yousif, B. F., Shalwan, A., Chin, C. W. and Ming, K. C., “Flexural properties of treated and untreated kenaf/epoxy composites”, *Materials & Design*, 40: 378–385 (2012).
14. Alanis-Gómez, R. P., Rivera-Muñoz, E. M., Luna-Barcenas, G., Alanis-Gómez, J. R. and Velázquez-Castillo, R., "Improving the Mechanical Resistance of Hydroxyapatite/Chitosan Composite Materials Made of Nanofibers with Crystalline Preferential Orientation", *Materials*, 15: (13) (2022).
15. Orlovskii, V. P., Komlev, V. S. and Barinov, S. M., “Hydroxyapatite and hydroxyapatite-based ceramics”, *Inorganic Materials*, 38: 973-984 (2002).
16. Genisel, M., Erdal, S., Turk, H. and Dumlupinar, R., “The availability of bone powder as inorganic element source on growth and development in wheat seedlings”, *Toxicology and Industrial Health*, 28(5): 458-462(2012).
17. Kotb, M., Assas, M. and Abd-Elrahman, H., “Effect of grounded bone powder addition on the mechanical properties of cement mortar”, *WIT Transactions on Ecology and The Environment*, 138: 201–212 (2010).
18. Xu, J., Guo, B.-H., Xu, J., Guo, B.-H. and Chen, G.-Q., “Microbial Succinic Acid, Its Polymer Poly (butylene succinate), and Applications”, *Microbiology Monographs*, 1149-1163 (2010).
19. Yatigala, N. S., Bajwa, D. S. and Bajwa, S. G., “Compatibilization improves physico-mechanical properties of biodegradable biobased polymer composites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 107: 315–325 (2018).
20. Zhou, H., Ye, L., Li, S., Li, Z., Wei, Z., Huang, Z., Lu, S., Chen, D., Zhang, Z. and Li, Y., “A bio-based compatibilizer (ESO-g S-HPG) to improve the compatibility and mechanical properties of CaCO₃/HDPE composites”, *Composites Science and Technology*, 219: 109251 (2022).
21. Internet: Termoplastic Polyurethane (TPU) Overview, “Termoplastic elastomers (Tpu) Overview”, <https://www.sundow.com/product/754.html> (2023).

22. Internet : “EVA (ethylene-vinyl acetate copolymer)”, <https://www.linkedin.com/pulse/what-eva-material-plastic-safeis-rubber-grace-chen> (2021).
23. Ma, J., Shao, L., Xue, C., Deng, F. and Duan, Z., “Compatibilization and properties of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) and thermoplastic polyurethane (TPU) blend-based foam”, *Polymer Bulletin*, 71: 2219-2234 (2014).
24. Pruthikul, R. and Liewchirakorn, P., “Preparation of polypropylene graft maleic anhydride (PP-g-MA) via twin screw extrusion”, *Advanced Materials Research*, 93: 451-454 (2010).
25. Techawinyutham, L., Frick, A. and Siengchin, S., “Polypropylene/Maleic Anhydride Grafted Polypropylene (MAGPP)/Coconut Fiber Composites”, *Advances in Mechanical Engineering*, 8 (5): 1–9 (2016).
26. Callister, W. D. J., “Materials Science and Engineering 7th Ed.: An Introduction”, *John Wiley & Sons, Inc.*, USA, 7: 577-619 (2007).
27. Internet: Hitit Üniversitesi, “Labrotuvar Tipi Mini Enjeksiyon Kalıp Hazırlama Cihazı”, <https://hubtuam.hitit.edu.tr/tr/detay/laboratuvar-tipi-mini-enjeksiyon-kalip-hazirlama-cihazı> (2023).
28. İnternet: Karabük Üniversitesi, “Karabük MARGEM Laboratuvarları”, <http://dce.karabuk.edu.tr/index.aspx> (2024).
29. Elen Çevik N., “Polilaktik Asit Esaslı Kenevir Elyaf Takviyeli Biyo-Kompozitlerin Farklı Modifikasyon Yöntemleri İle Üretimi ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Karabük, 52-53 (2023).
30. Ahmed, Y. M. Z., El-Sheikh, S. M. and Zaki, Z. I., “Changes in hydroxyapatite powder properties via heat treatment”, *Bulletin of Materials Science*, 38 (7): 1807–1819 (2015).
31. Sabu, U., Logesh, G., Rashad, M., Joy, A. and Balasubramanian, M., “Microwave assisted synthesis of biomorphic hydroxyapatite”, *Ceramics International*, 45 (6): 6718–6722 (2019).
32. Aydin, G., Parın, F. N., Yildirim, K. and Kalemtaş, A., “Production and Characterization of Tissue Scaffolds via Polymeric Sponge Method by Using Bovine Bone-Derived Hyrdoxyapatite”, *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 19: 108-116 (2019).
33. Malla, K. P., Regmi, S., Nepal, A., Bhattarai, S., Yadav, R. J., Sakurai, S. and Adhikari, R., “Extraction and characterization of novel natural hydroxyapatite bio ceramic by thermal decomposition of waste ostrich bone”, *International Journal of Biomaterials*, 2020 (2020).

34. Sözen, E., Gündüz, G., Aydemir, D. and Güngör, E., “Biyokütle Kullanımının Enerji, Çevre, Sağlık ve Ekonomi Açısından Değerlendirilmesi”, *Journal Of Bartın Faculty Of Forestry*, 19 (1): 148–160 (2017).
35. Bayındır, F. N., “Tarımsal Atık Katkılı Polibütilen Süksinat Kompozitlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, Karabük, 33-34 (2022).
36. Safadi, J. S. and Luyt, A. S., “Morphology and properties of EVA/empty fruit bunch composites”, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25 (7): 895–914 (2012).

ÖZGEÇMİŞ

Abdulbaset SAGER, 2008 yılında Masalata Yüksek Meslek Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü'nde eğitimini tamamlamış ve 2011 yılında mezun olmuştur. 2021 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda teziyle yüksek lisans eğitimine başlamıştır ve yüksek lisans eğitimine devam etmektedir. 2006 yılında Mandwa'daki Al-Waha Oil Company'de çalışmıştır ve 2014 yılında Kanada'da petrol ve gaz sertifikası almıştır.