

Farklı Mühendislik Yaklaşımlarıyla Kompozit Malzemeler- I

Composite Materials with Different Engineering Approaches- I

Editör: Dr. Öğr. Üyesi Yalçın Boztoprak



ÖZGÜR
YAYINLARI

Farklı Mühendislik Yaklaşımlarıyla Kompozit Malzemeler- I

Editör:

Dr. Yalçın Boztoprak



Published by

Özgür Yayın-Dağıtım Co. Ltd.

Certificate Number: 45503

📍 15 Temmuz Mah. 148136. Sk. No: 9 Şehitkamil/Gaziantep

☎ +90.850 260 09 97

📞 +90.532 289 82 15

🌐 www.ozgurayinlari.com

✉ info@ozgurayinlari.com

Farklı Mühendislik Yaklaşımlarıyla Kompozit Malzemeler- I

Composite Materials with Different Engineering Approaches- I

Editör: Dr. Yalçın Boztoprak

Language: Turkish-English

Publication Date: 2023

Cover design by Mehmet Çakır

Cover design and image licensed under CC BY-NC 4.0

Print and digital versions typeset by Çizgi Medya Co. Ltd.

ISBN (PDF): 978-975-447-648-4

DOI: <https://doi.org/10.58830/ozgur.pub131>



This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International (CC BY-NC 4.0). To view a copy of this license, visit <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>
This license allows for copying any part of the work for personal use, not commercial use, providing author attribution is clearly stated.

Suggested citation:

Boztoprak, Y. (ed) (2023). *Farklı Mühendislik Yaklaşımlarıyla Kompozit Malzemeler- I*. Özgür Publications.

DOI: <https://doi.org/10.58830/ozgur.pub131>. License: CC-BY-NC 4.0

The full text of this book has been peer-reviewed to ensure high academic standards. For full review policies, see <https://www.ozgurayinlari.com/>



Ön Söz

Sevgili okuyucular,

Hayatta kullandığımız her ürün bir malzemeden üretilmekte ve günümüz teknolojileri ile birlikte kompozit malzemeler hayatımızda önemli bir yer tutmaktadır. Bu kitap, kompozit alanındaki bilimsel çalışmaları farklı mühendislik perspektiflerinden incelemektedir. Kompozit malzemeler üzerinde çeşitli malzemeler kullanarak yeni ürünler ve yenilikçi teknolojiler geliştirmek ve sürdürülebilir çözümler sağlamak için bu çalışmaları farklı mühendislik yaklaşımlarıyla incelemek önemlidir ve bu kitapta kompozit malzemeler bu bakış açısıyla incelenmiştir.

Okuyucular, günümüzde kompozit alanında yapılan çeşitli çalışmalara erişebilecekler. Kitapta ayrıca farklı matris ve takviye elemanları kullanılarak polimer, seramik ve elastomer matrisli kompozit malzemeler üzerinde yapılan çalışmalar hakkında bilgiler yer almaktadır.

Bu kitap akademisyenler, mühendisler, araştırmacılar ve öğrenciler için bir kaynak olarak tasarlanmıştır. İleride kompozit malzemeler üzerine yapacağınız araştırma ve çalışmalara büyük fayda sağlayacağına inanıyorum.

Saygılarımla.

Dr. Yalçın Boztoprak

Praface

Dear readers,

Every product we use in life is manufactured from a material, and composite materials hold an important place in our lives with today's technologies. This book examines scientific studies in the composite field from different engineering perspectives. It's important to examine these studies with different engineering approaches to develop new products and innovative technologies using a variety of materials on composite materials and provide sustainable solutions, and composite materials are examined in this book from such a perspective.

Readers will be able to access the diverse work being done today in the field of composites. The book also includes information on studies carried out on polymer, ceramic, and elastomer matrix composite materials using different matrix and reinforcing elements.

This book is designed as a resource for academics, engineers, researchers, and students. I believe that it will highly benefit your research and work on composite materials down the road.

Yours sincerely,

Dr. Yalçın Boztoprak

İçindekiler

Ön Söz	iii
Praface	v

Bölüm 1

Elyaf Takviyeli Kompozitlerde Yeniden İşlenebilir Termosetler: Vitrimidler	1
<i>Yalçın Boztoprak</i>	
<i>Faruk Akça</i>	
<i>Mahmut Kayar</i>	

Bölüm 2

Kompozit Malzemelerin Mühendislik Uygulamaları: Sınıflandırılması, Mekanik Hesaplamaları, Üretim Yöntemleri ve Kullanım Alanları	13
<i>Cebrail Ölmez</i>	
<i>Zehra Sever</i>	
<i>Serkan Güneş</i>	

Bölüm 3

Yalıtım Malzemelerinin Üretiminde Yapay Lif Yerine Tavuk Tüyü ve Pamuk Atıklarının Kullanılması	39
<i>Ela Balşude Görür Ayrıroğlu</i>	

Bölüm 4

Polilaktik Asit (PLA) Esaslı Organik Takviyeli Kompozitler 53

Mehmet Altuğ

Yakup Yılmaz

Bölüm 5

Zirkonyum Oksitin Koyun Hidroksiapatite Etkisi 69

Süleyman Serdar Pazarlıoğlu

Hasan Gökçe

Bölüm 6

Water-Borne Polyurethane Based Composites and Their Applications in
Functional Textile Coatings 87

Gülçin Baysal

Bölüm 7

Composite Materials in Biomimetic Nanohybrid Structures for Analytical
Chemistry, Surface Chemistry, and Corrosion 102

Doğru Ramazanoğlu

Elyaf Takviyeli Kompozitlerde Yeniden İşlenebilir Termosetler: Vitrimler

Yalçın Boztoprak¹

Faruk Akça²

Mahmut Kayar³

Özet

Malzeme; mühendislik, mimarlık, sanatsal çalışmalar ve tasarım alanlarında ürünü oluşturan ve fikrin gerçekleşmesine aracılık eden nesne olarak tanımlanabilir. Dolayısıyla malzeme, fayda üretmek amacıyla yürütülen faaliyetler sonucunda oluşan ürünün ham maddesi olarak da değerlendirilebilir.

Malzemeler genel olarak metaller, seramikler ve organik malzemeler (plastikler) olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Bu malzemeler arasında plastikler sahip oldukları özellikler nedeniyle en önemli malzemelerden biri olarak kabul edilmektedir. Plastikler, genellikle ısı ve basınç uygulandığında kalıplanabilen veya şekillendirilebilen polimerik malzemelerdir. Genel olarak plastikler, kimyasal yapılarındaki farklılıklara göre termoplastikler ve termosetler olarak ikiye ayrılır.

Termoplastikler kolayca eritebilir ve yüksek sıcaklıklarda yeniden işlenebilir. Termosetlerin ise geri dönüşüm olanakları, kürlenme sürecinde oluşan geri dönüşü olmayan kimyasal bağlar nedeniyle sınırlıdır. Bu dezavantaj, sürdürülebilir yaklaşımların gelişmesiyle birlikte kompozit malzemelerin daha da geliştirilmesi için tetikleyici olmuştur.

Termosetlerin mekanik esnekliğini “camın” yüksek sıcaklıklarda yeniden işlenebilirliği ile birleştiren vitrimer malzemeler, geri dönüştürülemeyen termoset kompozitlere çok umut verici bir alternatif gibi görünmektedir.

Vitrimler, polimer sınıfı için nispeten yeni bir terimdir. Vitrimer, termoplastik ve termoset malzemelerin avantajlarını birleştiren yeni bir malzeme türüdür.

- 1 Assist. Prof. Dr., Marmara University, Faculty of Technology, Department of Metallurgical and Materials Engineering, yboztoprak@marmara.edu.tr, 0000-0003-1714-7394
- 2 M.Sc. Student, Marmara University, Institute of Pure and Applied Sciences, Department of Metallurgical and Materials Engineering, frkakca@gmail.com, 0009-0001-1272-7624
- 3 Assoc. Prof. Dr., Marmara University, Faculty of Technology, Department of Textile Engineering, mkayar@marmara.edu.tr, 0000-0002-0862-6900

1. Giriş

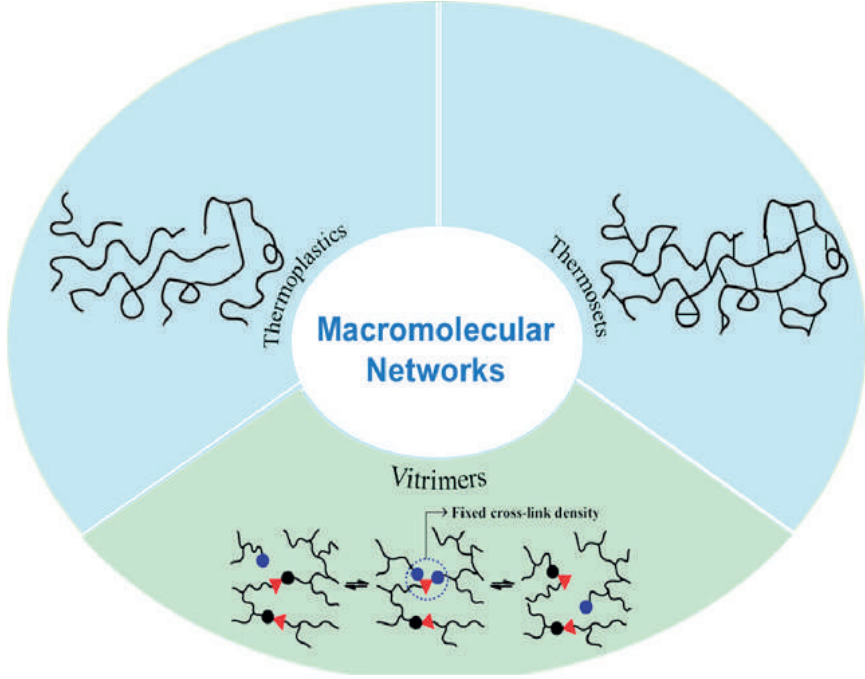
Vitrimer, polimer sınıfı içinde diğer malzemelere göre nispeten yeni bir terimdir [1]. Vitrimere kelimesi Fransızca kökenli bir terim olup vitrifikasyon ve polimer kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur [2]. Bu polimer sınıfı, hem termosetlerin hem de termoplastiklerin özelliklerine sahip oldukları için özel bir polimer sınıfıdır. Genel olarak termoplastiklerin geri dönüştürülebilir ve yeniden işlenebilir oldukları, termosetlerin ise çapraz bağlandıktan sonra herhangi bir reaksiyona ve kimyasal değişikliğe uğramadıkları, geri dönüştürülemedikleri ve yeniden işlenemedikleri bilinmektedir. Halbuki vitrimeler, termosetler gibi çapraz bağlı yapıya sahiptir ancak termoplastikler gibi geri dönüştürülebilirler.

İlk vitrimere polimer, 1990'larda UIUC'de James Economy grubu tarafından geliştirilmiştir [3,4]. Araştırma grubu, bağ değişim reaksiyonlarının meydana getirdiği kovalent ağlar içindeki topoloji değişiklikleri sayesinde işlenebilen yeni bir termoset polimer sistemleri sınıfını ortaya çıkarmıştır. Bu polimer sınıfına aromatik, ısıyla sertleşen kopolyester adı verilmiştir.

Son zamanlarda ise termosetlerin özelliklerini termoplastiklerin özellikleri ile birleştiren ve vitrimere adı ile adlandırılan bu yeni polimer sınıfı, 2011 yılında Leibler ve arkadaşları tarafından tanıtılmıştır. Leibler ve arkadaşları, değişim reaksiyonu sırasında ayrılmayan dinamik kovalent çapraz bağlara sahip bu malzemeler ile "vitrimere" kavramını ortaya çıkarmışlardır [5,6].

2. Dinamik kovalent bağlar

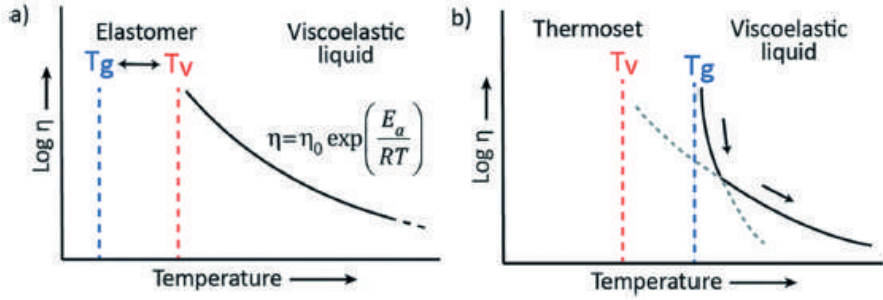
Dinamik kovalent bağlar (DCB'ler) [7-9], geleneksel karbon-karbon ve karbon-nitrojen bağlarına [10,11] kıyasla daha düşük bağ enerjilerine sahip tersinir kovalent bağlardır. Belirli koşullar altında (örn. ısı, pH ve UV ışığı) geri dönüşümlü olarak bağları koparma ve yeniden birleşme süreçlerine maruz kalabilirler. Dinamik kovalent bağlar içeren polimer ağlar, kovalent uyarlanabilir ağlar (Covalent Adaptive Network - CAN) olarak adlandırılırlar [12,13]. CAN'lar çalışma sıcaklığında termoset malzemelere benzer özellik gösterir, ancak ağ topolojisi bu tür malzemelerin geri dönüştürülmesini veya yeniden işlenmesini sağlar ve dış uyaranlar altında dinamik kovalent bağların tersinir değişim reaksiyonları ile yeniden düzenlenir. Günümüzde disülfid, imin, silikon-oksijen, boron-oksijen bağları vb. içeren tipik dinamik kovalent bağlar, polimerik malzemelerin tasarımında ve hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.



Şekil 1. Termoplastiklerin, termosetlerin ve vitrimerlerin makromoleküler ağları [14].

3. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve topolojik donma geçiş sıcaklığı (T_v)

Camsı geçiş sıcaklığı, polimer malzemelerin temel ayırt edici özelliklerinden biri olup malzemenin camsı özelliklerini kaybederek yumuşamaya ve polimer zincirlerinin hareket etmeye başladığı sıcaklık sınırıdır. Vitrimerin ikinci geçiş sıcaklığı, aktif dinamik kovalent bağların bağ değişim reaksiyonunun gerçekleştiği sıcaklık olan topolojik donma geçiş sıcaklığıdır (T_v). Bu iki geçiş sıcaklığı (T_g ve T_v) arasındaki ilişki, vitrimer malzemelerin özelliklerini belirler. $T_g < T_v$ durumunda (Şekil 2a), sıcaklık T_g ile T_v arasında iken malzeme önce camsı halden kauçuğumsu hale geçer ve elastomer benzeri davranış sergiler, reaksiyon hızı çok yavaştır. T_v 'nin üzerindeki sıcaklıklarda malzeme, değişim reaksiyonunun bir sonucu olarak akışkan hale gelir ve viskozitesi Arrhenius yasasına göre değişim reaksiyonunun kinetiği tarafından kontrol edilir. $T_g > T_v$ ise (Şekil 2b), T_g 'nin altındaki sıcaklıklarda zincir segment hareketi olmaz. Sıcaklık T_g 'nin üzerine çıktığında değişim reaksiyonu hızla gerçekleşirken zincir segmenti hareketi kademeli olarak gerçekleşir.



Şekil 2. Vitrimidler malzemelerin viskoelastik davranışı [14]

4. Vitrimidlererin geri dönüşüm uygulamaları

Vitrimidlererin geri dönüşüm uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılan fiziksel ve kimyasal geri dönüşüm yöntemleri hakkında bilgi verilecektir.

4.1. Fiziksel geri dönüşüm

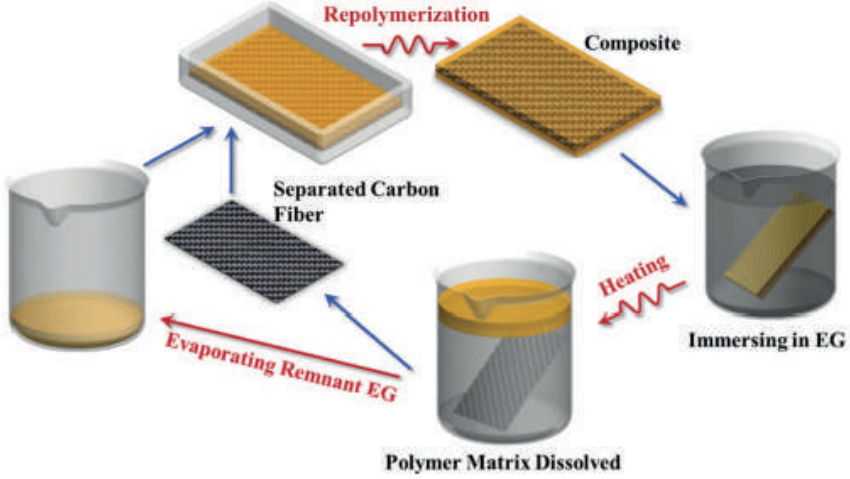
Vitrimidlererin fiziksel geri dönüşümü, geleneksel üretim yöntemleri kullanılarak veya vitrimidler toz veya pelet haline getirilerek dolgu maddesi olarak kullanımı suretiyle geri dönüştürmeyi ifade eder [15]. Fiziksel geri dönüşüm yöntemleri sıcak presleme, enjeksiyon kalıplama, ekstrüzyon kalıplama vb. olarak sayılabilir.

4.2. Kimyasal geri dönüşüm

Kimyasal geri dönüşüm, vitrimidlereri çözmek veya parçalamak için kimyasal çözücüler veya monomerler kullanan bir geri kazanım yöntemidir [16]. Geleneksel olarak ısıyla sertleşen polimerlerin kimyasal geri dönüşümü, genellikle yüksek sıcaklıklarda (>200 °C) ve basınçlarda, kararlı çapraz bağlı ağı bozmak için kataliz altında gerçekleştirilir. Buna karşılık yüksek sıcaklıklarda dinamik bağ değişim reaksiyonlarının meydana gelmesi nedeniyle vitrimidlererin kimyasal geri dönüşümü çok daha kolaydır [17].

Vitrimidlererin çözücü ile geri dönüştürülmesinden farklı olarak, vitrimidler bazlı kompozitler geri dönüşüm işlemi sırasında birden fazla malzemeye ayrılır. Yu ve arkadaşları [18], epoksi bazlı karbon elyaf takviyeli polimer (CFRP) kompozitlerin tamamen geri dönüşümünü sağlamışlar ve %100'e yakın geri kazanımla kapalı bir model döngüsü elde etmişlerdir. Bu dönüşüm, poliimin ve polyester vitrimidler kompozitlerdeki karbon liflerini ve polimer matrisini nicel olarak geri kazanmak ve ayırmak için başarıyla kullanılmıştır

(Şekil 3). Geri kazanılan lifler ve reçine, orijinal malzeme ile aynı mekanik özellikleri sergileyen yeni kompozitler üretmek için yeniden kullanılabilir.



Şekil 3. Elyaf takviyeli vitrimer bazlı kompozitlerin geri dönüşümü [18]

5. Vitrimerlerin adezyon uygulaması

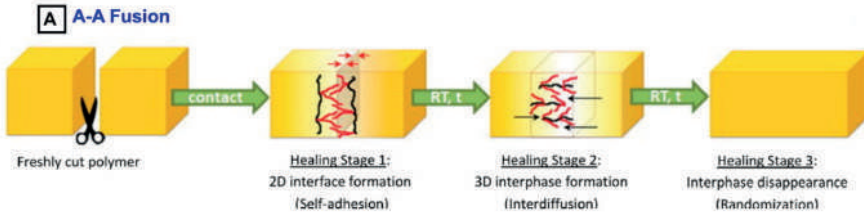
Vitrimerlerin bir diğer önemli özelliği de malzemeleri birbirine birleştirebilmeleridir. Aslında vitrimerler iyi bir arayüz teması elde etmeye yardımcı olurken arayüz çapraz bağlarının oluşumu, polimer-polimer arayüzünü güçlendirir ve vitrimer, malzemeler arasında güçlü yapışma oluşumuna olanak sağlar. Buna ek olarak vitrimerlerin eriyik viskozitesinin Arrhenius tipi sıcaklığa bağlılığı, birleştirilecek malzemelerin şeklini korurken bir yandan da kalıplı veya kalıpsız birleştirmeye izin verir. Literatürde benzer kimyasal yapıdaki vitrimerlerin birleştirilmesine ilişkin çok sayıda örnekler bulunmaktadır [19].

Tipik olarak daha yüksek konsantrasyonda değiştirilebilir bağlar içeren vitrimerlerin birleşmesi, daha yüksek mukavemet sağlar. Sıcaklığın yanı sıra katalizör yüklemesinin artırılması, uygun olduğunda birleşmeyi hızlandırır. Birleştirilmiş iki vitrimerin arayüzündeki fonksiyonel grupların birleşme işlemi sırasında tükenmediği hususu önemlidir. Bu nedenle bir ek yerinin ayrılması durumunda vitrimerin yüzeyini değiştirmeden ek yerini yeniden oluşturmak mümkündür.

6. Vitrimidlererin kendini onarma uygulaması

Polimer malzemeler, uzun süreli aşınma ve yıpranmaların yanı sıra dış etkilere kaynaklanan hasarlara karşı zayıftır, bu da performanslarının düşmesine yol açar ve bu durum çatlak oluşumu, kırılma gibi potansiyel hasarlarla sonuçlanır. Bu nedenle çatlak onarma kabiliyetine sahip polimerler, yapısal parçalanmayı önleyerek malzeme atık sorunlarını ve maliyeti azaltmasından ve malzeme ömrünü arttırmasından dolayı tercih edilirler.

Arayüze bağlı olarak, özdeş polimer ağ yüzeyinde kendi kendini onarma (A-A füzyon) süreci Şekil 4'de verilmiştir. Kendini onarma, malzemenin yalnızca dış makroskopik şeklinin değil, aynı zamanda iç mekanik özelliklerinin de (modül, mekanik dayanım ve tokluk vb.) geri kazanılması anlamına gelmektedir [20-23]. Özdeş vitrimid kalıntılarının (A-A füzyonu) kendi kendini onarması, dış etkiler altında dinamik zincir değişim reaksiyonlarını ve topolojik yeniden düzenlemelerini mümkün kılan kovalent uyarlanabilir bağların (CAN) varlığına bağlanabilir.



Şekil 4. Vitrimidlererin kendi kendini onarma süreci (A-A füzyonu) [21]

Özdeş polimer ağın kendi kendini onarma süreci Şekil 4'deki 3 aşamada gerçekleşmektedir. Başlangıçta nispeten zayıf bir 2D arayüz restorasyonunun başlangıcı ile bir adeziv süreç gerçekleşecektir. Zincir inter difüzyonu, daha sonra bu fazlar arasındaki etkileşimi bir hacim etkileşimine dönüştürür. Son olarak inter fazlar kaybolur ve malzemenin tamamen onarımıyla süreç sonuçlanır. Teorik olarak dinamik kovalent bağları taşıyan malzemeler, eğer onarım tersinir değiştirilebilir ise süresiz olarak kendi kendini onarabilir.

7. Şekil hafızalı vitrimid uygulamaları

Şekil hafızalı polimerler; ısı, ışık, manyetik alan, elektriksel alan, pH gibi faktörlerin etkisiyle şekil, renk gibi özelliklerini değiştirebilen ve bu faktörlerin etkisi ortadan kaldırıldığında başlangıçtaki haline dönebilen akıllı polimerlerdir. Şekil hafızalı polimerler ambalaj, elektronik, tekstil, biyomedikal cihaz, sensörler, uzay ve havacılık uygulamaları gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir [24].

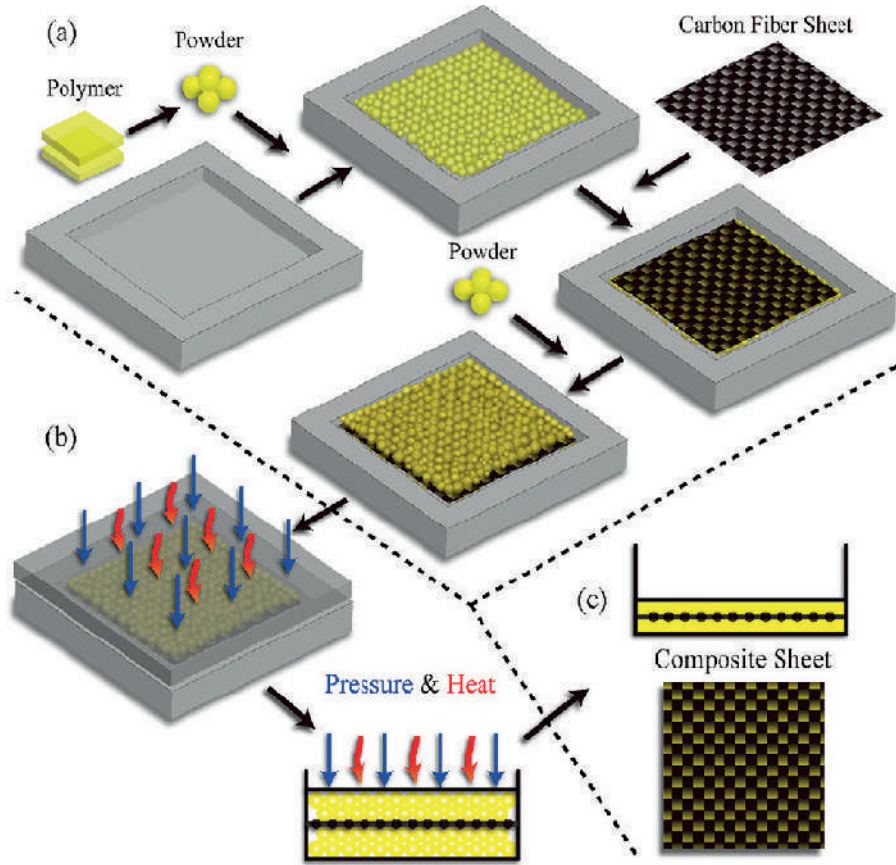
8. Vitrimer Kompozitler

Cam elyaflar enerji, denizcilik, havacılık vb. uygulamaları için kompozit parçaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon elyaflara kıyasla düşük gerilme modülü, yüksek yoğunluk ve düşük yorulma dayanımı gibi dezavantajlara sahip olmasına rağmen daha ekonomik olmaları, üstün yalıtım özellikleri ve yüksek kimyasal dayanım gibi avantajları nedeniyle yapısal uygulamalarda halen yaygın olarak kullanılmaktadırlar [25].

Polimer kompozit malzemelerin üretiminde termosetler yaygın olarak kullanılmaktadır [26]. Üç ana kategori vardır. **Elyaf takviyeli kompozitlerde** mukavemeti ve yorulma direncini artırmak için termoset matrise cam elyaf, karbon elyaf gibi elyaflar eklenir. Elyaf takviyeli kompozitlerin özellikleri, liflerin hizalanmasına bağlı oldukları için tipik olarak anizotropik oldukları belirtilmelidir. Bu tür malzemeler havacılık, otomotiv, gemi yapımı, enerji ve elektronik endüstrilerinde kullanım alanı bulmaktadır. **Dolgu takviyeli termosetlerde** malzemenin mukavemetini, termal kararlılığını ve alev geciktiriciliğini artırmak için silika, metal oksitler ve killer gibi inorganik malzemeler eklenir. Son olarak **yapısal kompozitlerde** eklenen malzemeler, iki veya üç boyutlu bir şekle sahiptir. Dokuma cam ve karbon elyafların yanı sıra ahşap malzemeler örnek verilebilir. Vitrimerlerin fiziksel özellikleri de kompozit malzemeler ile geliştirilebilir [27].

Luzuriaga ve ark. [28] karbon elyaf takviyeli vitrimerler üretmişlerdir, ayrıca vitrimer kompozitleri üretmek için cam elyaf da kullanmışlardır. Epoksi vitrimer matrisler ve cam elyaf kumaşlar kullanılarak tek prepreg levhalar hazırlamışlar ve sıcak pres ile preslemişlerdir. Bu üretim süreci, elle yerleştirmeye kıyasla daha iyi mekanik özelliklere sahip, mükemmel derecede kompakt, çok katmanlı bir kompozit oluşumuna yol açmıştır. Kısa bir süre sonra Chabert ve arkadaşları da hacimce %50'den fazla elyaf hacim içeriğine sahip vitrimer kompozitlerin özelliklerini incelemişlerdir [29].

Ayrıca sıcak pres yönteminin, dokuma karbon elyafı ve vitrimer tozuna dayalı başka bir elyaf takviyeli polimer kompozit üretim yöntemi için kullanıldığı da görülmektedir [30]. V. Schenk ve arkadaşları, vitrimerlerin toz bazlı yeniden işlenmesinden ilham almışlar ve vitrimer matris kompozit numunelerinin farklı sıcaklık ve basınçlarda birkaç dakika içinde (1 dakika kadar kısa) üretilebileceğini göstermişlerdir (Şekil 5). Bu, tipik bir reçine için gereken süreden oldukça kısadır.



Şekil 5. Vitrimier tozundan kompozit vitrimierlerin üretim süreci (a) Vitrimier tozu (matris) ve karbon elyaf kalıba yerleştirilir. (b) Vitrimier tozunun füzyonunu sağlamak için belirli bir süre basınç ve ısı uygulanır. (c) Sıcak pres işleminden sonra kompozit numune kalıptan çıkarılır.

Elyaf takviyeli kompozitler, reçine transfer kalıplama (RTM) tekniği ile de üretilebilmektedir. Ancak bu yöntemde bağlantı elemanlarının ve yapıştırıcıların kullanılması gerekir. Vitrimidler, birbirine birleştirilebildikleri için bu soruna ideal bir çözüm oluşturmaktadır [31].

9. Sonuç

Bu çalışmanın ana amacı, kompozit alanında bir yenilik olan vitrimidlere genel bir bakış sağlamaktır. Vitrimidler, polimer kimyasında popüler bir alana dönüşmüş ve yapılan araştırmalar ile önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Servis sıcaklığında termosetler gibi ve yüksek sıcaklıkta cam gibi davranabilmeleri, ayrıca geri dönüştürülebilir olmaları, kendi kendini onarabilmeleri ve

birleştirilebilir olmaları malzemeyi çekici kılmıştır. Bu özelliklerin tümü, dinamik kovalent değişim reaksiyonlarından türetilmiştir. Ayrıca çevre dostu ve gelişim konusunda büyük bir potansiyele sahip olan bu yeni nesil malzemenin önünde, sürdürülebilir yüksek performanslı malzemeler yapılabileceği alanlar bulunmaktadır.

Kaynakça

1. Capelot M, Unterlass MM, Tournilhac F, Leibler L. Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition. *ACS Macro Lett* 2012;1:789-92.
2. Young, K. Chaucer's 'Vitremyte.' *Studies in Philology*, JSTOR, 1943;40(4):4, 494-501., <http://www.jstor.org/stable/4172630> (Accessed 8 June 2023).
3. D. Frich, et al. *Polymer Engineering and Science*. 37: 541-548. (1997)
4. D. Frich, et al. *Macromolecules*. 29: 7734-7739. (1996)
5. Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, Leibler L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* 2011;334:965-8.
6. Capelot M, Montarnal D, Tournilhac F, Leibler L. Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets. *J Am Chem Soc* 2012;134:7664-7.
7. Chakma P, Konkolewicz D. Dynamic covalent bonds in polymeric materials. *Angew Chem*.2019;131(29):9784-9797.
8. Huang S, Kong X, Xiong Y, et al. An overview of dynamic covalent bonds in polymer material and their applications. *Eur Polym J*. 2020;141:110094.
9. Maeda T, Otsuka H, Takahara A. Dynamic covalent polymers: reorganizable polymers with dynamic covalent bonds. *Prog Polym Sci*. 2009;34(7):581-604.
10. Sanderson R. Multiple and single bond energies in inorganic molecules. *J Inorg Nucl Chem*. 1968;30(2):375-393.
11. Zheng J, Png ZM, Ng SH, et al. Vitrimers: current research trends and their emerging applications. *Mater Today*. 2021;51:586-625.
12. Kloxin CJ, Scott TF, Adzima BJ, et al. Covalent adaptable networks (CANs): a unique paradigm in cross-linked polymers. *Macromolecules*. 2010;43(6):2643-2653.
13. Bowman CN, Kloxin CJ. Covalent adaptable networks: reversible bond structures incorporated in polymer networks. *Angew Chem*. 2012;51(18):4272-4274.
14. Haochuan Z., Jingjing C, Guang H. and Biao Z., Recycling strategies for vitrimers, *International Journal of Smart and Nano Materials*, 2022, VOL. 13, NO. 3, 367-390
15. Zhang B, Li H, Yuan C, et al. Influences of processing conditions on mechanical properties of recycled epoxy-anhydride vitrimers. *J Appl Polym Sci*. 2020;137(41):49246.
16. Zheng N, Xu Y, Zhao Q, et al. Dynamic covalent polymer networks: a molecular platform for designing functions beyond chemical recycling and self-healing. *Chem Rev*. 2021;121 (3):1716 1745.

17. Liu T, Zhao B, Zhang J. Recent development of repairable, malleable and recyclable thermosetting polymers through dynamic transesterification. *Polymer*. 2020;194:122392.
18. Yu K, Shi Q, Dunn ML, et al. Carbon fiber reinforced thermoset composite with near 100% recyclability. *Adv Funct Mater*. 2016;26(33):6098–6106
19. Brutman JP, Delgado PA, Hillmyer MA. Polylactide Vitrimers. *ACS Macro Lett* 2014;3:607-10.
20. Kunhao Yu, An Xin, Qiming Wang, Mechanics of self-healing polymer networks crosslinked by dynamic bonds (2018) 409–431
21. A. Susa, R. K. Bose, A. M. Grande, S. van der Zwaag, S. J. Garcia, Effect of the Dianhydride/Branched Diamine Ratio on the Architecture and Room Temperature Healing Behavior of Polyetherimides, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 34068–34079, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10433>.
22. Stukalin E.B. et al., *Macromolecules* 46 (2013) 7525–7541, <https://doi.org/10.1021/ma401111n>.
23. Tang, J. et al., *J. Mater. Chem. A* 5 (2017), <https://doi.org/10.1039/c7ta06650c>.
24. Berg, G.J., McBride, M.K., Wang, C., and Bowman, C.N. (2014). *Polymer* 55 (23): 5849-5872. doi: 10.1016/j.polymer.2014.07.052.
25. Nathan J. Van Zee and Renaud Nicolay (2022) *Vitrimer Chemistry and Applications*, *Macromolecular Engineering: From Precise Synthesis to Macroscopic Materials and Applications*, Second Edition.
26. Guo, Q. (ed.) (2012). *Thermosets: Structure, Properties, and Applications*. Woodhead Publishing Limited.
27. Mirdehghan, SA, in *Engineered Polymeric Fibrous Materials*, ed. M. Latifi, Woodhead Publishing, 2021, pp. 1–58.
28. A. R. de Luzuriaga, R. Martin, N. Markaide, A. Rekondo, G. Cabanero, J. Rodríguez and I. Odriozola, *Mater. Horiz.*, 2016, 3, 241–247.
29. E. Chabert, J. Vial, J.-P. Cauchois, M. Mihaluta and F. Tournilhac, *Soft Matter*, 2016, 12, 4838–4845.
30. V. Schenk, K. Labastie, M. Destarac, P. Olivier and M. Guerre, *Vitrimer composites: current status and future challenges*, *Mater. Adv.*, 2022, 3, 8012
31. L. Yu, C. Zhu, X.-H. Sun, J. Salter, H. Wu, Y. Jin, W. Zhang and R. Long, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2019, 1, 2535–2542.

Kompozit Malzemelerin Mühendislik Uygulamaları: Sınıflandırılması, Mekanik Hesaplamaları, Üretim Yöntemleri ve Kullanım Alanları

Cebrail Ölmez¹

Zehra Sever²

Serkan Güneş³

Özet

Günümüzde hızla gelişen teknolojilere bağlı olarak endüstrinin ihtiyacını karşılayacak malzemelerden beklenen nitelikler hızla artmaktadır. Yüksek dayanım kabiliyeti, imal edilebilirlik, işlenebilirlik, şekillendirilebilirlik, hafiflik ve maliyet gibi birçok etkenden oluşan bu nitelikler sürekli iyileşme ve gelişme göstermektedir. Bundan dolayı istenilen özellikleri elde etmek için malzeme teknolojileri ve üretim yöntemleri hızla gelişmektedir. Bu bağlamda iki ya da daha fazla malzemenin bir araya gelerek oluşturduğu üstün spesifik özelliklere sahip kompozit malzemeler endüstride ön plana çıkmaktadır. Kompozit malzemeler ilkel çağlarda toprak, su ve saman gibi malzemelerden üretilirken, günümüzde yüksek teknoloji mühendislik malzemeleri kullanılarak üretilmektedirler ve her alanda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu çalışmada kompozit malzemenin tanımı ve sınıflandırılmasına, mekanik özelliklerine, üretim yöntemlerine ve farklı mühendislik alanlarında kullanımlarına yer verilmiştir. Kompozit malzemelerin sınıflandırma içerisindeki en önemli ve temel konu kompozit malzemeyi oluşturan matris ve takviye fazlarıdır. Matris ve takviye elemanları bir araya gelerek kompozitin genel fiziksel ve mekaniksel özelliklerini ortaya koyar. Matris ve takviye fazları

- 1 Öğretim Görevlisi, cebrail.olmez@ostimteknik.edu.tr, Ostim Teknik Üniversitesi, 0000-0001-9111-0325
- 2 Öğretim Görevlisi, zehra.sever@ostimteknik.edu.tr, Ostim Teknik Üniversitesi, 0000-0002-2928-1323
- 3 Öğretim Görevlisi, serkan.gunes@ostimteknik.edu.tr, Ostim Teknik Üniversitesi, 0000-0003-3976-0771

olarak kullanılabilir metal, seramik, polimer, fiber gibi malzemelerin ve bu malzemelerin kullanımındaki boyutsal etkileri ve yapı içerisinde dağılımları detaylı şekilde incelenmiş ve yorumlanmıştır. Mühendislik uygulamalarında kullanılacak malzemelerin seçilmesinde en önemli etken malzemelerin mekanik özellikleridir. Kompozit malzemelerde farklı mühendislik alanlarında kullanımının yaygın olması nedeniyle kompozitlerin mekanik özelliklerinin ortaya konulması kaçınılmazdır. Bu bakımda çalışmamızda malzemenin mekanik davranışını etkileyen elastik modül, malzeme yüzey alanı, uygulanan kuvvet gibi faktörlerin etkileri detaylı bir şekilde incelenerek, kompozit malzemelerin mühendislik hesaplarına yer verilmiştir. Bunun yanı sıra bir malzemenin üretim yöntemi de malzeme özelliklerine etkisinin olduğu bilinmektedir. Bu kapsamda, özellikle fiber kompozitlerde kullanılan elle serim, püskürtme, elyaf sarma, reçine transfer kalıplama, vakumlu paketleme yöntemleri açıklanarak avantajları ve dezavantajları ortaya konulmuştur. Sınıflandırılması, mekanik özellikleri ve üretim yöntemleriyle açıklanan kompozit malzemelerin günümüzde farklı mühendislik yaklaşımlarıyla savunma, uzay ve havacılık, otomotiv, inşaat, elektrik ve elektronik gibi endüstride kullanım alanları örneklerle açıklanmıştır.

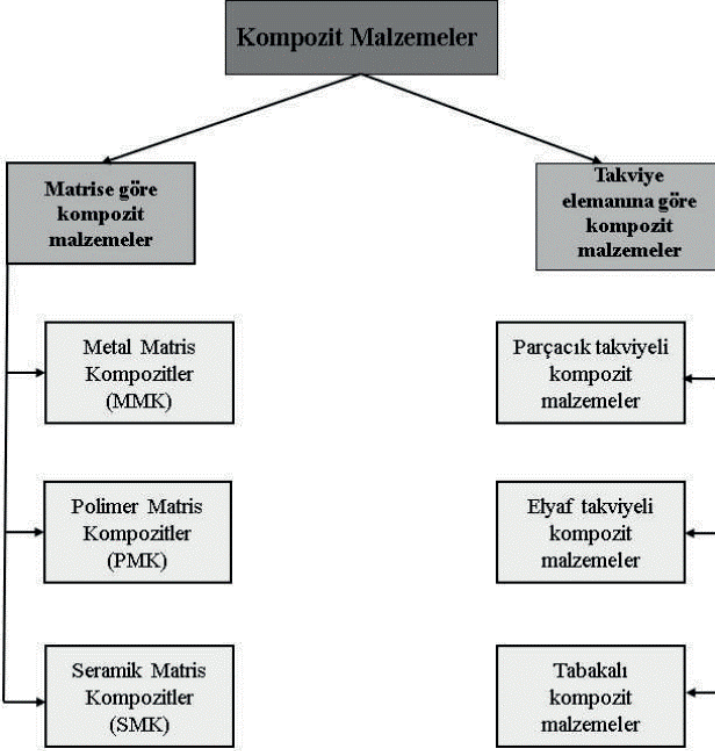
1. Kompozit Malzeme Nedir?

Fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı iki ya da daha fazla malzemenin bir araya gelerek oluşturulan benzersiz özelliklere sahip malzemelere kompozit malzemeler denir. Kompozit malzemeler kendilerini oluşturan malzemelere kıyasla akma/kopma dayanımı, rijitlik, kırılma tokluğu, kütle hacim oranları, yüksek sıcaklıklara dayanım gibi özelliklerde spesifik kombinasyonlar sağlamaktadır [1]. Bu malzeme kombinasyonları sayesinde kompozit malzemeler uzay ve havacılık, otomotiv, savunma, spor, ulaştırma ve inşaat gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmakta ve her geçen gün artmaktadır. Kullanım alanları son yüzyılda artmasına rağmen kompozit malzemelerin kullanımı antik çağlara kadar uzanmaktadır. Kırılgan malzemelere güçlü hayvansal ve bitkisel katkı malzemeleri eklenerek ana yapının mekanik özelliklerinin iyileştirildiği yapı inşasında kullanılan kerpiçler ve savunma amaçlı kullanılan yaylar örnek verilebilir.

Kompozit malzemeler bileşimleri bakımından matris ve takviye fazı olmak üzere iki ana temel bileşimlerden oluşmaktadır. Kompozit malzemelerin endüstride kullanımına uygun mekanik özellikleri bu temel iki faz sayesinde verilmektedir. Matris fazları takviye elemanları bir arada tutarak malzeme bütünlüğünü sağlar. Bunun yanı sıra kompozit malzemeye uygulanacak kuvvetleri, takviye elemanına ileterek malzemenin tahribata uğramasını engeller [2]. Takviye fazları ise matris malzemelerine göre nispeten daha sert ve dayanımı yüksek malzemeler olduğu için kompozit malzemelere akma/kopma dayanımı, kırılma tokluğu gibi mekanik özellikleri kazandırır [3].

2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin mekanik özellikleri, belirtildiği gibi matris ve takviye fazları tarafından kazandırılır. Bu bakımdan kompozit malzemeleri Matrise ve Takviye Elemanlarına göre sınıflandırılmaktadır [4]. Matris ve Takviye malzemeleri ise Şekil 1'de belirtildiği gibi alt başlıklara ayrılmaktadır [5].



Şekil 1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması.

2.1. Matrise Göre Kompozit Malzemeler

Matris malzemeleri kompozitlere genel görünümünü veren yapılarıdır. Yapı içerisinde bütünlüğü sağlayarak darbelere karşı direnç gösterir. Kompozit malzemelerde kullanılan malzemelerin türleri kompozitlerin sınıflandırılmasında en temel tanım olarak belirtilebilir. Bu bağlamda bakıldığında matrislerine göre kompozit malzemeler Metal Matris Kompozitler (MMK), Polimer Matris Kompozitler (PMK) ve Seramik Matrisli Kompozitler (SMK) olarak üç grup altında incelenebilir [6].

2.1.1. Metal Matris Kompozitler (MMK)

Metal Matris Kompozit Malzemelerde matris yapısını oluşturan malzemeler Alüminyum (Al), Bakır (Cu), Magnezyum (Mg), Nikel (Ni) ve Titanyum (Ti) gibi gelişmiş malzemeler ve bu malzemelerin alaşımlarıdır [7]. Bu malzemelerin MMK'lerde yaygın olarak kullanılması aşınma dirençlerinin yüksek, gelişmiş mekanik ve termal özelliklere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Alüminyum ve alaşımları hafif olmalarının yanı sıra işlenebilirlikleri, korozyon dirençleri ve yüksek özgül mukavemetleri nedeniyle MMK'lerde matris elemanı olarak kullanılmaktadır [8]. Alüminyum MMK'ler oluşturulurken özellikle üretim sürecinde matris ve takviye fazının bağlanmasındaki sorunlar göz önüne alındığında ıslanabilirlikleri yüksek takviye malzemelerin kullanılması önemlidir [9]. Bunun yanı sıra Alüminyumun sünek bir malzeme olması sertliği yüksek takviye malzemelere olan ilgiyi artırır. Bu nedenlerden dolayı, Alüminyum MMK'lerde takviye olarak Al_2O_3 , TiB_2 , TiO_2 , SiC, TiC, B_4C gibi karbürler, oksitler veya boritler yaygın bir şekilde endüstride kullanılmaktadır [10]. Alüminyum MMK'lerin yüksek mukavemetleri, düşük maliyetleri ve hafiflikleri nedeniyle başta uzay ve havacılık sanayisi olmak üzere savunma, otomotiv, demiryolu ve deniz taşımacılığı, elektrik ve elektronik, hobi ve spor endüstrisinde kullanımı yaygındır [11-16]. Bakır ve alaşımlarının matris malzemesi olarak kullanıldığı MMK'lere bakıldığında, özellikle son yıllarda önem kazanmışlardır. Bu önem Bakır ve alaşımlarının sahip olduğu elektrik iletkenlikleri, yüksek korozyon dirençleri, yorulma dayanımları ve yüksek özgül ağırlıkları gibi üstün özelliklerinden kaynaklanmaktadır [17]. Bakır esaslı MMK'lerin üretimde özellikle SiC gibi aşınmaya karşı dirençli seramik malzemelerin kullanılması ile fiziksel ve mekanik özellikleri iyileştirilmiş kompozitler üretmek mümkündür [18]. Bakır malzemesinin üstün elektrik iletkenliği özelliğine sahip olmasından kaynaklı Bakır esaslı MMK'ler özellikle elektrik ve elektronik sektöründe kullanımı yaygındır. Bunun yanı sıra termal özellikleri, yüksek mekanik özellikleri ve yoğunlukları nedeniyle demiryolu raylarında, diş implant ve medikal cihazlarında, ısı eşanjörlerinde, deniz taşımacılığı ve havacılık yapılarında kullanımı mevcuttur [19]. Magnezyum ve alaşımları endüstride yaygın kullanılan diğer metallere göre yoğunluklarının düşük olması, üstün mekanik özellikleri, korozyon ve aşınma dirençlerinin yüksek olması ve düşük ısıl genleşme katsayıları gibi özellikleri bünyesinde bulundurmasından dolayı MMK'lerde matris elemanı olarak kullanımı artmıştır. Magnezyum esaslı MMK'lerin üretimde Al_2O_3 , SiC, B_4C ve Metalik camlar takviye malzemesi olarak kullanılmaktadır [20]. Bu takviyelerin varlığı Magnezyum esaslı MMK'lerin mekanik ve tribolojik özelliklerinin iyileştirilmesini sağlamaktadır [21-23]. Titanyum

ve alaşımları biyoyouyumlu malzeme olmalarının yanı sıra spesifik mekanik özelliklere, aşınma ve korozyon direncine sahiptirler ve bu özellikleri sayesinde endüstride kullanım alanları yaygındır. Titanyum esaslı MMK'lerin üretimi sırasında bağlanma özelliklerinde meydana gelebilecek kayıplar önlenmesi için özellikle Titanyum Borür (TiB) ve Titanyum Karbür (TiC) malzemeleri takviye elemanları olarak kullanılmaktadır [24]. Bu takviye malzemeleri kullanılarak üretimi gerçekleştirilen Titanyum esaslı MMK'ler, yüksek sıcaklıklarda çalışabilme kabiliyetlerini arttırmaktadır ve çok yüksek spesifik mekanik özelliklere sahiptir [25]. Titanyum MMK'ler başta biyomedikal endüstrisi olmak üzere otomotiv, uzay ve havacılık sektöründe kullanımı oldukça yaygındır [26].

2.1.2. Polimer Matris Kompozitler (PMK)

Matris yapısını termoset ve termoplastik malzemelerin, takviye fazının ise cam, karbon ve aramid gibi elyafların oluşturduğu kompozit malzemelere Polimer Matrisli Kompozit (PMK) denir [27]. Teknolojinin gelişmesine bağlı olarak gelişen elyaf üretimi ve alaşımlı metal malzemelerin yoksunluklarının ortaya çıkışı, üretim kolaylığı ve maliyetlerinin düşük olması PMK'lerin mühendislik alanlarında yaygın olarak kullanılmasını sağlamıştır. Elyaf takviyelerinin de varlığı ile beraber PMK'lerin genel mekanik özelliklerine bakıldığında; yüksek çekme mukavemetine, yüksek sertlik ve kırılma tokluğuna, iyi korozyon, aşınma ve delinme direncine sahip olduğu söylenebilir [28]. Bunun yanı sıra düşük termal dirençlere ve yüksek termal genişleme katsayısına sahiptirler. Lifli bir takviye yapıya sahip olması nedeniyle yük altında lifler tarafından kırılmalar meydana gelir ancak polimer matrisler donatılara yükleri ileterek kırılmaların yüzey bölgesine taşınmasını engeller ve ani yüklemelere karşı mukavemetli bir yapı sergilerler [29]. Bu durum matris malzemesinin iyi bir sönümleyici olmasını sağlar ve rezonans gibi istenmeyen etkileri ortadan kaldırır [30]. Bu özellikleri sayesinde özellikle Uzay ve Havacılıkta iskelet ve kabuk yapılarında sıkça kullanılmaktadır. Yüksek spesifik mekanik özellikleri, hafiflikleri, korozyona karşı göstermiş oldukları dirençler sayesinde endüstride ve sosyal hayatta kullanımları yaygındır [31]. Uzay ve havacılık, medikal cihazlar, otomobil sektörü, karayolu yapıları, demiryolu ve deniz taşımacılığı, ahşap ve mobilya sektörü, kapı panelleri, kaplama yapıları, spor ve hobi aletleri kullanım alanları ve sektörleri örnek verilebilir [32-37].

2.1.3. Seramik Matrisli Kompozitler

Seramik malzemeler yüksek sıcaklığa dayanabilen, sertlik değeri yüksek, hafif, kimyasal kararlılığı yüksek, aşınmaya karşı dirençli ve üstün basma

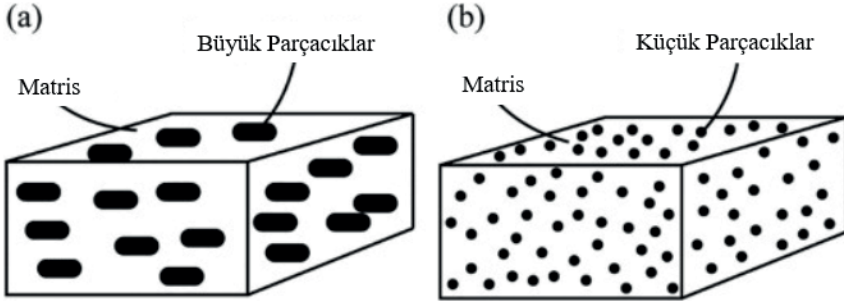
mukavemetine sahip malzemeler olmasına rağmen düşük tokluğa sahip malzemelerdir [38]. Bu nedenle özellikle yapısal uygulamalarda kullanım alanı kısıtlıdır. Yüksek sıcaklıklarda çalışabilme özelliğine sahip tokluğu yüksek malzemelere olan ihtiyaçtan dolayı SMK'ler endüstrinin ihtiyacını karşılamaktadır. SMK'lerin üretimi sırasında matris fazı olan seramiklere sürekli ve süreksiz lifler takviye edilmektedir [39]. Lifler ile kompozit içerisinde çevresel dirençler sağlanarak özellikle yüksek sıcaklıklarda yüklenmeler karşısında kompozit yapısının bozulmaması sağlanmış olur [40]. Kesici takımlar, ısı motorları, tank güç aktarma organları, denizaltı salmastraları, rulmanlar ve türbinler SMK'lerin uygulama alanlarının örneklerindedir [41].

2.2. Takviye Elemanına Göre Kompozit Malzemeler

Kompozitlerin Termal ve Mekanik özellikleri takviyenin mikro yapısı, takviye tipi ve aşındırıcı yapısı, arayüzey bağlantısı, hacim oranı ve parçacık boyutundan etkilenmektedir [42]. Genel kullanım amaçları kompozite gelen kuvvetleri taşımak ve matrisin rijitliğini ve mukavemetini iyileştirmek [43]. Bu bağlamda bakıldığında takviye elemanına göre de kompozitlerin sınıflandırılması yapılmaktadır. Takviye elemanına göre kompozit malzemelere bakılacak olursa parçacık takviyeli, elyaf takviyeli ve tabakalı kompozit malzemeler olmak üzere üç alt başlıkta incelenmesi gerekmektedir.

2.2.1. Parçacık Takviyeli Kompozit Malzemeler

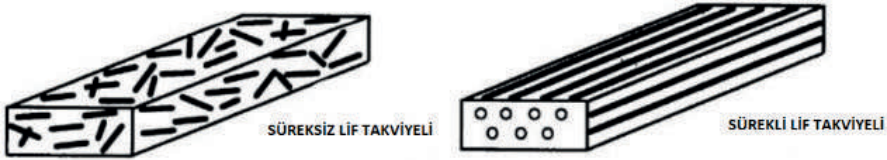
Yapı içeriğinde, sünek matris elemanına bağlanarak tokluğu ve dayanımı arttırmayı amaçlayan, sertliği yüksek küçük gevrek parçacıkların takviye malzeme olarak kullanıldığı kompozit malzemelerdir. Takviye fazı boyut olarak makro boyutlara sahiptir. Düzenli ya da düzensiz boyutta genellikle seramik parçacıklar bu tip kompozitlerde kullanılmaktadır. Toz metalürjisi, difüzyon ile bağlama, mekanik alaşımlama ve döküm yöntemleri Parçacık takviyeli kompozit malzemelerin üretilmesinde kullanılan yöntemlerdir [44]. Kompozitin üretimi sırasında parçacıkların matris fazının her bölgesinde eşit oranlarla sağlanması en temel unsurlardan biridir çünkü parçacığın matris içinde düzensiz dağılımı yük altında bölgesel çatlaklara yol açarak kompozit bütünlüğün çatlama, çarpılma, kırılma, kopma gibi istenmeyen sonuçlara yol açabilir [45]. Parçacık takviyeli bir kompozit malzemeye ait görüntü Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Parçacık takviyeli kompozit türleri (a) Büyük parçacık (b) Dispersiyon - güçlendirilmiş [45].

2.2.2. Elyaf Takviyeli Kompozit Malzemeler

Elyaf Takviyeli kompozitler en yaygın kullanılan ve üretilen kompozit türleridir. Yüksek mukavemet, üretilebilirlik ve esneklik gibi üstün özelliklere sahip lifli yapıları elyaf kullanılır [46]. Cam elyaf, karbon elyaf ve aramid başlıca takviye elemanlarına örnek verilebilir. Bu kompozitlerin mekanik davranışı elyaf/matris arayüzey bağlanmasına, liflerin yönlendirilmesine ve lif boyutlarına bağlıdır [47-48]. Elyaf takviyeleri elyafın tiplerine göre süreksiz lif takviyeli ve sürekli lif takviyeli olmak üzere üçe ayrılır (Şekil 3).

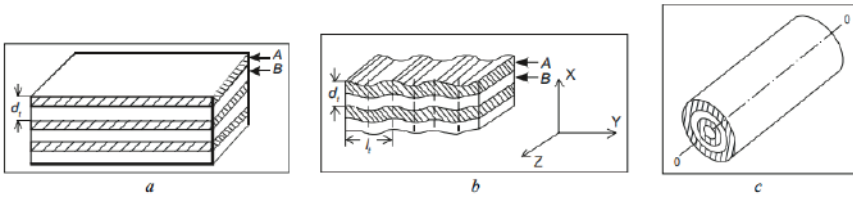


Şekil 3. Parçacık takviyeli kompozit malzemeler [49].

2.2.3. Tabakalı Kompozit Malzemeler

Aynı ya da farklı doğrultularla iki ya da daha fazla malzemenin üst üste gelerek katmanlar şeklinde oluşturduğu kompozit malzemelere denir. Bu katmanlar cam, ahşap, metal, plastik malzemelerinden oluşabilmektedir. Üretimi sırasında katmanlar aynı ya da farklı malzemelerden seçilebilmektedir. Korozyona ve ısıya karşı dirençli olmaları, yüksek mukavemet özelliklerine sahiplikleri ve hafif yapıları itibarıyla Uzay ve havacılıkta araç bileşenleri, otomobil parçaları, rüzgâr türbin kanatları, tekne gövdeleri ve hobi

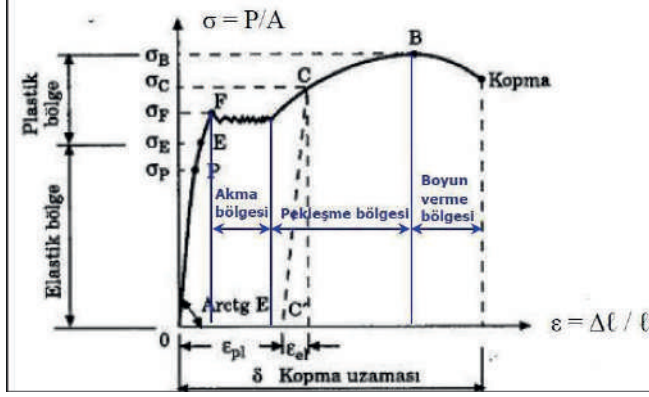
araçları gibi uygulamalarda kullanımı bulunmaktadır [50]. Genel mekanik özelliklerine bakıldığında düşük yoğunluğa, yüksek mukavemet ağırlık oranlarına, mükemmel korozyon dirençlerine, yüksek çentik dayanımına, iyi darbe ve yorulma direncine, üretim ve onarım kolaylığına, yüksek spesifik statik özelliklere sahip olduğu ifade edilir [51-52]. Bu özellikler genel olarak takviyenin yönelim açlarına bağlı olarak değişkenlik gösterilir. Tabakalı kompozitler Şekil 4'de de görüldüğü üzere düz, dalgalı ve dairesel yapılarla üretilirler.



Şekil 4. Tabakalı Kompozitlerin düz (a), dalgalı (b) ve dairesel (c) şekillerde görünümleri [53].

3. Kompozit Malzemelerin Mekanik Davranışları

Bir mekanizma, ürün tasarlanırken en önemli etkenlerden bir tanesi malzemenin mekanik özellikleridir. Her malzemenin üzerine uygulanan kuvvetin büyüklüğüne göre gösterdiği tepki farklıdır bunlara malzemelerin mekanik özellikleri denir ve o malzemenin çalışma koşullarını belirler. Elastik ve Plastik özellikler olmak üzere iki grupta incelenebilir. Elastik bölgede malzemeye uygulanan kuvvet karşısında malzeme şekil değiştirmeden iç yapısını koruyabiliyorken, Plastik bölgede malzeme kalıcı hasarlar ve deformasyonlar meydana gelmektedir. Bu hasarların başladığı noktaya Akma Noktası denilmektedir ve uygulanan kuvvet arttıkça malzeme kalıcı hasarlardan sonra kopma meydana gelir bu noktaya Kopma Noktası denilmektedir.



Şekil 5. Malzeme Gerilme-Şekil Değişimi Grafiği.

Kompozit malzemelerin mekanik davranışını incelerken tek bir malzemenin mekanik davranışını izlemek yanlış bir yöntem olacaktır. Kompozit malzemelerde fiber matrislerin oryantasyonu, hacimsel oranları, birbirleri ile olan yüzey alanları bu malzemelerin mekanik özellikleri hakkında bilgi verecektir.

Bir malzemeye etki eden bir P yükü altındaki şekil değiştirmesine x denilirse en basit şekilde;

$$x = \frac{P \cdot L}{A \cdot E} \text{ Olarak verilebilir,}$$

Burada P uygulanan kuvvet, L kuvvetin uygulandığı uzunluk, A kesit alanı ve E young modülüdür.

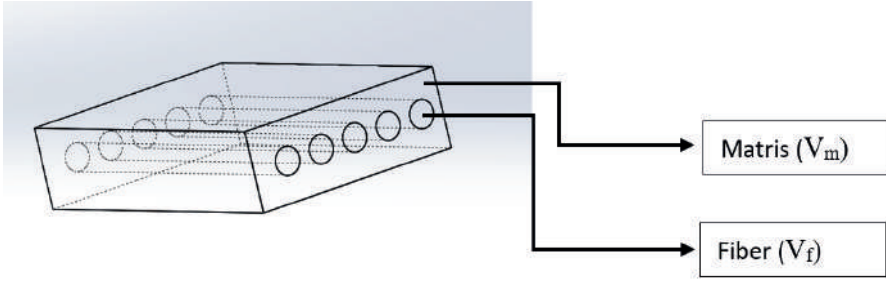
Tablo 1: Bazı Fiber ve Matrislerin Young Modülleri.

	Yoğunluk ρ	Young Modülü E	E/ ρ	E_{12}/ρ	E_{13}/ρ
Graphite Fiber	1,80	230	0,1278	266,4	3,404
Kevlar Fiber	1,40	124	0,0857	251,5	3,562
GlassFiber	2,50	85	0,034	116,6	1,759
Unidirection graphite/epoxy	1,60	181	0,1131	265,9	3,535
Unidirection glass/epoxy	1,80	38,6	0,02144	109,1	1,878
Cross-ply graphite/epoxy	1,60	95,98	0,06	193,6	2,862
Cross-ply glass/epoxy	1,80	23,58	0,021	85,31	1,593
Quasi isotropic graphite/epoxy	1,60	69,64	0,04353	164,9	2,571
Quasi isotropic glass/epoxy	1,80	18,96	0,01053	76,5	1,481
Steel	7,80	206,84	0,02652	58,3	0,758
Aluminum	2,60	68,95	0,02662	101	1,577

Tablo1’de bazı fiber matrislerin young modülleri verilmiştir. Kompozit malzemenin young modülünü hesaplamak için bir fonksiyon oluşturmak gerekirse bu fonksiyon fiberin young modülü, matrisin young modülü, katmandaki fiber ve matris oranları ve geometrik değerlere bağlı olacaktır. Tabloda da görüldüğü gibi fiberlerin young modülü oldukça yüksektir kompozit malzemede fiber yönü doğrultusu malzemenin young modülünü önemli ölçüde etkilemektedir.

3.1. Kompozit Tabakanın Elastik Davranışı: Mikro Mekanik

Tabaka (lamina, ply) bir matris veya kumaşta tek yönlü liflerden oluşan bir tabakaya verilen isimdir. Bir tabaka hacmi fiber ve matrisin toplam hacmine eşittir [55].

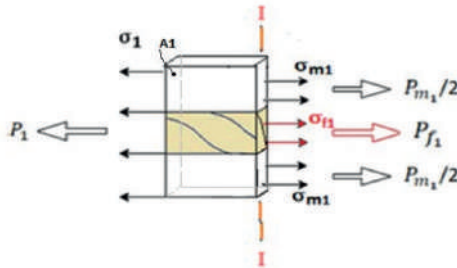


Şekil 6. Bir Tabakanın Yapısı

$$V_f + V_m = 1$$

$$E_1 = E_f \cdot V_f + E_m \cdot V_m \text{ olarak hesaplanır.}$$

Tabakada uygulanan kuvvet fiber doğrultusunda ise;

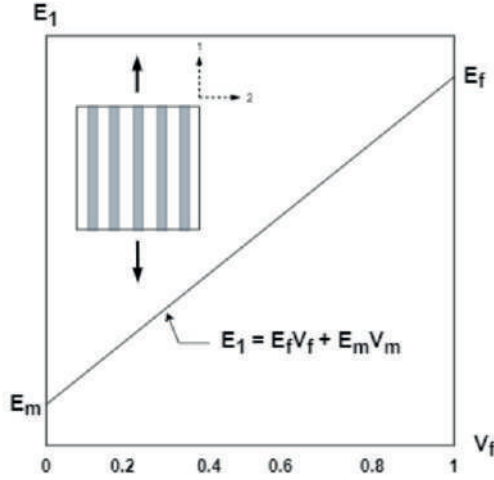


Şekil 7. Fiber Doğrultusunda Yükleme Durumu [54].

$$P = P_{f1} + P_{m1} = \sigma_1 \cdot A_1 = \sigma_{f1} \cdot A_{f1} + \sigma_{m1} \cdot A_{m1}$$

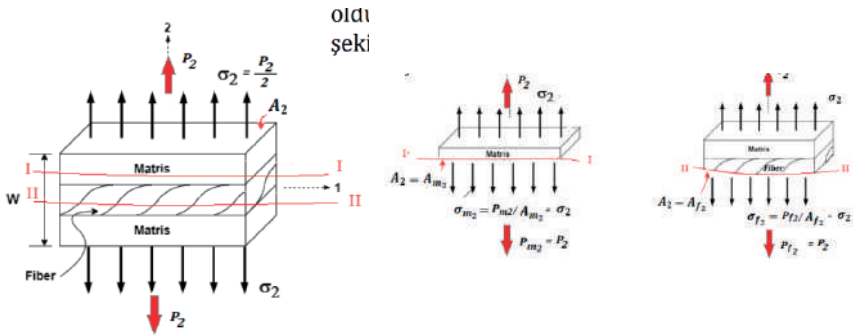
$$\sigma_1 = \sigma_{f1} \frac{A_{f1}}{A_1} + \sigma_{m1} \frac{A_{m1}}{A_1}$$

$\sigma_1 = \sigma_{f1} V_f + \sigma_{m1} V_m$ olarak hesaplanabilir.



Şekil 8. Fiber doğrultusunda yükleme durumunda: Fiber oranının E değerine etkisi [54]

Tabakaya uygulanan kuvvet fiber doğrultusuna dik ise;

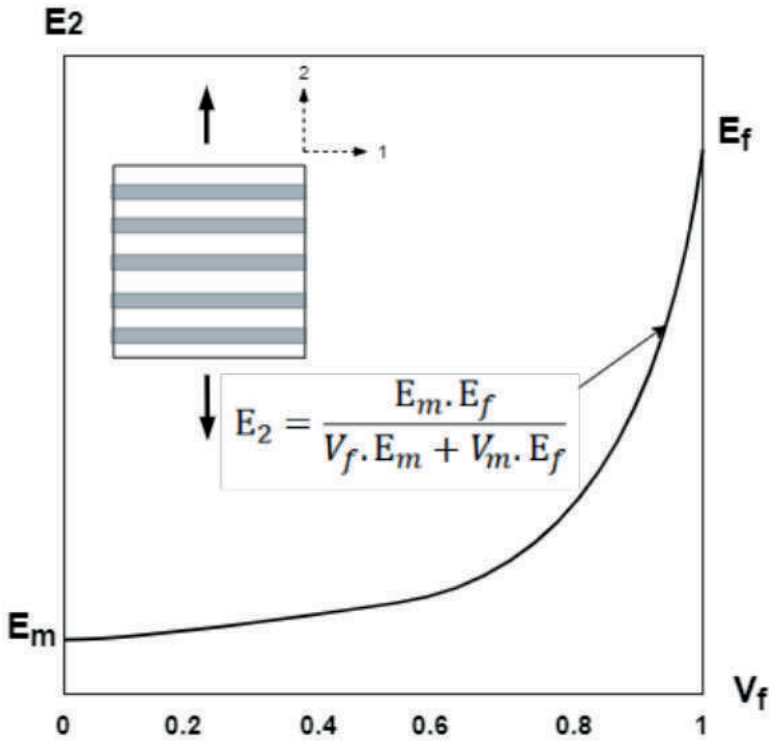


Şekil 9. Şekil: Fiber Doğrultusuna Dik Yükleme Durumu [54]

$$P = P_{f1} = P_{m1} = \sigma_1 \cdot A_1 = \sigma_{f1} \cdot A_{f1} = \sigma_{m1} \cdot A_{m1}$$

$\sigma_2 = \sigma_{f2} = \sigma_{m2}$ olarak yazılabilir buradan young modülü,

$$E_2 = \frac{E_m E_m}{V_f E_m + V_m E_f} \text{ olarak hesaplanır.}$$



Şekil 10. Fiber doğrultusuna dik yükleme durumunda: Fiber oranının E değerine etkisi [54].

3.2. Tabakalı Kompozit Elastik Davranışı: Makro Mekanik

Tabakalı kompozit, iki veya daha fazla tabakadan tek yönlü ya da farklı yönlerde işlenerek birleştirilerek oluşturulan kompozit malzemelerdir. Katmanlar aynı ya da matris içerisinde bulunan fiberlerin farklı yönlerde kullanılarak elde edilmek istenen farklı dayanım özellikleri elde edilebilir. Fiberlerin referans eksen takımına göre yaptığı açılar $[\theta_1 / \theta_2 / \theta_3, \dots]$ şeklinde gösterilir [55]. Tabakalı bir kompozitte en basit haliyle gerilemeler;

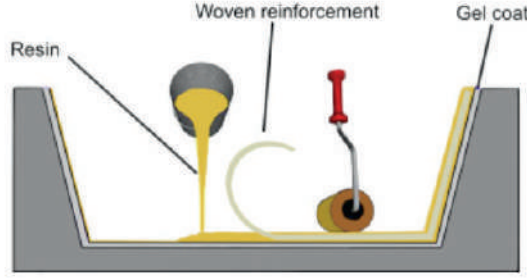
$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{bmatrix} = [\bar{Q}]_k \begin{bmatrix} \varepsilon_{x0} \\ \varepsilon_{y0} \\ \gamma_{xy0} \end{bmatrix} + z \begin{bmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{bmatrix}$$

Şeklinde yazılabilir. Burada Q matrisi malzeme özelliklerine göre bulunan malzemenin elastik modülü ve poisson oranından hesaplanan değerlerden oluşan matristir. \emptyset matrisinin değişkenlerini fiber dizilim yönü, katman sayısı gibi etmeler belirlemektedirler.

4. Kompozit Malzemelerin Üretim Yöntemleri

4.1 Elle Serim Yöntemi

En temel üretim yöntemidir. Kumaş veya keçe olarak hazırlanmış fiber malzemenin üzerine bir fırça yardımı ile matris malzemenin sürülmesidir. Oda sıcaklığında ya da istenilen sıcaklık ve basınç değerinde malzeme kürlenmeye bırakılır. Bir kat kumaş üzerine bir kat reçine sürüldükten sonra bir kat kumaş daha sürülüp reçine sürülerek hazırlanabilir ya da malzemenin isterlerine göre birkaç kat kumaş serilip üzerine reçine eklenebilir. En yaygın ve en ucuz üretim yöntemlerinden biridir. Pürüzlü, değişik geometriye sahip özel parçaların üretiminde yoğun olarak kullanılmaktadır.



Şekil 11. Elle Serim İşlemi [56].

Elle serim üretim yöntemi avantajları;

Kalıplama ucuzdur, sistem düşük maliyetlidir,

Üretilen parçalarda geometrik sınırlandırma gereksinimi yoktur,

Üründe tasarım güncellemesi yapmanın kolaydır,

İstenilen yerde üretim yapılabilir.

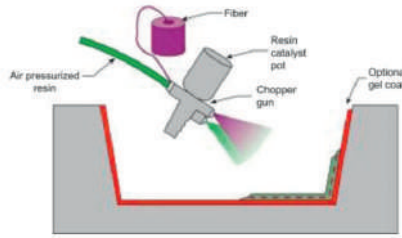
Elle serim üretim yönteminin dezavantajları;

İnsan işçiliğine ve yeteneğine bağlıdır,

Üretim süresinin uzundur.

4.2. Püskürtme Yöntemi

Püskürtme üretim yönteminde reçine ve kırılmış elyaf parçaları bir sprey tabancası yardımı ile kalıbın içerisine püskürtülür. Düzgün bir dağılım elde etmek için tabanca açısı ve yönü oldukça önemlidir. Ayrıca hava kabarcıklarını temizlemek düzgün dağılımı sağlamak için yardımcı ekipmanlar kullanılmalıdır.



Şekil 12. Sprey Püskürtme Yöntemi [57].

Püskürtme yöntemi avantajları;

Kısa sürede düşük maliyetli üretim vardır,

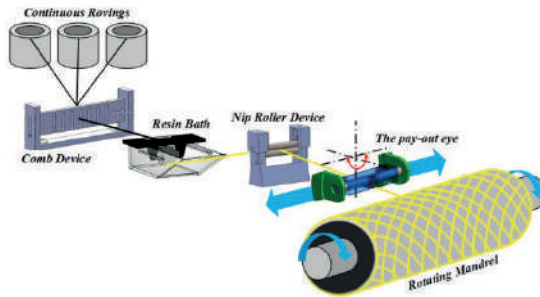
Uygulama kolaydır.

Püskürtme yöntemi dezavantajları;

Malzemenin mekanik özellikleri elyaf ve reçine dağılımına bağlıdır.

4.3 Elyaf Sarma Yöntemi

Elyaf sarma yönteminde elyaf reçine banyosuna batırıldıktan sonra iki tarafından tamburlar yardımı ile dönen kalıp üzerine sarılır. Filament sarma tekniği, esas olarak depolama tankları, gemiler, füzeler ve roket motosikletleri gibi boru şeklindeki yapıları üretmek için kullanılan otomatik bir kompozit imalat tekniğidir.



Şekil 13. Elyaf Sarma Yöntemi [58].

Elyaf sarma yöntemi avantajları;

Püskürtme ve elle serim yöntemine göre daha hızlıdır ve malzeme oranları daha kontrol edilebilirdir,

Matris ve fiberler aynı anda birleştirilerek hem kalıplama hem kompozit malzeme üretimi gerçekleşmiş olmaktadır buda maliyeti düşürmektedir,

Elyaf sarma yöntemi dezavantajları;

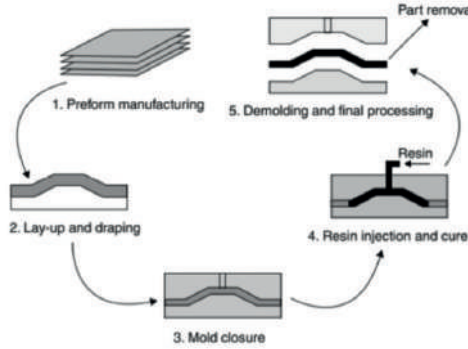
Sadece boru tipindeki malzemelerin üretimi için uygundur,

Kalıp maliyeti parça büyüdükçe yükselmektedir,

Parçalar üretim sonrası ikincil işlemlere ihtiyaç duyabilmektedirler.

4.4 Reçine Transfer Kalıplama Yöntemi

Bu yöntemde üretim kalıbının içerisine elyaf malzeme yerleştirilir. Kalıp kapatılır, kapatıldıktan sonra kalıp ısıtılır ve belirli bir basınçta reçine enjekte edilir. Reçine sertleşene kadar kalıp kapalı halde kalır.



Şekil 14. Reçine Transfer Kalıplama Yöntemi [59].

Reçine transfer kalıplama yönteminin avantajları;

Üretim hızı yüksek,

İstenilen parçalarda istenilen tolerans değerlerinde üretim yapılabilir,

Üretilen parçaların hepsi aynı kalitededir,

İnsan işçiliği ve yeteneğinden bağımsızdır.

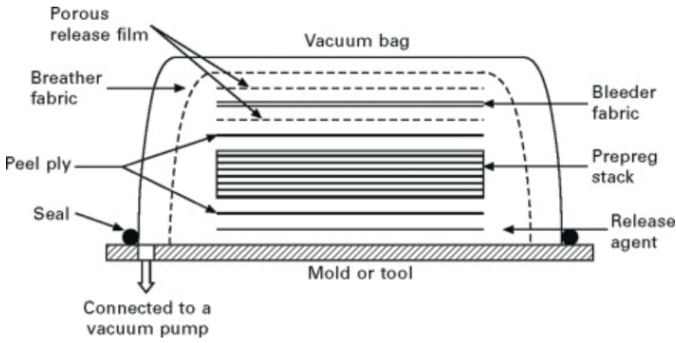
Reçine transfer kalıplama yöntemi dezavantajları;

Kalıp maliyetleri ve tasarımları yüksektir buda geometrik sınırlandırmalar getirir,

Reçine nüfus etmemiş bölgeler kalabilir.

4.5. Vakumlu Paketleme Yöntemi

Vakumlu paketleme yönteminde üretim pre-preg malzemelerden yapılır. Geometrik sınırlamalar ve tasarımlara göre kesilen pre-preg malzemeler el ile ya da makineler yardımı ile üst üste dizilir. Bu yarı ham mamul kalıp üzerine serilir ve vakum torbası ile kaplanır. Bir vakum pompası ile malzeme dış ortamdan izole edilir ve ürün pişmeye bırakılır.



Şekil 15. Vakumlu Presleme Yöntemi [60].

Vakumlu paketleme yönteminin avantajları;

Ürün dış ortamdan izole olduğu için malzeme içinde hava kabarcıkları gibi istenmeyen durumlar olmaz,

Vakum sayesinde reçine ve elyaf oranı istenilen düzeyde olur buda mekanik özelliklerde artış sağlar.

Vakumlu paketleme yönteminin dezavantajları;

Üretim maliyeti nispeten yüksektir,

Kalifiye iş gücüne ihtiyaç vardır.

5. KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİNİN SAVUNMA, HAVACILIK VE UZAY ENDÜSTRİSİNDEKİ GELİŞİMİ VE UYGULAMALARI

Gelişen teknoloji ile beraber ürün ve sistemlerde kullanılan malzemelerden beklenen nitelikler de artmaktadır. Özellikle savunma, havacılık, uzay gibi kritik alanlarda bu nitelikler son derece üst seviyelerdedir. Yüksek dayanım kabiliyeti, imal edilebilirlik, işlenebilirlik, şekillendirilebilirlik,

hafiflik ve maliyet gibi birçok etkenden oluşan bu nitelikler uygulama alanına ve isterlere bağılı olarak hem ayrı ayrı hem de beraber büyük önem arz etmektedir. Tam da bu noktada yeni malzeme teknolojileri devreye girmektedir. Özellikle yukarıda belirtilen sektörler başı çekmekle beraber birçok farklı sektör ve uygulama için malzeme geliştirme çalışmaları hızla devam etmektedir. Kompozit malzemelere ait sektörel uygulamalar da bu geliştirme çalışmalarında ön plana çıkmaktadır. Bu bölümde kompozit malzeme teknolojisinin kritik sayılabilecek alanlarda ki uygulamaları ve bu alanlarda ki gereksinimleri üzerinde durularak teori-pratik arasındaki entegrasyon örnekler ile açıklanacaktır.

Havacılık ve uzay sanayinde gelişmiş kompozit malzemelerin kullanımı, kompozitlerin metallere göre hafiflik, yüksek mukavemet, korozyon direnci, üstün yorulma ve kırılma gibi çeşitli üstünlüklerinden dolayı giderek artmaktadır. Artan yakıt maliyetiyle birlikte, hava araçlarında daha hafif malzemelere olan talep artmaktadır ve buna bağılı olarak daha hafif kompozit malzemelerin geliştirilmesi, havacılık ve uzay endüstrisinde kompozit malzemelerin geleceğinin parlak olduğunu göstermektedir. Yeni nesil büyük uçakların tamamen kompozit malzemelerden tasarlanması, kompozit yapı ve malzemelerin kapsamlı ve detaylı bir şekilde çalışılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Boeing, kompozit bazlı tüm uçak malzemelerinin geri dönüşümünü sağlayarak uçakların çevresel performansını iyileştirmektedir. İşlevselliği ve uygulanabilirliği sağlamak için, kompozit kullanımının kullanıcı ve tasarımcı arasında işbirliğine dayalı bir uygulama ve çalışma gerektirdiğini kabul etmek çok önemlidir.

Kompozitlerin ilk kullanımı askeri ve havacılık uygulamalarında görülmektedir. Yüksek üretim maliyeti nedeniyle sivil uçaklarda kullanılmamış, kullanımları yapısal olmayan amaçlarla sınırlı kalmıştır. Güncel uygulamalarda ise kompozitler; sıcak hava balonları ve planörlerden yolcu jetlerine, savaş uçakları ve Uzay Mekiği'ne kadar çok çeşitli uçak ve uzay araçlarında hem yapısal hem de bileşen amaçlı olarak kullanılmaktadır.

Günümüzde, yakıt tasarruflu uçakların %50'sinden fazlası güvenlik standartları ve düzenlemelerine uygun olarak karbon takviyeli plastik kompozitlerden üretilmektedir [61,62]. Airbus, Boeing, Bombardier, BAE Systems, Raytheon, GE Aviation ve Lockheed Martin gibi birçok şirket de uçaklarında ve savunma ile ilgili sistemlerinde termoplastik ve kompozit kullanmaya yönelmiştir. Eklemeli imalat (3D baskı), farklı malzeme gruplarının kullanımına uygun olması, karmaşık geometrilerin fikstür ve kalıplar olmadan üretilmesine olanak sağlaması, hafif ve işlevsel olarak daha iyi tasarımlara imkan vermesi gibi özellikleriyle havacılık endüstrisinde önemli

faydalar sağlamaktadır. Katmanlı üretim özellikle havacılık sektöründe sıkça görülen düşük hacimli üretim için oldukça faydalı ve verimlidir. [63].

Sivil havacılık sektörü artan petrol fiyatlarına ve çevresel kısıtlamalara tepki verebilme noktasında zorlandığında ise kompozitlerin kullanımına yönelik senaryo büyük ölçüde değişmiştir. Metalin yerini kompozitin almasıyla elde edilen daha hafif uçak yapıları daha düşük yakıt maliyetleri hem hedeflenen ağırlık değerlerine hem de istenilen emisyonlara erişilmesine olanak sağlamıştır. Örneğin günümüzün tercih edilen sivil uçaklarından Boeing 777'nin %12'si, Boeing 787'nin ise %50'den fazlası ağırlık olarak kompozit yapılardan oluşmaktadır.

Geçen birkaç yıl içinde hafif malzemeler ve tasarımlar; güvenlik, çevre, rekabet ve maliyet konularında talepleri artıran bir dizi mühendislik zorluğundaki önemli avantajları nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Kompozit yapılar, farklı malzemelerin kendine özgü işlevlerini ve benzersiz özelliklerini kullanmayı ve aynı zamanda her bir malzemenin verimliliğini artırmayı amaçlayan başarılı bir uygulamadır. Fiber takviyeli polimer (FRP) kompozitler, alüminyum alaşımları, magnezyum alaşımları gibi çeşitli hafif malzemeler arasında ileri derecede yüksek mukavemet/ağırlık oranı ve tasarımsal uygulama çok yönlülüğü nedeniyle son zamanlarda büyük ilgi görmüştür [64,65,66,67]

Kompozit malzemeler hava araçlarının ağırlık azaltımında önemli bir rol oynamıştır ve günümüzde ise hafif olma işlevselliğinin yanı sıra değişen koşullara en efektif cevabı verebilmek amacı da bu malzemelere algılama, kendi kendini iyileştirme ve yenileme gibi gelişmiş akıllı özellikler de kazandırılmıştır.

Bir hava aracının ağırlığı, taşınmasının ne kadar mal olacağını etkiler ve yakıt, toplam harcamaların yaklaşık %30'unu oluşturur. Uzun ve havacılık sektöründe enerji ihtiyacı oldukça yüksektir, bu nedenle maliyeti azaltmak amacıyla hava taşıtının toplam ağırlığını azaltmak iyi bir yöntemdir ve bunun için hafif malzemelerin kullanımı önemli bir uygulama olarak ön plana çıkmaktadır.

Sonuç olarak, küresel havacılık trafiğinin 1977'den bu yana her 15 yılda bir ikiye katlandığı ve bu eğilimin gelecekte de artmaya devam edeceği dikkate alındığında, hafif yapısal malzemelerin benimsenmesinin ileriye dönük avantaj olduğu su götürmez bir gerçek olarak görülebilmektedir. [68,69,70]

Metalik malzemeler ile karşılaştırıldığında, kompozitler üstün özelliklere sahip bir konuma ulaşmıştır. Yakıt maliyetlerinin artması ile birlikte havacılıkta

daha hafif malzemelere olan talep, kompozit malzeme kullanımına olan eğilimi de arttırmıştır. Günümüzde üstün niteliklere sahip elyafların geliştirilmesi, kompozitlerin yüksek performans gerektiren uygulamalar için yapılan inovatif faaliyetlerde önemli bir itici güç olmasını sağlamıştır. Bu sebeple havacılık ve uzay endüstrisi bu temel gereksinimi karşılayabilmek amacı ile ileri kompozit malzemelerin geliştirilmesine odaklanmıştır. 1930'ların sonlarından itibaren kompozit malzemelerin kullanıldığı uçaklar mevcut olduğu görülmektedir. Bunların en bilineni ve ünlü örneği ise örneği Duramold'dan (fenolik reçine ile ıslatılmış ve 280° F'de birbirine kaynaştırılmış huş ağacı) yapılmış Hughes H-4 Hercules adlı hava aracıdır. Duramold alüminyuma oranla daha hafif ve % 80 daha güçlü bir malzemedir.

Fiberglas uygulamalarının (fiber takviyeli plastik) ilk kez 1939 yılında uçaklarda kullanıldığı bilinmektedir. Elyaf takviyeli reçine matrisleri, cam, karbon veya bor gibi elyaflarla güçlendirilmiş polyester, vinil ester ve epoksi gibi reçinelerden oluşur. Airbus A350, %52 oranında karbon fiber takviyeli polimerden (CFRP) oluşmaktadır. En popüler kompozit malzeme, bir reçine matrisine gömülü cam elyaflardan oluşan ve 1950'lerde Boeing 707 yolcu uçağının yapımıyla öne çıkan fiberglastır. 1960'larda, lifli kompozit malzemeler askeri uçaklarda az sayılabilecek oranlarda kullanılmıştır. Karbon elyaf 1961 yılında havacılık ve otomotiv endüstrilerinde kullanılmaya başlanmıştır. Bir para-aramid elyaf olan Kevlar ise ilk kez 1966 yılında balistik ve dayanıklı vücut zırhlarında kullanılmıştır. Kompozitler 1980'lerden bu yana çoğunlukla kanat firar kenarı panelleri ve dümenler gibi ikincil kanat ve kuyruk bileşenleri için kullanılmaktadır. 2000 yılında kullanıma sunulan ve 300'den fazla yolcu kapasiteli uzun menzilli çift motorlu jet yolcu uçağı Boeing 777'de %11 oranında kompozit malzeme kullanılmıştır.

Kompozit malzemeler uçaklarda başlangıçta sadece ikincil yapılarda kullanılmıştır. Örneğin McDonnell Douglas F-15 Eagle Savaş Uçağı imalatında kullanılan kompozitlerin toplam yapısal ağırlığa göre yüzdesi yaklaşık %2 gibi çok düşüktü bir oranda olmuştur. Bunun temel sebepleri ise; zamanın üretim teknolojileri kullanılarak gerçekleştirilebilen üretim ve modelleme uygulamalarının zorlayıcı ve kısıtlayıcı olması ile beraber kompozitlerin alüminyuma kıyasla daha yüksek üretim maliyetlerine sahip olmasıdır.

Son zamanlarda fiber takviyeli kompozitler (FRC) ve fiber metal laminantlar havacılık ve uzay uygulamalarında daha fazla ilgi görmektedir. Çeşitli FRC'ler arasında karbon fiber takviyeli kompozitler, kanat kutuları, kontrol yüzeyleri gibi yapısal bileşenleri geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [71]. Cam elyaf takviyeli kompozitler yarı yapısal, aramid

elyaf takviyeli kompozitler ise yüksek darbe dayanımı gerektiren yerlerde kullanılmaktadır [72]. Öte yandan, fiber metal laminantlar ve hibrit fiber kompozitler, düşük yoğunlukları, yüksek sertlikleri ve yorulma dirençleri nedeniyle havacılık ve uzay endüstrilerinde devrim yaratmaktadır, bu nedenle Airbus A380'de gövde kaplaması olarak kullanılmaktadır [73].

Geleneksel el yatırması olarak bilinen kompozit uygulaması, küçük yolcu uçaklarından Boeing 787'ye kadar değişen havacılık bileşenlerinin yapımında yaygın olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, malzeme bilimi ve teknolojisi geliştikçe, havacılık endüstrisinde roket motoru döküm parçaları, anten çanakları, motor kaportaları, yatay ve dikey stabilizatörler, orta kanat kutuları, uçak kanatları, basınç perdeleri, iniş takımı kapıları, motor kaportaları, zemin kirişleri, uzun koniler, flap panelleri, dikey ve yatay stabilizatörler gibi birincil ve ikincil yapısal parçalarda kullanılmış ve yüzde olarak oranı artmıştır. Günümüzde ise Avrupa menşeli çok uluslu çift motorlu bir uçak olan Eurofighter Typhoon'ın kanat kaplamaları, ön gövde ve dümeni kompozitten yapılmıştır. Sertleştirilmiş epoksi kaplamalar dış alanın yaklaşık %75'ini kaplamaktadır. Karbon fiber takviyeli kompozit malzeme Eurofighter'ın yapısal ağırlığının yaklaşık %40'ını oluşturmaktadır.

Havacılık ve uzay kompozitlerini devreye alırken güncel bir uygulama ise uçaklardan arta kalan parçaları geri dönüştürmektir. Boeing, tüm kompozit bazlı uçak malzemelerinin geri dönüşümünü uygulayarak uçakların çevresel performansını artırma yönünde bir eğilimin gelişeceğini de göstermiştir. Kompozitlerin geri dönüşüm süreci, kompozitlerin bir hava aracının görev ömrünün sona ermesi sırasında diğer uçak malzemelerinden ayrılması ve havacılık ve uzay üretiminde bir malzeme kaynağı olarak yeniden kullanılmak üzere iyi kalitede liflerin geri kazanılması olarak iki aşamada ele alınabilecek bir süreçtir. Giderek karmaşıklaşan görevler boyunca emniyet ve güvenilirlik sağlayabilecek teknolojilerin geliştirilmesi, geleceğin havacılık araçları için önemli bir sorundur.

Anlaşılabacağı üzere, kompozit teknolojisinin uzay ve havacılık endüstrisinde kullanımı güvenlikten taviz vermeden daha hafif malzemelerin kullanılmasına olanak sağlayacaktır. Artan yakıt maliyetleri nedeniyle ticari havacılık üreticileri, ağırlığı azaltmayı da içeren uçak performansını iyileştirme baskısı altındadır. Kompozit yapı teknolojisinde kaydedilen ilerlemeye dayanarak, geleceğin uçağının kompozit malzemelerden oluşması son derece muhtemeldir. Havacılık ve uzayda kompozitler söz konusu olduğunda ne kadar ileri gidebileceğinin sınırı mevcut teknoloji ile kısıtlı kalmaktadır ve yeni nesil üretim teknikleri bu sınırın genişletilmesinde çarpan etkisi yapmaktadır. Sonuç olarak daha hafif ve daha mukavemetli malzemelere duyulan ihtiyaç her geçen gün giderek artacaktır. Uçaklar daha yükseğe ve daha hızlı uçtukça kompozit malzemeler de gelişmeye devam edecektir.

Kaynaklar;

- Rajak, D. K., Pagar, D. D., Kumar, R., & Pruncu, C. I. (2019). Recent progress of reinforcement materials: a comprehensive overview of composite materials. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6354-6374.
- Bever, M. B., & Duwez, P. E. (1972). Gradients in composite materials. *Materials Science and Engineering*, 10, 1-8.
- Cantor, K. M., & Watts, P. (2011). Plastics processing. In *Applied plastics engineering handbook* (pp. 195-203). William Andrew Publishing.
- Rogov, VA, Shkarupa, MI ve Veliz, AC (2012). Kompozit malzemelerin sınıflandırılması. *RUDN Mühendislik Araştırmaları Dergisi*, (2), 41-49.
- Altenbach, H., Altenbach, J., Kissing, W., Altenbach, H., Altenbach, J., & Kissing, W. (2004). Classification of composite materials. *Mechanics of composite structural elements*, 1-14.
- Sharma, A. K., Bhandari, R., Aherwar, A., & Rimašauskienė, R. (2020). Matrix materials used in composites: A comprehensive study. *Materials Today: Proceedings*, 21, 1559-1562.
- Menachery, N., Thomas, S., Deepanraj, B., & Senthilkumar, N. (2023). Processing of nanoreinforced aluminium hybrid metal matrix composites and the effect of post-heat treatment: a review. *Applied Nanoscience*, 13(6), 4075-4099.
- Gao, Y., Li, H., Zhao, D., Wang, M., & Fan, X. (2023). Cryogenic friction behavior of aluminum alloys sheets under dry contact condition. *Tribology International*, 108227.
- Shankar, G., Jayashree, P. K., Shetty, R., Kini, A., & Sharma, S. S. (2013). Individual and combined effect of reinforcements on stir cast aluminium metal matrix composites-a review. *International Journal of Current Engineering and Technology*, 3(3), 922-934.
- Saikrupa, C., Reddy, G. C. M., & Venkatesh, S. (2021, February). Aluminium metal matrix composites and effect of reinforcements—A Review. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1057, No. 1, p. 012098). IOP Publishing.
- Sharma, A. K., Bhandari, R., Aherwar, A., & Rimašauskienė, R. (2020). Matrix materials used in composites: A comprehensive study. *Materials Today: Proceedings*, 21, 1559-1562.
- Mouritz, A. P., Gellert, E., Burchill, P., & Challis, K. (2001). Review of advanced composite structures for naval ships and submarines. *Composite structures*, 53(1), 21-42.,
- Dokšanović, T., Džeba, I., & Markulak, D. (2017). Applications of aluminium alloys in civil engineering. *Tehnički vjesnik*, 24(5), 1609-1618.

- Hihara, L. H. (2010). Corrosion of metal matrix composites. reference Module in materials science and materials Engineering. *Shreir's Corrosion.*, 3, 2250.
- Kar, K. K. (Ed.). (2016). *Composite materials: processing, applications, characterizations*. Springer.
- Nturanabo, F., Masu, L., & Kirabira, J. B. (2019). Novel applications of aluminium metal matrix composites. *Aluminium alloys and composites*.
- Gautam, Y. K., Somani, N., Kumar, M., & Sharma, S. K. (2018, September). A review on fabrication and characterization of copper metal matrix composite (CMMC). In *AIP conference proceedings* (Vol. 2018, No. 1, p. 020017). AIP Publishing LLC.
- Bahador, A., Umeda, J., Yamanoglu, R., Ghandvar, H., Issariyapat, A., Bakar, T. A. A., & Kondoh, K. (2020). Deformation mechanism and enhanced properties of Cu-TiB₂ composites evaluated by the in-situ tensile test and microstructure characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 847, 156555.
- Mittal, P., Mehta, J., Mahto, S., & Mehta, S. (2022). Copper Matrix Composites: Synthesis and Applications. In *Metal Matrix Composites* (pp. 47-62). CRC Press.
- Dash, D., Samanta, S., & Rai, R. N. (2018, June). Study on fabrication of magnesium based metal matrix composites and its improvement in mechanical and tribological properties-a review. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 377, No. 1, p. 012133). IOP Publishing.
- Jayalakshmi, S., Kailas, S. V., & Seshan, S. (2002). Tensile behaviour of squeeze cast AM100 magnesium alloy and its Al₂O₃ fibre reinforced composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(8), 1135-1140.
- Lim, C. Y. H., Lim, S. C., & Gupta, M. (2003). Wear behaviour of SiCp-reinforced magnesium matrix composites. *Wear*, 255(1-6), 629-637.
- Jiang, Q. C., Wang, H. Y., Ma, B. X., Wang, Y., & Zhao, F. (2005). Fabrication of B₄C particulate reinforced magnesium matrix composite by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*, 386(1-2), 177-181.
- Abkowitz, S., Weihrauch, P. F., Abkowitz, S. M., & Heussi, H. L. (1995). The commercial application of low-cost titanium composites. *JOM*, 47, 40-41.
- Kaczmar, J. W., Pietrzak, K., & Włosiński, W. (2000). The production and application of metal matrix composite materials. *Journal of materials processing technology*, 106(1-3), 58-67.
- Lütjering, G., & Williams, J. C. (2007). *Titanium matrix composites* (pp. 367-382). Springer Berlin Heidelberg.

- Sedláček, B. (Ed.). (2019). *Polymer Composites: Proceedings, 28th Microsymposium on Macromolecules, Prague, Czechoslovakia, July 8–11, 1985*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- Plueddemann, E. P. (Ed.). (2016). *Interfaces in Polymer Matrix Composites: Composite Materials, Vol. 6* (Vol. 6). Elsevier.
- Chohan, J. S., Boparai, K. S., Singh, R., & Hashmi, M. S. J. (2022). Manufacturing techniques and applications of polymer matrix composites: a brief review. *Advances in Materials and Processing Technologies*, 8(1), 884-894.
- Scheirs, J. (1998). Polymer recycling: science, technology and applications. *John! Wiley & Sons Ltd, Journals, Baffins Lane, Chichester, Sussex PO 19 1 UD, UK, 1998. 591*.
- Alvarez, V. A., Fraga, A. N., & Vazquez, A. (2004). Effects of the moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer–sisal fiber biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(6), 4007-4016.
- Cui, Y. H., Wang, X. X., Xu, Q., & Xia, Z. Z. (2011). Research on moisture absorption behavior of recycled polypropylene matrix wood plastic composites. *Journal of thermoplastic composite materials*, 24(1), 65-82.
- Gowda, T. M., Naidu, A. C. B., & Chhaya, R. (1999). Some mechanical properties of untreated jute fabric-reinforced polyester composites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 30(3), 277-284.
- Holbery, J., & Houston, D. (2006). Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *Jom*, 58(11), 80-86.
- Zah, R., Hischer, R., Leão, A. L., & Braun, I. (2007). Curauá fibers in the automobile industry—a sustainability assessment. *Journal of cleaner production*, 15(11-12), 1032-1040.
- Alvarez, V. A., Fraga, A. N., & Vazquez, A. (2004). Effects of the moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer–sisal fiber biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(6), 4007-4016.
- Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H. P., & Sain, M. (2014). Progress report on natural fiber reinforced composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(1), 9-26.
- Kalemtaş, A. (2015). Seramik Matrisli Kompozit Malzemeler. *Bursa: Putech and Composites*.
- Donald, I. W., & McMillan, P. W. (1976). *Ceramic-matrix composites. Journal of materials Science*, 11, 949-972.
- Chawla, K. K., & Chawla, K. K. (2012). Ceramic matrix composites. *Composite Materials: Science and Engineering*, 249-292.

- Rosso, M. (2006). Ceramic and metal matrix composites: Routes and properties. *Journal of materials processing technology*, 175(1-3), 364-375.
- Campbell, F. C. (2010). Chapter 1: Introduction to Composite Materials. *Campbell, FC: Structural Composite Materials. Metals Park: ASM International*, 1-30.
- Ergun, A. T. E. Ş., & Aztekin, K. (2011). Parçacık Ve Fiber Takviyeli Polimer Kompozitlerin Yoğunluk Ve Basma Dayanımı Özellikleri. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26(2).
- Kösedag, E., & Ekici, R. (2019). Partikül Takviyeli Metal Matrisli Kompozitlerin Darbe Davranışları Üzerine Bir Derleme. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(1), 384-393.
- Egbo, M. K. (2021). A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 33(8), 557-568.
- Fu, S. Y., & Lauke, B. (1996). Effects of fiber length and fiber orientation distributions on the tensile strength of short-fiber-reinforced polymers. *Composites Science and Technology*, 56(10), 1179-1190.
- Prashanth, S., Subbaya, K. M., Nithin, K., & Sachhidananda, S. (2017). Fiber reinforced composites-a review. *J. Mater. Sci. Eng*, 6(03), 2-6.
- Alam, S., Habib, F., Irfan, M., Iqbal, W., & Khalid, K. (2010). Effect of orientation of glass fiber on mechanical properties of GRP composites. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 32(3), 265-269.
- <http://kompozithayalleri.com/takviye-nedir/>
- Muliana, A., Nair, A., Khan, K. A., & Wagner, S. (2006). Characterization of thermo-mechanical and long-term behaviors of multi-layered composite materials. *Composites Science and Technology*, 66(15), 2907-2924.
- Biliz, İ., & Çelik, Y. H. Investigation of Mechanical Properties of Layered Composites Formed from Glass, Carbon and Aramid Fibers and Aluminum Plates. *European Journal of Technique (EJT)*, 12(2), 117-122.
- Kayrak, M. A. (2006). Düzlemsel gerilmeler etkisindeki Arall ve Glare kompozit plakaların rijitlik analizleri.
- Skorokhod, V. V. (2003). Layered composites: structural classification, thermo-physical and mechanical properties. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 42, 437-446.
- Zor, M (2022), Kompozit Malzeme Mekaniği, [Power Point Slides]
- Kassapoglou, C. (2013). *Design and analysis of composite structures: with applications to aerospace structures*. John Wiley & Sons.
- Jawaid, M., Thariq, M., & Saba, N. (Eds.). (2018). *Durability and life prediction in biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites*. Woodhead Publishing.

- Balasubramanian, K., Sultan, M. T., & Rajeswari, N. (2018). Manufacturing techniques of composites for aerospace applications. In *Sustainable composites for aerospace applications* (pp. 55-67). Woodhead Publishing.
- Quanjin, M., Rejab, M. R. M., Idris, M. S., Zhang, B., & Kumar, N. M. (2019). Filament winding technique: SWOT analysis and applied favorable factors. *SCIREA Journal of Mechanical Engineering*, 3(1), 1-25.
- Razali, N., Mansor, M. R., Omar, G., Kamarulzaman, S. A. F. S., Zin, M. H., & Razali, N. (2021). Out-of-autoclave as a sustainable composites manufacturing process for aerospace applications. In *Design for Sustainability* (pp. 395-413). Elsevier.
- Mallick, P. K. (2021). Thermoset matrix composites for lightweight automotive structures. In *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles* (pp. 229-263). Woodhead Publishing.
- Ganhi S, Lyon RE. Health hazards of combustion products from aircraft composite materials. FEDERAL AVIATION ADMINISTRATION TECHNICAL CENTER ATLANTIC CITY NJ; 1998.
- Wright MT, Luers AC, Darwin RL, Scheffey JL, Bowman HL. Composite materials in aircraft mishaps involving fire: a literature review. 2003.
- Poyraz EO, Kus, han MC. Design for additive manufacturing with case studies on aircrafts and propulsion systems. In: The 21st edition of the international conference AFASES 2019, scientific research and education in the air force; 2019, January.
- Sun G, Chen D, Zhu G, Li Q. Lightweight hybrid materials and structures for energy absorption: a state-of-the-art review and outlook. *Thin-Walled Struct* 2022;172:108760.
- Fleischer J, Teti R, Lanza G, Mativenga P, Moehring HC, Caggiano A. Composite materials parts manufacturing. *CIRP Annals* 2018;67(2):603e26.
- Khosravani MR. Composite materials manufacturing processes. In: *Applied mechanics and materials*, vol. 110. Trans Tech Publications Ltd; 2012. p. 1361e7.
- Mallick PK. *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. CRC press; 2007.
- Scelsi L, Bonner M, Hodzic A, Soutis C, Wilson C, Scaife R, Ridgway K. Potential emissions savings of lightweight composite aircraft components evaluated through life cycle assessment. *Express Polym Lett* 2011;5(3).
- Rubio EM, Blanco D, Marín MM, Carou D. Analysis of the latest trends in hybrid components of lightweight materials for structural uses. *Procedia Manuf* 2019;41:1047e54.
- Timmis AJ, Hodzic A, Koh L, Bonner M, Soutis C, Sch€afer AW, Dray L. Environmental impact assessment of aviation emission reduction throu-

gh the implementation of composite materials. *Int J Life Cycle Assess* 2015;20(2):233e43.

Van Grootel A, Chang J, Wardle BL, Olivetti E. Manufacturing variability drives significant environmental and economic impact: the case of carbon fiber reinforced polymer composites in the aerospace industry. *J Clean Prod* 2020;261:121087.

Rajak DK, Wagh PH, Linul E. Polymers manufacturing technologies of carbon/glass fiber-reinforced polymer composites and their properties: a review. 2021.

Boyer RR, Cotton JD, Mohaghegh M, Schafrik RE. Materials considerations for aerospace applications. *MRS Bull* 2015;40(12):1055e66.

Yalıtım Malzemelerinin Üretiminde Yapay Lif Yerine Tavuk Tüyü ve Pamuk Atıklarının Kullanılması

Ela Bahşude Görür Avşaroğlu¹

Özet

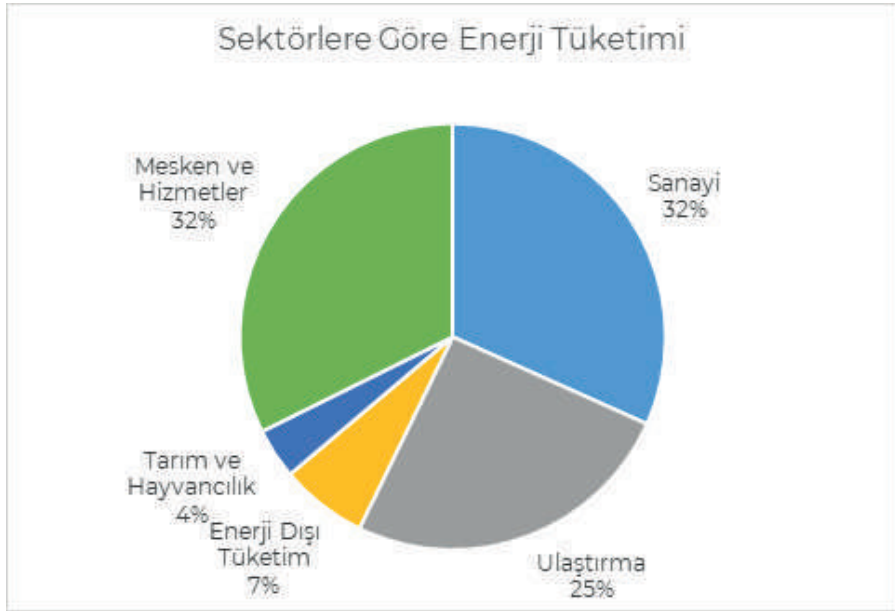
Yalıtım dört mevsim iklimlendirme giderlerinin tasarrufu amacıyla ve insan sağlığına olumsuz etkisi olan gürültü kirliliği gibi birçok olumsuz etkenin giderilip yaşam sürecinde konfor sağlamak amacıyla yapılarda uygulanması son derece önem arz etmektedir. Bu çalışmada çevre korunumu ve enerji tasarrufu dikkate alınarak yapay lifli ses yutucu malzemelerin yerine yeni nesil doğa dostu yalıtım malzemesi üretimi amaçlanmaktadır. Bu amaçla tavuk tüyü, pamuk atığı ve bağlayıcı olarak epoksi farklı oranlarda kullanılmış olup 4x14x16cm boyutlarında belirli bir basınç değeri uygulanarak yalıtım malzemeleri üretilmiştir. Üretilen yalıtım malzemelerine birim hacim ağırlık deneyi, su emme deneyi, ultrasonik ses geçirgenlik, termal iletkenlik katsayı deneyleri uygulanmıştır. Elde edilen deney sonuçları ile, üretilen yalıtım malzemesinin TS 825 standartlarına uygunluk sağladığı belirtilmiştir. Bu çalışma ile yapay lifli malzemeler yerine ülkemizde bolca atık halde bulunan ve doğal fiber olarak da adlandırılan tavuk tüyü ve pamuktan alternatif bir yalıtım malzemesi üretimi ile literatüre ve uygulamaya kazandırılması amaçlanmıştır.

1. Giriş

Hızla artan nüfus artışı ve bununla birlikte büyüyen enerji tüketimi hali hazırda tükenmekte olan enerji kaynaklarını etkili ve verimli kullanmayı zorunlu hale getirmiştir [1] Enerji yaşamın devamlılığı için zorunlu bir ihtiyaçtır. Enerjiye ihtiyacın artması tüketimi de beraberinde artırmaktadır. [2] Aynı zamanda enerji tüketimi sırasında meydana gelen çevre kirliliğine

1 Dr. Öğr. Üyesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu, İnşaat Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye. ela_gorur@hotmail.com.
ORCID: 0000-0001-9373-1192

ve insan sağlığına zararı tasarrufu zorunlu hale getirmektedir. Ülkemizde ısınma amaçlı enerjinin %33'ü kullanılmaktadır. [3] 1998 yılında yürürlüğe giren, 2000 yılından bu yana zorunlu olarak yapılarda yalıtımı zorunlu kılan TS 825 “binalarda ısı yalıtım kuralları” ülkemizde yalıtımın önemini göstermektedir [4]. Enerji kaybının azaltılması ile ilgili uygulamaların farklılık göstermesi sebebiyle bu kaybın hangi sektörde ve ne şekilde olduğu tespit edilmelidir. Enerji tüketimi son 25 yılda Dünya da % 5 artarken ülkemiz için bu oranın % 100'ün üzerinde olduğu görülmüştür. 1996 yılı verilerine göre ülkemiz enerji ihtiyacının % 39'unu karşılıyorken 2006 verilerine göre bu oran % 27'ye düşmüştür. Bu sebepten üretim artışı ve enerji kullanımında tasarruflu olunma zorunluluğu doğmuştur [5]. 2017 yılı verilerine bakıldığında ise nihai enerji tüketiminin %32'si konut ve hizmet sektöründe olmuştur [6](Şekil 1.). Enerji tüketiminin önemli kısmının konutlarda harcandığı ve yapıların iklimlendirme maliyetleri çok yüksek bedellere ulaştığından yalıtım malzemelerinin kullanımının önemi ve standartlara uygun alternatif yalıtım malzemelerinin üretilmesi artık zorunluluk haline gelmiştir [7].



Şekil 1: 2017 yılına ait sektörlere göre enerji tüketimi [6]

Petrol ve petrol türevi yenilenemeyen kaynakların hızla tüketildiği günümüzde atık ürünlerin geri dönüşümü büyük önem kazanmaktadır. Geri dönüşüm bilincini geliştirmek amacıyla birçok yasal düzenleme

yapılmaktadır. Atıkların çeşitli sebeplerle kullanımı kaynak tüketimini azaltmakta, maliyeti düşürmekte ve atıktan kaynaklı çevre ve insan sağlığına zararlı depolama ve bertaraf işlemlerini azaltmaktadır [8]. Bu görüşe ilaveten, giderek artan çevre bilinciyle; doğada atık halde bulunan malzemelerden tekrar faydalanma olasılığının araştırılması doğa dostu yeni tip malzemelerin meydana getirilmesine olanak sağlamaktadır [9].

Geçmişten bu yana bazı petrol ve petrol türevi lifler kompozit malzemelerin üretilmesinde kullanılmışlardır. Bu liflerin sebep olduğu birtakım olumsuzluklar [10] bu liflerin yerine çevre dostu, sürdürülebilir ve aynı zamanda ekonomik malzemelerin arayışına hız kazandırmıştır. Bu sebeple bir çok atık malzemenin geri dönüşümle inşaat mühendisliği alanında kullanımı yaygınlaşmıştır. Genel olarak yalıtım malzemeleri organik(yün, kıl, jüt, pamuk, saman, ahşap, ipek, köpük, yonga lifleri vb.), anorganik (PÇ vb.) ve sentetik (poliüretan, polistiren, PVC, plastik köpük vb.) olarak gruplanabilir [11]. Organik atık liflerin yalıtım malzemesi olarak kullanımı ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Isı ve ses yalıtım malzemelerin üretiminde pirinç samanı [12], talaş [13], hayvan tüyü [14], kabak lifi [15], kenevir [16], bambu [17] ve kenaf [18] gibi doğal malzemeler kullanılmış ve bu liflerin takviye malzemesi olarak üstün özelliklere sahip numuneler üretilmesine olanak sağladığı belirtilmiştir.

Endüstrideki büyümeyle birlikte atık malzeme miktarının artması, depolama problemleri, bertaraf edilmesi sırasında hava, toprak ve su kirliliğine sebep olması gibi çevresel sorunlar oluşturmaktadır [19]. Tavuk tüyleri tavuk üretim tesislerinin atık ürünleridir ve bu atık tüyler önemli atık problemi oluşturmaktadır. Tavuk tüyünün hidrofobik karakteri ve tüyün yapısında bulunan yüksek orandaki keratinin kompozit malzemede yoğunluk, termomekanik ve termal özelliklere olumlu katkı sağladığı görülmüştür.(20)

Pamuk, tekstil endüstrisinde kullanılan en önemli tarımsal ürün olup, Türkiye dünyadaki toplam pamuk üretiminin yaklaşık %3'ünü karşılamaktadır(21). Pamuğun birçok yapı malzemesinden hafif olması nedeniyle yapı elemanlarında kullanılması yapının ölü yükünü azalttığı[22] ve yalıtıma katkı sağladığı[23] görülmüştür.

Bu sebeple çalışmamızda hem çevreye zararlı olabilecek atıkların değerlendirilmesi hem de ekonomik olması açısından tavuk çiftliğinden elde edilen atık tavuk tüyü ve tekstil fabrikalarından elde edilen pamuk atıkları farklı oranlarda epoksi ile belirli basınç altında çevre dostu yalıtım malzemesi üretilerek literatüre kazandırılması amaçlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

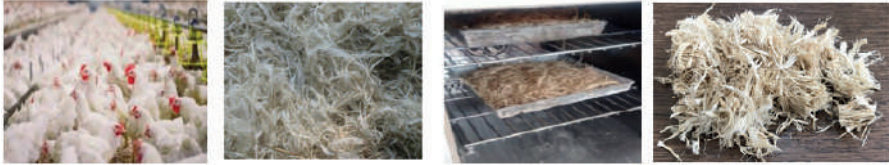
2.1. Materyal

2.1.1. Tavuk Tüyü

Tavuk tüyü lifleri, Adana / Türkiye'deki Beyza Piliç fabrikasından elde edilmiştir. Tüyler etanol ile temizlenip birkaç kez yıkanıp dezenfekte edildikten sonra özelliklerini korumaları için etüvde 60 °C'de 24 saat bekletilerek birinci kurutma, 105 °C'de 2 saat bekletilerek ikinci kurutma uygulanmıştır (20). Kuruyan tavuk tüyleri makas yardımıyla 4-16 mm boyutlarında kesilmiştir. Tavuk tüyü ile ilgili bilgiler Tablo 1'de verilmektedir[24]. Çalışmada kullanılan tavuk tüyü ve uygulanan işlemler ise Şekil 2'te verilmiştir.

Tablo 1. Tavuk Tüyü Özellikleri [24]

İçerik	Malzeme türü	Özgül ağırlık kg / m ³	Doğrusal yoğunluk (Tex)	Lif uzunluğu (cm)	Uzama (%)	Kopma mukavemeti (kg)
Keratin	Tavuk tüyü lifi	805	40-90	1-4	10.85	0.75



Şekil. 2. (a) kümes hayvanları (b) yıkanmış atık tavuk tüyleri (c) Tavuk tüyüne uygulanan kurutma işlemi (24) (d) 4-16mm specimens

2.1.2. Pamuk Atığı

Çalışmada yalıtım malzemesi üretiminde kullanılan pamuk atıkları Kahramanmaraş'ta bulunan tekstil fabrikalarından elde edilmiştir (Şekil 3). Fabrikadan temin edilen pamuk atıkları yıkanmış ve doğal şartlarda kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan pamuk atıkları kesilerek boyları kısaltılmış ve kullanılmıştır.



Şekil. 3. Çalışmada kullanılan pamuk atığı

2.1.3. Epoksi

Epoksi, kompozit elemanların üretiminde kullanım alanı geniş termoset polimer sınıfına giren bir üründür. Özellikle sahip olduğu yüksek mekanik dayanım, kimyasallara direnci, kuvvetli yapıştırma özelliği ve uzun ömürlü yapısı ile kullanım alanını daha da arttırmaktadır [25]. Çalışmada kullanılan Kastamonu Entegre Adana Tesislerinden temin edilmiştir.

2.2. Metot

2.2.1. Yalıtım malzemelerinin üretimi

Çalışmanın amacı tavuk tüyü ve pamuk atığını farklı oranlarda (Tablo 2.) kullanarak çevre dostu yeni nesil yalıtım malzemesi üretimi gerçekleştirmektir. Bu amaç doğrultusunda tavuk tüyleri, pamuk atıkları ve bağlayıcı olarak epoksi kullanılarak 4x14x16 cm boyutlarında yalıtım malzemeleri üretilmiştir. Epoksi 2/1 oranında reçine ve sertleştirici malzemenin 3 dk boyunca oda sıcaklığında karıştırılması ile oluşturulmuştur. Daha sonra Őeffaflaana kadar bekletilen epoksi lifli malzemeyle birletirilmi ve 8 bar basınç altında kalıplara yerleştirilmiş ve 24 saat kalıpta bekletilmiştir. Kalıptan ıkarılan örnekler (ekil 4.) 7 gün laboratuvar ortamında bekletilmiş ve birim ağırlık, su emme, ultrasonik ses geçirgenliği, ısıl iletim geçirgenliği deneyleri yapılmıştır.

Tablo 2. Karışım oranları (% ağırlıkça).

Örnekler	Tavuk tüyü	Pamuk atığı	Epoksi	Basınç (bar)
T1	75	-	25	8
T2	80	-	20	8
T3	85		15	8
P1	-	75	25	8
P2	-	80	20	8
P3	-	85	15	8

2.2.2. Birim ağırlık ve su emme

Üretilen yalıtım malzemelerinin birim ağırlık değerleri TS EN 323'e göre [26] bulunmuştur. Laboratuvar ortamında ağırlık değişimi olmayana kadar bekletilen örnekler ± 0.01 gr duyarlılığa sahip terazide tartılarak ağırlığı bulunmuş, kumpas yardımıyla ölçümü sonucu belirlenen hacmine bölünerek yoğunluğu belirlenmiştir. Bu işlemlere göre yoğunluk değeri (δ):

$$\delta = \frac{m}{v}$$

δ : Numunelerin yoğunluk değeri (kg/m^3)

m: Numune ağırlıkları (kg)

v: Numune hacimleri (m^3)

Su emme değerleri ise ASTM C 67-03'e göre belirlenmiştir [27]. Numuneler 24 saat 60°C fırında kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra numunelerin ağırlıkları tartılarak kuru ağırlıkları w_0 belirlenmiştir. Daha sonra 2 saat, 24 saat ve 168 saat suda bekletilen numuneler tekrar tartılmış ve yaş ağırlıkları w_1 kaydedilmiştir. Numunelerin kuru ağırlığı ve yaş ağırlığı arasındaki fark su emme değeri olarak belirlenmiştir. Malzemelerin su emme oranları aşağıdaki formül ile hesaplanmıştır:

$$W = \left(\frac{w_1 - w_0}{w_0} \right) \times 100$$

W: Su emme oranı (%)

w_1 : numune yaş ağırlığı (gr)

w_0 : numune kuru ağırlığı (gr)

2.2.3. Ultrasonik ses geçirgenliği

Ultrasonik ses cihazı ASTM C 597 [70] standardına uygun olarak üretilen numunelerin yüzeylerine pundit cihazının uçları karşılıklı olarak temas ettirilerek ses dalgalarının birbirine ulaşma süreleri hesaplanmıştır. Ses dalgalarının geçiş hızı ile malzemenin yoğunluğu arasında doğru ilişki bulunmaktadır. Malzeme içerisinde bulunan boşluk oranı arttıkça yüzeyden gönderilen ses dalgasının diğer yüzeye geçiş hızı azalmaktadır. Ölçüm bütün örneklerin yüzeylerinde 9 noktadan alınmış dalga hızları aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$V = (S/t) \cdot 10^6$$

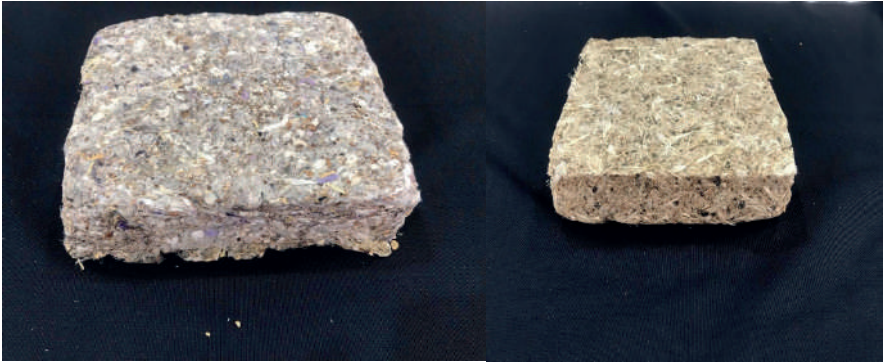
$$V = \text{dalga hızı (km/s),}$$

S = malzemede ses dalgası gönderilen yüzey ile ses dalgasının alındığı yüzey arasındaki mesafe (km),

t = Ses dalgasının gönderildiği yüzeyden, alındığı yüzeye kadar geçen zaman (mikro saniye).

2.2.4. Termal ısı geçirgenlik

Isı yalıtımı, bir malzemenin ısı iletimini azaltma eğilimi olarak tanımlanmaktadır. Isı iletkenlik değeri ısı yalıtım malzemelerinin en önemli parametrelerinden biridir ve λ değeri ile ölçülür. Birimi W/mK 'dir. Isı iletkenlik, numune kesit alanı üzerine dik doğrultuda uygulanarak malzeme birim uzunluğunda ısı transferinin aktarılma hızı olarak tanımlanmaktadır. Isı iletkenlik katsayı (λ) değeri $0.065 W/mK$ 'den düşük olan numuneler ısı yalıtım malzemesi olarak kabul edilmektedir [28].

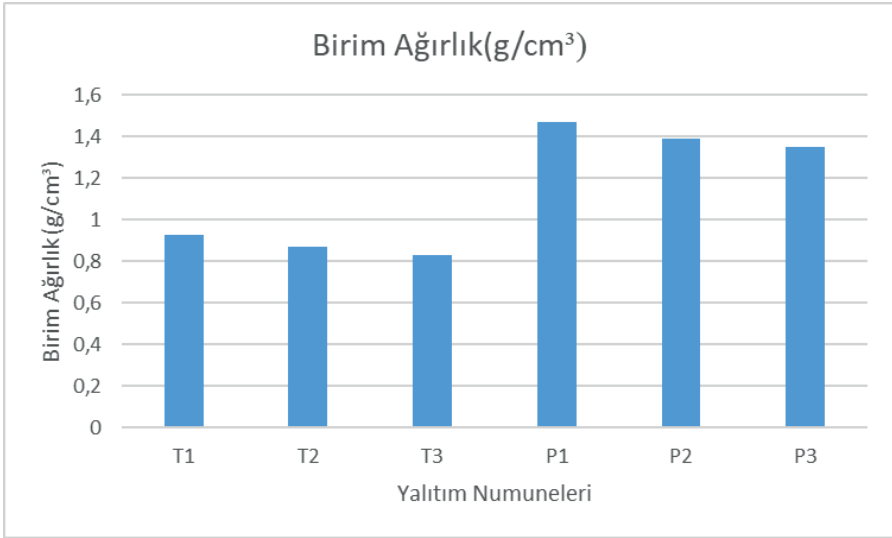


Şekil. 4. a) Pamuk atığı esaslı yalıtım malzemesi numunesi b) Tavuk tüyü esaslı yalıtım malzemesi numunesi

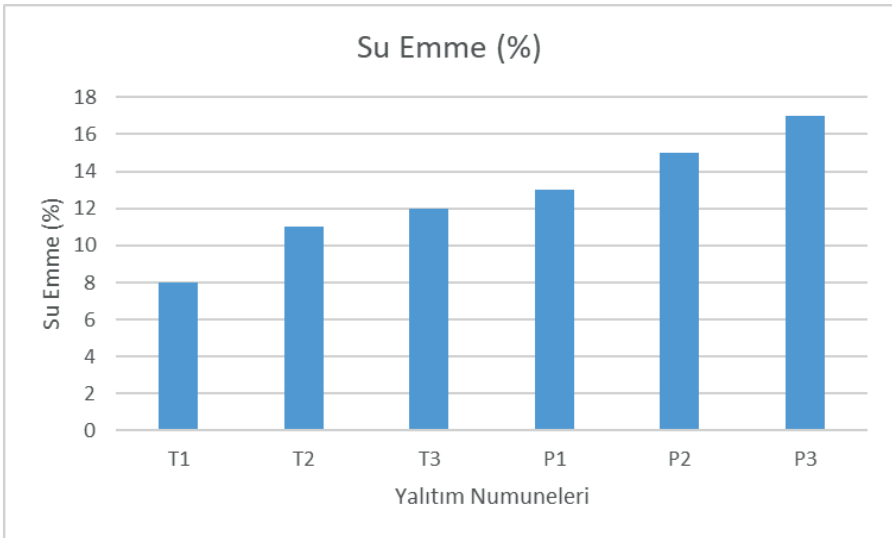
3. Bulgular

3.1. Birim ağırlık ve su emme

Tavuk tüyü, pamuk atıkları ve epoksinin bağlayıcı olarak kullanılması sonucu üretilen yalıtım malzemelerinin birim ağırlıkları ve su emme oranları şekil 5 ve şekil 6'da verilmektedir.



Şekil. 5. Yalıtım numuneleri birim ağırlık değerleri

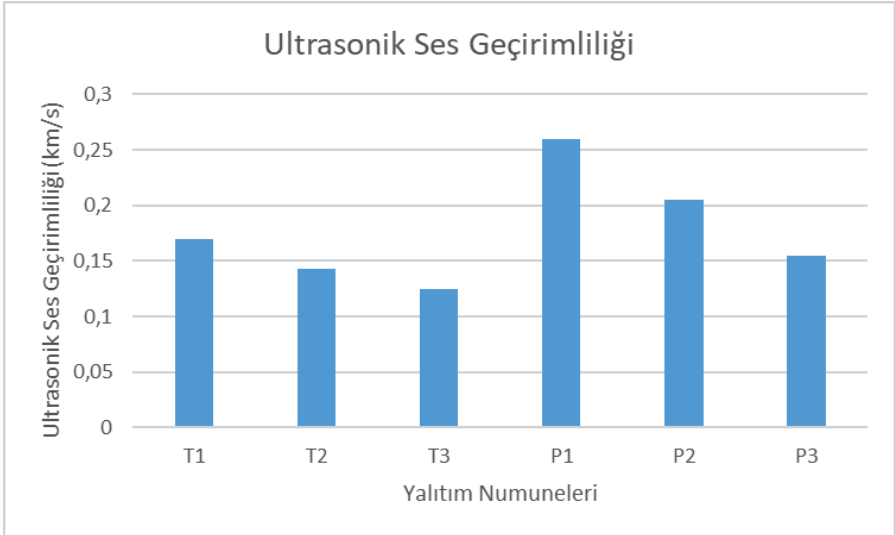


Şekil. 6. Yalıtım numunelerinin su emme oranı

Üretilen yalıtım numunelerinin birim ağırlık sonuçları değerlendirildiğinde T1 örneği 0.93 g/cm^3 , T2 örneği 0.87 g/cm^3 , T3 örneği 0.83 g/cm^3 , P1 örneği 1.47 g/cm^3 , P2 örneği 1.39 g/cm^3 , P3 örneği 1.35 g/cm^3 değerine sahiptir. En düşük birim ağırlığı 0.83 g/cm^3 ile T3 kodlu numune gösterirken, en yüksek birim ağırlığı ise 1.47 g/cm^3 ile P1 kodlu numune göstermiştir. Tavuk tüyü ve pamuk atığı katkılı numunelerin birim ağırlık sonuçları değerlendirildiğinde tavuk tüyünün birim ağırlığının pamuk atığından düşük olmasından dolayı tavuk tüyü katkılı numunelerin birim ağırlıkları düşük bulunmuştur. Numunelerin üretiminde kullanılan epoksi oranı azaldıkça birim ağırlık değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Birim ağırlık deney sonuçlarının düşük ya da yüksek çıkmasının karışımda kullanılan malzemelerin yoğunlukları ile alakalı olduğu görülmektedir. Numunelerin su emme oranları incelendiğinde T1 örneği %8, T2 örneği %11, T3 örneği %12, P1 örneği %13, P2 örneği %15 ve P3 örneği %17 oranına sahiptir. En yüksek su emme değerini % 17 ile P3 kodlu numune göstermiştir. En düşük su emme değerini ise %8 ile T1 kodlu numune göstermektedir. Numunelerin üretiminde kullanılan epoksi oranı azaldıkça su emme değerlerinde artış gözlenmiştir.

3.2. Ultrasonik ses geçirimsizliği

Tavuk tüyü, pamuk atıkları ve epoksinin bağlayıcı olarak kullanılması sonucu üretilen yalıtım malzemelerinin ultrasonik ses geçirimsizliği sonuçları şekil 7'de verilmektedir.

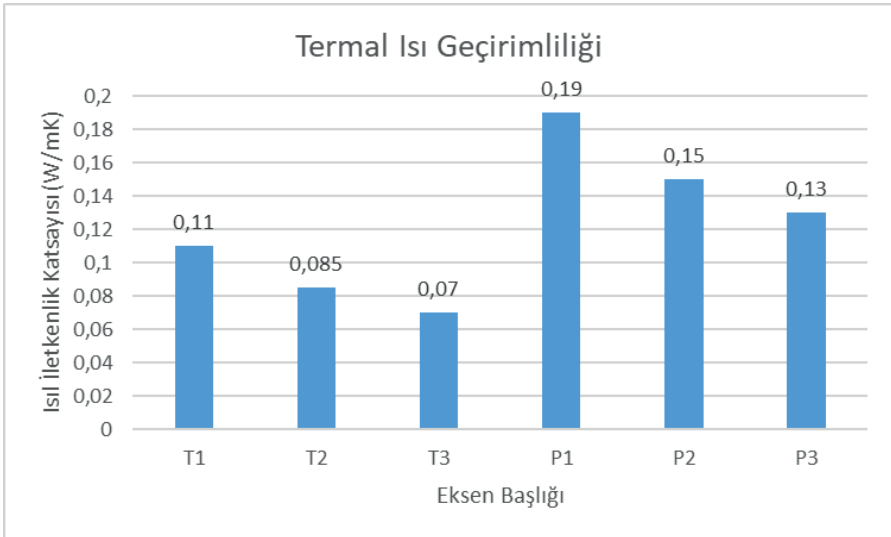


Şekil. 7. Yalıtım numunelerinin ultrasonik ses geçirimsizliği

Ultrasonik ses geçirimsizliği değerleri incelendiğinde T1 örneği 0.17 km/s, T2 örneği 0.143 km/s, T3 örneği 0.125 km/s, P1 örneği 0.260 km/s, P2 örneği 0.205 km/s, P3 örneği 0.155 km/s sonuçları elde edilmiştir. Elde edilen değerlerde ses iletim hızları arasındaki farklarda malzemelerin boşluklu yapısı ile doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Dayanımı yüksek betonlarda ultrases geçiş hızı 4.5 km/s den büyük, dayanımı düşük olanlarda ise 2.0 km/s den küçüktür (29). Yalıtım numunelerinden elde edilen sonuçlar düşük dayanımlı betondan bile küçük olduğu için yalıtım amaçlı kullanılabilir. Tüm katkılı numunelerin UPV değerleri birbirlerine yakın sonuçlar vermiştir. Lif içerikli kompozit malzemelerde lif yapısı ve özellikleri ultrasonik ses geçiş hızlarında ses dalgalarını tutması bakımından önemlidir. T1-T2-T3 tavuk tüyü katkılı numunelerin UPV değerlerinin pamuk atığı katkılı numunelere göre daha iyi sonuçlar vermesinin tavuk tüyünün lif içeriği ve doğal boşluklu keratin yapısı ile bağlantılı olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca P1-P2-P3 pamuk atığı katkılı numunelerden elde edilen sonuçlara göre pamuk liflerinin sahip olduğu boşluklu yapıdan dolayı ses yalıtımı açısından önemli verilere ulaşılmıştır.

3.3. Termal ısı geçirimsizliği

Tavuk tüyü, pamuk atıkları ve epoksinin bağlayıcı olarak kullanılması sonucu üretilen yalıtım malzemelerinin ısı iletim katsayıları şekil 8 de verilmektedir.



Şekil. 8. Yalıtım numunelerinin ısı iletim katsayıları.

Tavuk tüyü ve pamuk atığı esaslı yalıtım numunelerinin ısı iletim katsayıları (λ) incelendiğinde T1 örneği 0.11 W/mK, T2 örneği 0.085 W/mK, T3 örneği 0.07 W/mK, P1 örneği 0.19 W/mK, P2 örneği 0.15 W/mK, P3 örneği 0.13 W/mK bulunmuştur. En düşük ısı iletim katsayısı 0.11 W/mK ile T1 örneğinde, en yüksek ısı iletim katsayısı ise 0.25 W/mK ile P1 örneğinden elde edilmiştir. Bir malzemenin ısı yalıtım malzemesi olabilmesi için ısı iletim katsayısının 0.065 W/mK'dan düşük olması gerektiği hem ulusal hem de uluslararası standartlarda belirtilmektedir [28]. Şekil 8'de verilen değerler incelendiğinde T3 numunesinin yalıtım malzemesi olarak kullanımının uygun olduğu söylenilebilir.

4. Tartışma ve Sonuç

Ülkemizde atık halde bulunan tavuk tüyü ve pamuk atıkları yalıtım malzemesinde kullanılabilirliği ile ilgili sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

1. Tavuk tüyü ve pamuk atığı kullanılarak üretilen yalıtım numunelerinde en düşük birim ağırlık T3 numunesine aittir. Tavuk tüyü katkılı örneklerin birim ağırlık değerleri pamuk atığı katkılı örneklerin hepsinden daha düşüktür. Yalıtım numunelerinin sahip olduğu düşük birim ağırlık binada ölü yükü azaltacaktır.
2. Tavuk tüyü ve pamuk atığı kullanılarak üretilen yalıtım numunelerinin su emme oranları değerlendirildiğinde; en yüksek su emme oranına P3 numunesinde görülürken en düşük su emme oranı ise T1 numunesinde elde edilmiştir.
3. Ultrasonik ses geçiş hızı en düşük numune T3, en yüksek hız değerine ise P1 katkılı numune sahiptir.
4. Isı iletkenlik sonuçlarında en iyi değere sahip numune T3 olmuştur.

Bu çalışmada; tavuk üretim tesislerinin bir atığı olan tavuk tüyü, tekstil sektörünün atık ürünü pamuk atıkları ve bağlayıcı olarak da epoksi reçinenin belli oranlarda kullanılmasıyla standartlara uygun ısı ve ses yalıtımı sağlamak amacıyla yalıtım malzemesi üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen yalıtım malzemesinde kullanılan ürünlerin ülkemizde temininin kolay olması, doğal ve atık malzemelerden oluşması büyük avantaj sağlamaktadır. Bu nedenle yalıtım sektöründe kullanılan mevcut ürünlerin yerine alternatif olarak kullanılma olanağı sunmaktadır. Bu malzemelerin doğal ve atık malzemelerden üretilmesi sağlık açısından herhangi bir sorun teşkil etmemektedir. Ayrıca bu çalışmada üretilen yalıtım malzemesi ile çevre kirliliği oluşturan atık malzemelerin de çevreye olan zararlarını azaltarak ekonomiye kazandırılması sağlanacaktır.

Kaynaklar

- [1] Uluer, O., Karaağaç, İ., Aktaş, M., Durmuş, G., Ağbulut, Ü., Khanları, A., Çelik, D. N., (2018). Genleştirilmiş perlitin ısı yalıtım teknolojilerinde kullanılabilirliğinin incelenmesi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(1), 36-42.
- [2] Bektaş, V., Çerçevik, A. E., Yerel Kandemir, S., (2017). Binalarda ısı yalıtımının önemi ve ısı yalıtım malzemesi kalınlığının yalıtıma etkisi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 4(1), 36-42.
- [3] Kürekçi, A., Bardakçı, A. T., Çubuk, H., Emanet, Ö., (2012). Türkiye'nin tüm illeri için optimum yalıtım kalınlığının belirlenmesi, Tesisat Mühendisliği, 131, 5-21.
- [4] TS 825, (2013). Binalarda ısı yalıtım kuralları, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [5] Ülker, S., (2009). Isı yalıtım malzemelerinin özelliklerinin uygulamaya etkileri, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 223s.
- [6] TÜİK, (2017). Sektörel Enerji Tüketim İstatistikleri.
- [7] Aksoy, T. U., (2008). Investigation of the effect on overall heat transition coefficient and heat loss of wall applications with sandwich and aerated concrete, Erciyes University Journal of Sciences, 24, 277–290.
- [8] Özer, N., (2017). Atıklardan üretilen ısı yalıtım malzemelerinin yaygın kullanılan ısı yalıtım malzemeleri ile karşılaştırılması, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mimarlık Anabilim Dalı Çevre Kontrolü ve Yapı Teknolojisi Programı, 99s.
- [9] Ricciardi, P., Belloni E., Cotana, F., (2014). Innovative panels with recycled materials: thermal and acoustic performance and life cycle assessment, Applied Energy, 134 150–162. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.07.112>.
- [10] Hoi-yan, C., Mei-po, H., Kin-tak, L., Cardona, E., Hui, D., (2009). Natural fibre-reinforced composites for bioengineering and environmental engineering applications. Composites Part B: Engineering, 40(7), 655–663. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.04.014>
- [11] Yavuz, H. İ., (2019). Hidrofobik olarak aktive edilmiş kil katkılı doğal liflerle kompozit yalıtım malzemesi üretimi ve malzemelerin ısı transfer katsayılarının belirlenmesi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Termodinamik Anabilim Dalı, 65s.
- [12] Tran, D.T., Nguyen, S.T., Do, N.D., Thai, N.N.T., Thai, Q.B., Huynh, H.K.P., Nguyen, V.T.T., Phan, A.N., (2020). Green aerogels from rice straw for thermal, acoustic insulation and oil spill cleaning applications. Materials Chemistry and Physics, 253, 123363. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123363>.

- [13] Zou, S., Li, H., Wang, S., Jiang, R., Zou, J., Zhang, X., Liu, L., Zhang, G., (2020). Experimental research on an innovative sawdust biomass-based insulation material for buildings. *Journal of cleaner Production*, 260, 121029. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121029> .
- [14] Engelhardt, S., Sarsour, J., (2015). Solar heat harvesting and transparent insulation in textile architecture inspired by polar bear fur, *Energy Build.* 103, 96-106. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2015.06.053>.
- [15] Panneerdhass R., Baskan R., Rajkumar K., Gnanavebabu A., (2014). Mechanical properties of chopped randomly oriented epoxy – Luffa fiber reinforced polymer composite, *Applied Mechanics and Materials*, 591, 103–107. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.591.103>.
- [16] Glé P., Gourdon E., Arnaud L., (2012). Modelling of the acoustical properties of hemp particles, *Construction and Building Materials*, 37, 801-811. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.008>.
- [17] Koizumi T., Tsujiuchi N., Adachi A., (2002). The development of sound absorbing materials using natural bamboo fibers, *High Performance Structures and Composites*, 59, 157-166.
- [18] Lim, L.Z., Putra, A., Nor, J.M., Muhammad, Yaakob, M. Y., N., 2016. Natural coir fiber and kenaf fiber as multilayer sound absorber, *Proceedings of Mechanical Engineering Research Day 2016*, 202-203.
- [19] Batar, T., N. Sinan Köksal, N. S., Yersel, E., (2009). Atık bor, atık kağıt ve perlit katkılı sıva malzemesinin üretimi ve karakterizasyonu, *Ekoloji* 18, 72, 45-53.
- [20] Görgün, B., Bozkurt, E., Gökdağ, D., Akpınar, Borazan, A., Ural, N., (2018). Atık tavuk tüyünün zemin iyileştirmesinde değerlendirilmesi, *Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(2), 89-96.
- [21] Kanca, A., (2019). Pamuk atığı, fındık kabuğu ve Cceviz kabuğunun piro-liz ve oksidasyon davranışlarının kıyaslanması, *Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi.*, 2(2), 43-54.
- [22] Binici H, Kaplan H., (2003). Bingöl earthquake on 1st May, 2003 and quality of concrete used in buildings. *J Stand*, 499, 47–55.
- [23] Hanifi Binici, H., Gemci, R., Kucukonder, A., Solak, H. H., (2012). Investigating sound insulation, thermal conductivity and radioactivity of chipboards produced with cotton waste, fly ash and barite *Construction and Building Materials*, 30, 826–832.
- [24] Uzun, M., Sancak, E., Patel, I., Usta, I., Akalın, M., Yuksek, M., (2011). Mechanical behaviour of chicken quills and chicken feather fibres reinforced polymeric composites, *Achives of Material Science and Engineering*, 52(2) 82-86, ISSN: 1897-2764.
- [25] Kurbanlı, S., Şen, N., (2001). Epoksi bileşikleri ve teknolojisi, S.Ü. Vakfi yayınları, Konya.

- [26] TS EN 323, (1999). Ahşap esaslı levhalar-Birim hacim ağırlığının tayini, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.
- [27] ASTM C 67-03, (2003). Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile, ASTM International.
- [28] Temiz, H., Olgar, K., (2017). Doğal ve yapay liflerden üretilen panellerin yalıtım özelliklerinin araştırılması, , Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi, 7(2):608-618.
- [29] Erdoğan, T. Y., (2003). Beton, METU Pres.

Polilaktik Asit (PLA) Esaslı Organik Takviyeli Kompozitler

Mehmet Altuğ¹

Yakup Yılmaz²

Özet

Bu çalışmada, organik takviye malzemelerinin polilaktik asit (PLA) ile oluşturulan kompozit malzemeler üzerine yapılan çalışmalar incelenmiştir. Organik takviye malzemeler, doğal lifleri, güçlü, hafif ve düşük ağırlıkta, yüksek özgül mukavemete sahip, ucuz, çevre dostu ve doğada biyolojik olarak parçalanabilir özelliklerde olduğundan polimer matrisli kompozitlerde kullanımı yaygındır. Biyo çözümler polimerler teknolojik gelişimin çeşitli alanlarında çok büyük önem teşkil etmektedirler. Bu konudaki çalışmalar gün geçtikçe yaygınlaşmaktadır. Biyo çözümler polimerlerden biri olan PLA medikal alanında, paketleme ve ambalaj alanında, çevresel uygulamalarda, tekstil uygulamalarında oldukça etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Genel olarak organik takviyeli kompozitler; lifler, odun, sisal, kenevir, keten, kenaf, bambu, kayısı çekirdeği kabuğu vb. bitki kaynaklı doğal malzemelerden elde edilmektedir. Bu çalışmada, PLA polimer matrisine organik malzemelerin takviyesi ile üretilen kompozit malzemelerin mekanik özellikleri, üretim teknikleri, takviye elamanlarının PLA matrisi üzerine etkileri, ilave edilen takviye oranları, ara yüz malzemelerin etkileri üzerine yapılmış çalışmalar incelenerek, elde edilen bulgular ve sonuçlar derlenmiştir.

Giriş

Polimerler, büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Bu moleküller aynı zamanda hayatımızı da kolaylaştıran son derece önemli yapılardır. Bu yapılar, yiyeceklerimizde, (nişasta, protein), kıyafetlerimizde (poliester, naylon çorap vb), evlerimizde (PVC kapı ve pencereler, duvar boyaları, teflon tencereler)

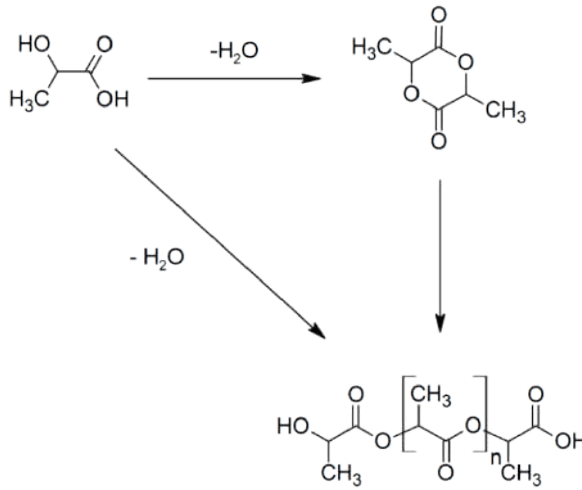
1 Doç. Dr., İnönü Üniversitesi Malatya OSB Meslek Yüksekokulu Malatya/Türkiye, mehmet.altug@inonu.edu.tr, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-4745-9164>

2 Makine Mühendisi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malatya/Türkiye, yk.yilmaz4488@gmail.com, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-5712-0650>

sıklıkla kullanılmaktadır. Polimerik malzemeler, düşük yoğunluğa, yüksek mekanik dayanıma ve düşük üretim maliyetine sahip olduğundan dolayı, günümüzde en çok tercih edilen ürünler haline gelmiştir.

1. Polilaktik Asit (PLA)

Omurga formülü ($C_3H_4O_2$) ya da $[-C(CH_3)HC(=O)O-]_n$ olan (Şekil 1), su kaybı ile laktik asit $C(CH_3)(OH)HCOOH$ yoğunlaştırmasıyla elde edilmiştir. Ayrıca temel tekrarlayan birimin döngüsel dimeri olan laktit $[-C(CH_3)HC(=O)O-]_2$ 'in halka açma- polimerizasyonu ile de hazırlanabilir.



Şekil 1. Polilaktik asit kimyasal formülü

1.1. PLA Maddesi Nedir?

PLA veya Poliaktik Asit bio bazlı materyallerden çıkarılan dekstroz (şeker)'dan yapılmaktadır. En bilinen bio plastik veya bio polimerdir ve dünya ölçeğinde sadece bir fabrikada üretilmektedir. Natureworks Blair/Nebraska'da 130.000 ton'luk bir fabrikaya sahip olup Ingeo markası altında PLA üretimi yapmaktadır.

1.2. PLA İçeriği Nedir?

PLA, mısır nişastası veya şeker kamışı gibi bir karbonhidrat kaynağının kontrollü koşullar altında fermantasyon yoluyla üretilen bir polyesterdir. Yapı taşları laktik asit veya laktit monomerleri olabilir. Daha sonra PLA'da polimerize olurlar. Başlangıçta, mısır ıslak öğütme işleminden geçer.

1.3. Üretimi

Monomer genellikle mısır, manyok, şeker kamışı veya şeker pancarı posası gibi fermente edilmiş bitki nişastasından yapılır. Çeşitli endüstriyel yollar kullanılabilir (yani yüksek moleküler ağırlıklı) PLA sağlar. İki ana monomer kullanılır: laktik asit ve siklik di-ester, laktit. PLA'ya giden en yaygın yol laktidin çeşitli metallerle (genellikle kalay oktoat) halka açma polimerizasyonu solüsyonda veya süspansiyondadır.

1.4. Kimyasal Özellikler

Laktik asitin doğası nedeniyle birkaç farklı polilaktid formu mevcuttur: poly-L-lactide (PLLA) L, L -laktidin (L -lactide olarak da bilinir) polimerizasyonundan kaynaklanan üründür. PLA, sıcak benzen, tetrahidrofuran ve dioksan içinde çözünür.

1.5. Fiziksel ve Mekanik Özellikler

PLA polimerleri camsı geçiş sıcaklığı 60-65°C, erime sıcaklığı 130-180°C ve gerilme modülü 2,7-16 GPa ile amorf camsı polimerden yarı kristale ve çok kristalli polimere kadar değişir.

1.6. PLA İçin Organik Çözücüler

1.6.1. Etil Asetat

Erişim kolaylığı ve düşük kullanım riski nedeniyle en çok kullanılan kimyasaldır. PLA 3D yazıcı filamentini etilasetata batırıldığında çözülür, bu da onu 3D baskı ekstrüder kafalarını temizlemek veya PLA desteklerini çıkarmak için yararlı bir çözücü yapar.

1.6.2. Propilen Karbonat

Kullanılması gereken diğer güvenli çözücüler arasında etilasetattan daha güvenli olan ancak ticari olarak satın alınması zor.

1.6.3. Piridin

Kullanılabilir ancak bu etilasetat ve propilen karbonattan daha az güvenlidir.

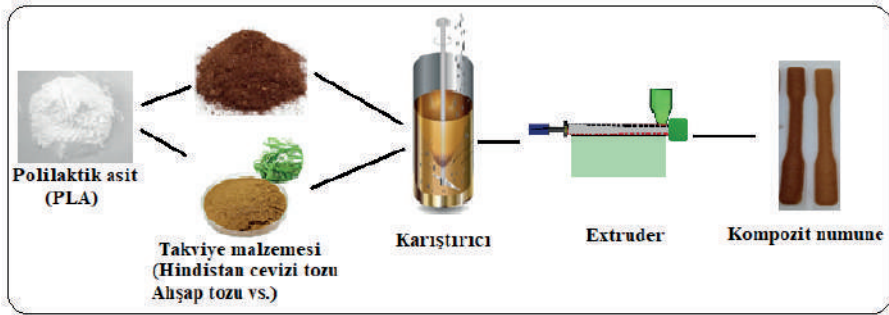
1.6.4. Uygulamalar

PLA masüstü 3D yazıcılar için hammadde malzemesi olarak kullanılır. PLA vücut içerisinde zamanla zararsız laktik aside dönüşür, bu nedenle

ankrajlar, vidalar, plakalar, pimler, çubuklar ve ağ şeklinde tıbbi implantlar olarak kullanılır.

2. Organik Takviye Malzemeleri

PLA matrise ile organik takviye malzemelerden elde edilen kompozit malzemelerin hazırlama aşamaları şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Organik takviyeli kompozit hazırlanışı

2.1. Kenevir

Cannabaceae familyasına ait tek yıllık, çift çenekli ve otsu bir bitki cinsidir. Bitkiler 50 cm'den 3 m'ye kadar büyüebilmektedir. Cinsin gövde kısmı dik ve içi boş olup üzerleri dikenimsi tüylerden dolayı pürtüklüdür. Bitki cinsi eşeylidir ve bitkiler erkek ve dişi olmak üzere ikiye ayrılır. Erkek bitki polen üretirken dişi bitki çiçeklenir ve bazı türlerde yüksek oranda tetrahidrokannabinol (THC) ihtiva eder.

Alao P. F. vd. (2022) çalışmalarında, donmuş ağartılmış kenevir lifi ve PLA'dan biyokompozitler üretmek için etkili bir alkali (NaOH) işlemi ve yangın geciktirici kaplamayı araştırmışlardır. İnceledikleri biyokompozit partilerinin yangın performansını yeni yangın geciktirici (Palonot F1) kaplama ile önemli ölçüde iyileştirildiğini. Bununla birlikte, gerilme mukavemeti önemli ölçüde azaldığını, eğilme özelliklerini sadece hafif bir azalma gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Çoğu durumda, alkali ile muamele edilmiş kenevir lifi içeren biyokompozitler, koni ısıtıcısına 5 dakikalık maruz kalma sırasında tutuşmayı geciktirdiğini tespit etmişlerdir [1].

2.2. Keten

Keten (Latince *Linum usitatissimum*), Ketengiller familyasından keten cinsinin en yaygın türüdür. Haziran-Ağustos ayları arasında ipek gibi,

mavimsi veya sarı renkli çiçekler açan bir bitkidir. 15–60 cm boylanabilir. Tohumu ve lifi için yetiştirilen bitkinin doğal ve kültür formları bulunur.

Beg M.D.H. vd. (2023) çalışmalarında, Yeni Zelanda keteni (harakeke) elyafı ile güçlendirilmiş PLA kompozitleri üzerindeki elyaf işleminin etkilerini araştırmışlardır. Ham elyaf alkali ile sindirildi, ardından ağartıldı ve daha sonra ultrasonikasyon ile modifiye edildi. Alkali işlemi, lignini ve diğer selülozik olmayan bileşenleri ve kısmen ayrılmış lif demetlerini uzaklaştırırken, ağartma lignini daha da uzaklaştırdı ve temel liflerin ayrılmasını iyileştirerek, ağırlıkça %92 selüloz içeriğine sahip mikro lifler sağladığını gözlemlemişlerdir [2].

2.3. Ceviz Kabuğu

Latince adı 'Juglans Regia' olan cevizgiller familyasındadır. Bazı kaynaklara göre cevizin anavatanı İran'ın Ghilan bölgesi olarak gösterilirken bazı kaynaklarda Çin'dir. Ülkemizde Marmara, Ege, Akdeniz ve Karadeniz bölgelerinde ceviz yetiştiriciliği yapılır. Kışın yapraklarını döken, yapraklardan önce açan çiçekleriyle bilinen uzun ömürlü bitkidir.

Yigit ve Karagöz (2021) çalışmalarında, PLA ve CK karışımları eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlamışlar. Ceviz kabuğu (CK) katkılı karışımlar filament haline getirilmek için tekrar öğütücü değirmende kırılmış ve boyutu <40 mikron altına indirmişlerdir. 3D yazıcılarda kullanılması amaçlanan CK esaslı PLA filamentlerin ürün performansını arttırmak, mekanik özelliklerini iyileştirmek ve homojen bir renk dağılımı sağlamak için tanecik boyutunun önemli olduğu, büyük boyutlardaki taneciklerin 3D yazıcının nozulünü tıkadığı ve baskı esnasında problemlere neden olduğu tespit etmişlerdir [3].

2.4. Hindistan Cevizi Lifi

Oldukça parlak, krem-sarı ve kahverengi renkte, yumuşak bir yapıya sahiptir. Yumuşak, elastik ve çabuk kopabilen bir yapıdadır. Tek hücrelidir. Mikroskopta, uzunluğuna ince kurdelele r şeklinde görülür. Olgun liflerde dahi lümen geniş, çeper dardır.

2.5. Ahşap-Odun Tozu/Unu

Öğütülerek ya da diğer oduna dayalı endüstri işlem atıklarından elde edilen, ahşap-odun tozu plastik kompozit üretiminden çeşitli ara ajan malzemeleri ile birlikte dolgu maddesi olarak kullanılır. Ayrıca tekstil endüstrisi, aşındırıcılar ve bir çok çeşitli uygulamalarda katkı maddesi olarak da kullanılır.

Narlıoğlu N. vd. (2021) çalışmasında, kayın odunu ile PLA polimeri çift vidalı ekstrüderde karıştırıldıktan sonra 3B yazıcı kompozit filamentten

mekanik test örnekleri yazdırmıştır. Odun-PLA kompozit filamentinden mobilya bağlantı elemanlarının başarılı bir şekilde yazdırılabildiğini ve katman kalınlığının mekanik özellikler üzerinde önemli derece etkili olduğu sonucuna ulaşmıştır [4].

Yaprak Aydın H. ve Altun S. (2020) çalışmalarında, son 10 yılda yapılan odun kökenli takviye elemanlarının PLA polimer matrisine eklenmesi ile elde edilen yeni kompozit malzemelerin özelliklerini araştırmak için yapılan çalışmalar incelemiştir. Odun kökenli kompozitlerin PLA matrisi için dolgu maddesi olarak kullanılması, işleme ekipmanlarının daha az olması nedeniyle birçok avantaj sağladığını yapılan araştırmalar neticesinde anlaşılmıştır. Yapılan birçok çalışmada sertlik, mukavemet, tokluk, boyutsal kararlılık ve aşınma, çürüme, hava ve yangına karşı dirençli olması gibi özelliklerin de geliştirildiği gözlemlenmiştir [5].

Ayılmış N. (2018) çalışmasında, ahşaptan yapılmış 3D baskılı numunelerin yüzey pürüzlülüğü ve ıslanabilirliğine baskı tabakası kalınlığının etkisi 1.75mm olan uñ/PLA filamentini incelemiştir. 3D baskılı numunelerin üretiminde 0,05 mm, 0,1 mm, 0,2 mm ve 0,3 mm olmak üzere dört farklı baskı katmanı kullanmıştır. Numunelerin ıslanabilirliği ve yüzey pürüzlülüğü artan baskı tabakası kalınlığı ile artmıştır. Baskı tabakası kalınlığı azaldıkça baskı süresi artmakta, bu da üretim süresini uzatmakta ve toplam maliyeti yükseltmektedir. Test sonuçlarına ve baskı süresine bağlı olarak, 3D baskılı ahşap/PLA numuneleri için optimum baskı tabakası kalınlığı olarak 0,2 mm tabaka kalınlığını önermiştir [6].

Cuan-Urquizo E. vd. (2022) çalışmalarında, PLA-ahşap malzemeden FDM kullanılarak imal edilen iki farklı kafes yapısının sertliği incelemiştir: altıgen ve yıldız. Destekler arasında daha uzun bir ayırım, her iki model arasında daha yakın sonuçlar verdiğini (test edilen en uzun ayırma için ~%41). Her iki topolojinin dolgu yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak etkin rijitlik benzer eğilimler gösterdiğini. Ancak, düşük yoğunluklarda elde edilen maksimum fark ~%60 daha sert olan altıgen topoloji olurken, en düşük fark daha yüksek yoğunluklarda elde ettiklerini tespit etmişlerdir [7].

Matthew Chan C. vd. (2017) çalışmalarında, biyolojik olarak parçalanabilen termoplastiklerden ve kompozit özelliklerin ahşap dolgu tipine, polimer matris seçimine, ahşap dolgu içeriğine, kullanılan uyumlaştırma tekniğine ve işleme parametrelerine bağlı olduğunu gözlemlenmiştir [8].

Narlıoğlu N. vd. (2021) çalışmalarında, farklı miktarlarda atık çam talaşı ile güçlendirilmiş 3D baskılı PLA kompozitlerin termal, morfolojik ve mekanik özellikleri incelemiştir. Mekanik testlerden elde edilen sonuçlara

göre saf PLA polimerine ağaç talaşı ilavesi ile kompozitlerin çekme dayanımı değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Talaş/PLA kompozitlerinin eğilme dayanım değerlerinin talaş ilavesi ile önemli ölçüde arttığını belirlemişlerdir. Atık çam talaşının 3 boyutlu baskı uygulamaları için kompozit filament üretimi için uygun bir takviye malzemesi olduğunu ve PLA polimeri ile uyumlu ekstrüde edilebilecekleri sonucuna varmışlardır [9].

Ozyhar T. vd. (2020) çalışmalarında, alkenil süksinik anhidrit (ASA)-yüzey işlemlili kalsiyum karbonatın, ahşap lifi (WF) ile güçlendirilmiş PLA kompozitlerinde uygulama için fonksiyonel bir mineral katkı maddesi olarak kullanımını incelemişlerdir. İlave miktarının ağırlıkça %40 elyaf takviyeli PLA kompozitlerinin malzeme özellikleri üzerindeki etkisi, sırasıyla ağırlıkça %10, ağırlıkça %20 ve ağırlıkça %30 mineral ilave seviyelerinde incelemişlerdir. Sonuç olarak, ASA ile işlenmiş kalsiyum karbonatın eklenmesinin, hem işlenebilirlik hem de malzeme özellikleri açısından işlenmemiş minerale göre belirgin avantajlara sahip olduğunu gözlemlenmiştir [10].

Tao Y. vd. (2017) çalışmalarında, 3D baskıya uygulama amacıyla FDM işlemi için odun unu (WF) dolgululu PLA kompozit filamentler üretmişlerdir. Saf PLA filamentleri ile karşılaştırdıklarında, WF eklenmesinin malzeme kırılma yüzeyinin mikro yapısını değiştirdiğini, kompozitin ilk deformasyon direncinin arttığını, kompozitin başlangıç termal bozunma sıcaklığı biraz düştüğünü ve erime sıcaklığı üzerinde herhangi bir etki olmadığını. WF/PLA kompozit filamentlerin, FDM işlemiyle basılmaya uygun olduğunu gözlemlenmiştir [11].

Yu W. vd. (2022) çalışmalarında, ağaç unu (WF)/ PLA 3D baskılı kompozitlerin özelliklerini iyileştirmek için WF, sırasıyla bir silan bağlama maddesi (KH550) ve asetik anhidrit (Ac20) ile işlemişlerdir. Sonuçlar, numunelerin erime indeksinin (MI) WF ön işleminden veya ACR ilavesinden sonra azaldığını, buna karşın kalıp şişme oranının arttığını gözlemlediklerini WF ön işleminden veya ACR ilavesinden sonra, WF/PLA'nın termal ayrışma sıcaklığı, depolama modülü ve camsı geçiş sıcaklığının tümü arttığını ve su emilimi azaldığını gözlemlenmiştir [12].

2.6. Selüloz

Li X. vd. (2018) çalışmalarında, selüloz ve cam fiber sırasıyla PLA ile karıştırılarak filament elde ettiler. Sonuçlar selüloz ve PLA'dan yapılan PLA filamentleri PLA'dan %34 ile %60 daha yüksek filamentler ve çekme mukavemeti saf olandan %43 ila %52 daha yüksek çıktığını ve yoğunlukta PLA filamentinden %13 ila %35 daha yüksek çıktığını, darbeye dayanıklı

ve çekme mukavemeti saf olandan %54 ile %61 daha yüksek çıktığını tespit etmişlerdir [13].

Ahmad N. D. vd. (2023) çalışmalarında, farklı selüloz nanokristalleri (CNC) içeren kompozit filamentler, tek vidalı bir ekstrüder kullanılarak başarıyla üretmişler ve 3D baskı için kullanmışlardır. CNC içeriklerinin (ağırlıkça %0, 0.75, 1 ve 2) filamentlerin ve 3D baskılı numunelerin özellikleri üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. 3D baskılı numuneler için, temiz PLA'nın gerilme mukavemeti, ağırlıkça %0,75 CNC'lerin eklenmesiyle %11 iyileştirildiğini ve daha fazla CNC ilavesi için azaltıldığını gözlemlemişlerdir [14].

Bhagia S. vd. (2021) çalışmalarında, selüloz, hemiselüloz, lignin ve tüm biyokütle gibi biyokütle kaynakları ile PLA 3D baskısını araştırmışlardır. Bu tür biyobozunur kompozitler çevre için daha iyi ve çeşitli uygulamalarda biyolojik olarak bozunmayan kompozitlerin yerini almak için kullanılabilir olduğunu tespit etmişlerdir [15].

Gauss H. vd. (2022) çalışmalarında, rejenere selüloz lifleri (liyosel) ile güçlendirilmiş PLA kompozitleri yeni filamentler halinde işlemişler ve 3D baskı için kullanmışlardır. Filamentlerin Young modülü, liflerin eklenmesiyle arttı ve bununla birlikte, kompozitler kolayca basıldığını ve ağırlıkça %10 lif içeren formülasyon, ortalama gerilme mukavemeti, Young modülü ve sırasıyla 64,2 MPa, 4,56 GPa ve %4,93 kopma gerilimi ile 3D baskılı numunelerin en iyi gerilme özelliklerini elde ettiklerini tespit etmişlerdir [16].

Tekinalp H. L. vd. (2019) çalışmalarında, hidrofilik bileşikler arasındaki arayüzey adezyonuselüloz nanofibrilleri (CNF'ler) ve hidrofobik polilaktat matrisi güçlü olmadığını ve bireysel fibril seviyesinde optimum dağılım elde edilemediğini, saf polimerin mekanik özelliklerinde çarpıcı gelişmeler sağlandığını (%80'e kadar çekme mukavemeti artışı, %200'e kadar elastik modül artışı). Sonuç olarak, eklemeli imalat endüstrisinde yeni fırsatlar penceresi açabilen, önemli mekanik özellik iyileştirmelerine sahip %100 biyobazlı yenilenebilir hammadde malzemesinin hazırlanması ve 3D baskısı başarıyla sonuçlandırılmış gözlemlemişlerdir [17].

Lamm M. E. vd. (2020) çalışmalarında, katmanlı imalatta selüloz ve lignin gibi lignoselülozik bileşenler araştırmışlardır. Bu malzemeler için mevcut mekanik ve fiziksel özelliklerin bir değerlendirmesi analiz etmişler ve çeşitli işleme bileşenlerinin etkisine ilişkin fikir üretmişlerdir. Ahşap ve lignoselülozik bazlı malzemelerle eklemeli imalatdaki zorlukların devam etmelerine, birleştirme, filament üretimi ve ekstrüzyon sırasındaki işleme sorunlarının meydana geldiğini tespit etmişlerdir [18].

2.7. Diğer Organik Katkılar

Pereira D. F. vd. (2023) çalışmalarında, atık tarımın dahil edilmesiyle bir PLA 3D filament (pirinç kabuğu (RH)) ürün geliştirmek. Sonuçlar, alkali işleminin RH liflerinin kimyasal yapısını değiştirdiğini ve TGA'nın liflerin 250 °C'ye kadar önemli ölçüde bozulmadığını gösterdi. En iyi basılabilirlik, HR içeriğinin %5'i ile elde edildi ve mekanik özelliklerde en düşük azalmayı gösteren oldu. Genel olarak, mevcut çalışma RH liflerinin başarıyla kullanılabileceğini gözlemlemiştir [19].

Sigley E. vd. (2023) çalışmalarında, sanayi sonrası atık poli(laktik asit) geri dönüşümü (PI-PLA) gerçek çay ve kahve numunelerinde kafeinin saptanması için kahve makinesi kapsüllerinden elektroanalitik sensörlere dönüştürülmüş. PI-PLA, eklemeli olarak üretilmiş elektrotlar (AME'ler) dahil olmak üzere tam elektroanalitik hücreler üretmek için hem iletken hem de iletken olmayan filamentlere dönüştürmüşlerdir. Etkinleştirilmemiş %8,78 PES elektrotları kafeinin saptanmasına yönelik etkinleştirilmiş ticari filamentlerden önemli ölçüde daha iyi sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir [20].

Fijoł N. vd. (2023) çalışmalarında, ağırlıkça %5 TCNF veya ChNF ile güçlendirilmiş iki farklı PLA bazlı biyokompozit, fiziksel harmanlama, ardından TIPS ve çok ölçekli gözenekli mimarilerin silindirik ve kum saati şeklindeki tasarımlarında 3D baskı ile geliştirmişlerdir. 3D baskılı filtreler, geometrileri, gözenekli tasarımları ve 3D baskı için kullanılan malzemeleri ne olursa olsun, filtrelerin tüm uzunluğu boyunca hem gözenek şekli hem de kanal ara bağlantısında çok yüksek bir yüzey kalitesi ve tutarlılık sergilediğini gözlemlemiştir [21].

Mathiazhagan N. vd. (2023) çalışmalarında, hidroksiapatit parçacıkları yengeç kabuğu atıklarından türetilmiştir ve tüp 4 mm duvar kalınlığı ile üretmişlerdir. Hazırlanan kompozit tüpün çarpmaya dayanıklılık davranışı ve boyutsal kararlılığı, yapı yönü, çizgi genişliği, baskı hızı, meme sıcaklığı ve katman yüksekliği gibi çeşitli deneysel parametrelere göre incelemiştir. Sonuçlar, maksimum basınç dayanımı için optimize edilmiş parametrelerin 90°'lik bir yapı yönü, 0,1 mm'lik bir alt katman yüksekliği, 20 mm/sn'lik bir nominal baskı hızı, 220 °C'lik bir nozül sıcaklığı ve 0,2 mm'lik bir çizgi genişliği olduğunu tespit etmişlerdir [22].

Zaidi S.A.S. vd. (2023) çalışmalarında, tezgah üstü bir filament ekstrüder kullanarak katmanlar arası yapışmayı artırmak için filament katmanları için bir takviye olarak organosolv ligninin biyolojik olarak parçalanabilen dolgu maddelerinin kullanılması üzerine araştırma yapmışlardır. Kısaca, organosolv

lignin dolgu maddelerinin, FDM 3D baskı için PLA filamentinin özelliklerini iyileştirme yapıldığını ve 3D baskıda Young modülünde ve katmanlar arası yapışmada bir iyileşmeye yol açtığını gözlemlemişlerdir [23].

Palaniyappan S. vd. (2023) çalışmalarında, 3D baskı uygulamaları için yeni PLA biyokompozit filamentlerinin geliştirilmesinde parçacıklar olarak yengeç kabuğu atıkları gibi denizcilik endüstrisi atıklarının potansiyel geri dönüşümü ve daha temiz dönüşümüne odaklanmışlardır. Filamentler, ekstrüder hızı (20, 30, 40 ve 50 mm/s), ekstrüzyon sıcaklığı (170, 175, 180 ve 185 °C), çevre koşulları (yok, hava ve su ortamı) ve yengeç kabuğu parçacık konsantrasyonu (%0, 1, 5, 7 ve 10). En iyi gerilme mukavemeti 40 mm/s'lik bir ekstrüzyon hızı, 180 °C'lik bir ekstrüzyon sıcaklığı olduğunu ve %7 yengeç kabuğu parçacığının maksimum çekme ve eğilme mukavemeti elde ettiklerini gözlemlemişlerdir [24].

Trivedi A.K. vd. (2023) çalışmalarında, PLA bazlı kompozitler, mevcut biyolojik olarak parçalanamayan ve yenilenemeyen sentetik malzemelerin yerini alabilecek en yeni malzemelerdir. PLA bazlı biyokompozitler olabilir ve sürdürülebilir ürünlerin en iyi kaynağı olarak kabul edilir. PLA'nın mekanik ve termal özellikleri doğal liflerin ve selülozun nano ve mikro boyutlarının güçlendirilmesiyle geliştirilebileceklerini gözlemlemişlerdir [25].

Jiang J. vd. (2021) çalışmalarında, mısır samanı tozu ve PLA parçacıkları ile farklı saman kütle fraksiyonu, çekme sıcaklığı ve vida hızına sahip saman/PLA kompozitlerini hazırlamışlar ve saman kütesinin etkisini daha fazla incelemek için FDM baskı testini yapmışlardır. Kompozitin gerilme mukavemetinin saman içeriği %15, çekme sıcaklığı 215 °C ve vida hızı 60 dev/dak olduğunda en iyi olduğunu gözlemlemişler. Saman içeriği %10, çekme sıcaklığı 195 °C, vida hızı 70 dev/dak olduğunda kompozitin sertliği en iyisi olduğunu tespit etmişlerdir [26].

Stoof D. vd. (2017) çalışmalarında, doğal elyaf takviyeli kompozit bileşenler üretmek için kaynaşık biriktirme modellemesinin kullanılmasının fizibilitesini ve içerdiği faktörleri araştırmışlardır. PLA polimeri içinde değişen ağırlık yüzdelinde hem kenevir hem de harakeke (Phormium tenax) üniform 3 mm filamentleri başarıyla ürettiklerini ve çekme testi numunelerini basmak için kullanmışlardır. Elde edilen mekanik özellikler açısından harake'nin faydalı bir lif olduğunu desteklediğini ve sade PLA numunelerinin Young modülü ve gerilme mukavemetini sırasıyla %42,3 ve %5,4 oranında aştığını tespit etmişlerdir [27].

Raj S. S. vd. (2020) çalışmalarında, Prosopis Juliflora Elyafı (PJF) ve Poli Laktik Asit (PLA) içeren bir Biyo kompozit, iki partikül boyutlu takviye, kaba

PJF (ortalama 15 μm) ve ince PJF (10-50 nm) dikkate alarak işlemleridir. PJF'nin eklenmesi, polimerin çekme, eğilme ve darbe dayanımlarında bir artış ile sonuçlandırmış. PLA'ya PJF eklenmesi, polimerin sertliğinde bir azalma meydana geldiğini gözlemlemişlerdir [28].

Xu D. vd. (2023) çalışmalarında, Astragalus kalıntı tozu (ARP)/ PLA biyokompoziti FDM 3D yazıcıda yazdırmışlar. Aynı yöntemle iki geleneksel biyokompozit, yani odun unu (WF)/PLA ve pirinç samanı tozu (RSP)/ PLA hazırlamışlar ve biyokompozitlerin özelliklerini karşılaştırmalı olarak incelemişlerdir. WF/PLA, tipik kırılma kırılma özellikleri gösterdiğini, ARP/PLA ve RSP/PLA'nın her ikisi de sünek kırılma gösterdiğini ve üç çeşit biyokompozit arasında, ARP/PLA termal olarak en kararlı olanıydı, bunu sırasıyla WF/PLA ve RSP/PLA izledi. Doğal bitki tozunun dahil edilmesinin PLA'nın camsı geçiş, erime ve soğuk kristalleşme davranışları üzerinde önemli bir etkisi olmadığını. Genel olarak, ARP/PLA'nın orta derecede güçlere, sertliğe ve ıslana bilirlliğe sahip olduğu sonucuna varmışlardır [29].

Zhou vd. (2022) çalışmalarında, PLA/termoplastik poliüretan (TPU)/ organik montmorillonit (OMMT) kompozitleri üretmişlerdir. Hem sert matris PLA hem de esnek matris TPU, çok bileşenli kompozitlerde avantaj sağlarken, harmanlanmış matris özelliklerini dengelediğini gözlemlemişlerdir. Ağırlıkça %5 eklenen OMMT yalnızca matris malzemelerinin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirmekle kalmamış aynı zamanda kompozit sarf malzemelerinin işlenebilirliğini ve uygulanabilirliğini tespit etmişlerdir [30].

Çelik S. vd. (2019) çalışmalarında, ergiyik filament fabrikasyonu yönteminde malzemelerin filament geometrik yapısında olması ön koşulunu sağlamak için çeşitli kompozit malzemeler üzerine çalışmaya yönelik bir filament ekstrüzyon sisteminin geliştirilmesidir. Karbon fiber yoğunluğu arttıkça, PLA partiküllerinin numune içindeki etkileşimin azaldığını test numunelerinde plastik deformasyona neden olduğunu gözlemlemişlerdir. PLA parçacıkları arasındaki etkileşimin azalması, yük etkisi altında iken deplasmanda azalmaya neden olduğunu ve karbon fiber oranı arttıkça gerilme düştüğünü ve hatta süneklikte artış olduğunu tespit etmişlerdir [31].

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, son yıllarda yapılan çalışmalarda PLA polimer matrisine eklenmesi ile elde edilen yeni kompozit malzemelerin özelliklerini araştırmak için yapılan araştırmalar incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda kullanılan organik takviye elamanları ve oranlarının, elde edilen yeni kompozitlerin mekanik özelliklerinde genel olarak olumlu yönde meydana getirdiği değişimler incelenmiştir. Ayrıca polimer matrisli kompozitlerin üretim

tekniklerinde, malzemenin özellikleri üzerine etkileri olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, üretilen kompozitlerin PLA matrisi için dolgu maddesi olarak kullanılması, düşük maliyet, düşük yoğunluk, yüksek özgül mukavemeti ve geleneksel inorganik dolgu maddelerine kıyasla işleme ekipmanlarının daha az olması nedeniyle birçok avantaj sağladığı görülmüştür. Ayrıca, yapılan birçok çalışmada sertlik, mukavemet, tokluk, boyutsal kararlılık ve aşınma, çürüme, hava ve yangına karşı dirençli olması gibi özelliklerin de geliştirildiği gözlenmiştir.

Biyo çözünebilir ve biyo uyumlu olan organik malzemelerin kullanımının teknolojinin her alanında etkin bir şekilde rol aldığı görülmektedir. Özellikle biyo polimerler kısmında yer alan PLA'nın farklı bozunma süreçlerine sahip olması bu polimerin kullanım alanlarını da genişletmiştir. Böylelikle PLA medikal, çevre, paketlenme ve tekstil alanlarında yaygınlaşmıştır. PLA'dan elde edilen nanofiberler, ilaç ve doku mühendisliği gibi medikal alanlarda başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Organik takviye malzemelerinin PLA'nın fiziksel özelliklerini iyileştirebileceği sonucuna varılmıştır.

5. Kaynaklar

- [1] P. F. Alao, R. Press, H. Kallakas, J. Ruponen, T. Poltimäe, ve J. Kers, “Investigation of Efficient Alkali Treatment and the Effect of Flame Retardant on the Mechanical and Fire Performance of Frost-Retted Hemp Fiber Reinforced PLA”, *Polymers (Basel)*., c. 14, sayı 11, s. 2280, Haz. 2022, doi: 10.3390/polym14112280.
- [2] M. D. H. Beg, K. L. Pickering, ve C. Gauss, “The effects of alkaline digestion, bleaching and ultrasonication treatment of fibre on 3D printed harakeke fibre reinforced polylactic acid composites”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, c. 166, sayı December 2022, s. 107384, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.compositesa.2022.107384.
- [3] İ. ÇAKIR YİĞİT, Neşe, KARAGÖZ, “Ceviz Kabuğu Esaslı Polilaktik Asit (PLA) Kompozit Filamentlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, sayı December, 2021.
- [4] N. NARLIOĞLU, “3B yazıcı kullanılarak odun-PLA kompozit filamentinden mobilya bağlantı elemanlarının yazdırılması ve katman kalınlıklarının mekanik özelliklere etkisinin incelenmesi”, *Mobilya ve Ahşap Malzeme Araştırmaları Derg.*, c. 4, sayı 2, ss. 183–192, Ara. 2021, doi: 10.33725/mamad.1026248.
- [5] H. YAPRAK AYDIN ve S. ALTUN, “Odun Kökenli Malzemelerin Takviyesi ile Oluşturulan Polilaktik Asit Matrisli Kompozitler”, *Bartın Orman Fakültesi Derg.*, c. 22, sayı 3, ss. 1061–1076, Ara. 2020, doi: 10.24011/barofd.744585.
- [6] N. Ayrilmis, “Effect of layer thickness on surface properties of 3D printed materials produced from wood flour/PLA filament”, *Polym. Test.*, c. 71, sayı October 2020, ss. 163–166, Eki. 2018, doi: 10.1016/j.polymertesting.2018.09.009.
- [7] E. Cuan-Urquizo *vd.*, “Effective Stiffness of Fused Deposition Modeling Infill Lattice Patterns Made of PLA-Wood Material”, *Polymers (Basel)*., c. 14, sayı 2, s. 337, Oca. 2022, doi: 10.3390/polym14020337.
- [8] C. M. Chan *vd.*, “Composites of Wood and Biodegradable Thermoplastics: A Review”, *Polym. Rev.*, c. 58, sayı 3, ss. 444–494, Tem. 2018, doi: 10.1080/15583724.2017.1380039.
- [9] N. Narlıoğlu, T. Salan, ve M. H. Alma, “Properties of 3D-printed wood sawdust-reinforced PLA composites”, *BioResources*, c. 16, sayı 3, ss. 5467–5480, Haz. 2021, doi: 10.15376/biores.16.3.5467-5480.
- [10] T. Ozyhar, F. Baradel, ve J. Zoppe, “Effect of functional mineral additive on processability and material properties of wood-fiber reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites”, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, c. 132, sayı February, s. 105827, May. 2020, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.105827.

- [11] Y. Tao, H. Wang, Z. Li, P. Li, ve S. Q. Shi, “Development and Application of Wood Flour-Filled Polylactic Acid Composite Filament for 3D Printing”, *Materials (Basel)*., c. 10, sayı 4, s. 339, Mar. 2017, doi: 10.3390/ma10040339.
- [12] W. Yu, M. Li, W. Lei, Y. Pu, K. Sun, ve Y. Ma, “Effects of Wood Flour (WF) Pretreatment and the Addition of a Toughening Agent on the Properties of FDM 3D-Printed WF/Poly(lactic acid) Biocomposites”, *Molecules*, c. 27, sayı 9, s. 2985, May. 2022, doi: 10.3390/molecules27092985.
- [13] X. Li, Z. Ni, S. Bai, ve B. Lou, “Preparation and Mechanical Properties of Fiber Reinforced PLA for 3D Printing Materials”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, c. 322, sayı 2, s. 022012, Mar. 2018, doi: 10.1088/1757-899X/322/2/022012.
- [14] N. D. Ahmad, Kusmono, M. W. Wildan, ve Herianto, “Preparation and properties of cellulose nanocrystals-reinforced Poly (lactic acid) composite filaments for 3D printing applications”, *Results Eng.*, c. 17, sayı December 2022, s. 100842, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.rineng.2022.100842.
- [15] S. Bhagia *vd.*, “Critical review of FDM 3D printing of PLA biocomposites filled with biomass resources, characterization, biodegradability, up-cycling and opportunities for biorefineries”, *Appl. Mater. Today*, c. 24, s. 101078, Eyl. 2021, doi: 10.1016/j.apmt.2021.101078.
- [16] C. Gauss, K. L. Pickering, J. Tshuma, ve J. McDonald-Wharry, “Production and Assessment of Poly(Lactic Acid) Matrix Composites Reinforced with Regenerated Cellulose Fibres for Fused Deposition Modeling”, *Polymers (Basel)*., c. 14, sayı 19, s. 3991, Eyl. 2022, doi: 10.3390/polym14193991.
- [17] H. L. Tekinalp *vd.*, “High modulus biocomposites via additive manufacturing: Cellulose nanofibril networks as ‘microsponges’”, *Compos. Part B Eng.*, c. 173, s. 106817, Eyl. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.05.028.
- [18] M. E. Lamm *vd.*, “Material Extrusion Additive Manufacturing of Wood and Lignocellulosic Filled Composites”, *Polymers (Basel)*., c. 12, sayı 9, s. 2115, Eyl. 2020, doi: 10.3390/polym12092115.
- [19] D. F. Pereira, A. C. Branco, R. Cláudio, A. C. Marques, ve C. G. Figueiredo-Pina, “Development of Composites of PLA Filled with Different Amounts of Rice Husk Fibers for Fused Deposition Modeling”, *J. Nat. Fibers*, c. 20, sayı 1, Ara. 2023, doi: 10.1080/15440478.2022.2162183.
- [20] E. Sigley *vd.*, “Circular Economy Electrochemistry: Creating Additive Manufacturing Feedstocks for Caffeine Detection from Post-Industrial Coffee Pod Waste”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, c. 11, sayı 7, ss. 2978–2988, Şub. 2023, doi: 10.1021/acssuschemeng.2c06514.

- [21] N. Fijoł, A. Aguilar-Sánchez, M.-X. Ruiz-Caldas, J. Redlinger-Pohn, A. Mautner, ve A. P. Mathew, “3D printed polylactic acid (PLA) filters reinforced with polysaccharide nanofibers for metal ions capture and microplastics separation from water”, *Chem. Eng. J.*, c. 457, sayı December 2022, s. 141153, Şub. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.141153.
- [22] N. Mathiazhagan, S. Palaniyappan, ve N. kumar Sivakumar, “Effect of fused filament fabrication parameters on crashworthiness studies of hydroxyapatite particle reinforced PLA composite thin-walled tubes”, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, c. 138, sayı December 2022, s. 105611, Şub. 2023, doi: 10.1016/j.jmbbm.2022.105611.
- [23] S. A. S. Zaidi, C. E. Kwan, D. Mohan, S. Harun, A. A. I. Luthfi, ve M. S. Sajab, “Evaluating the Stability of PLA-Lignin Filament Produced by Bench-Top Extruder for Sustainable 3D Printing”, *Materials (Basel)*., c. 16, sayı 5, s. 1793, Şub. 2023, doi: 10.3390/ma16051793.
- [24] S. Palaniyappan, N. K. Sivakumar, ve V. Sekar, “Sustainable approach to the revalorization of crab shell waste in polymeric filament extrusion for 3D printing applications”, *Biomass Convers. Biorefinery*, sayı 0123456789, Oca. 2023, doi: 10.1007/s13399-023-03795-9.
- [25] A. K. Trivedi, M. K. Gupta, ve H. Singh, “PLA based biocomposites for sustainable products: A review”, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, s. 143747, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.aiepr.2023.02.002.
- [26] J. Jiang, H. Gu, B. Li, ve J. Zhang, “Preparation and Properties of Straw/PLA Wood Plastic Composites for 3D Printing”, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, c. 692, sayı 3, s. 032004, Mar. 2021, doi: 10.1088/1755-1315/692/3/032004.
- [27] D. Stoof, K. Pickering, ve Y. Zhang, “Fused Deposition Modelling of Natural Fibre/Poly(lactic acid) Composites”, *J. Compos. Sci.*, c. 1, sayı 1, s. 8, Ağu. 2017, doi: 10.3390/jcs1010008.
- [28] S. S. Raj, T. K. Kannan, ve R. Rajasekar, “Influence of Prosopis Juliflora wood flour in Poly Lactic Acid – Developing a novel Bio-Wood Plastic Composite”, *Polímeros*, c. 30, sayı 1, ss. 1–11, 2020, doi: 10.1590/0104-1428.00120.
- [29] D. Xu, J. Shi, R. Qiu, W. Lei, ve W. Yu, “Comparative Investigations on Properties of Three Kinds of FDM 3D-Printed Natural Plant Powder/Poly(lactic acid) Biocomposites”, *Polymers (Basel)*., c. 15, sayı 3, s. 557, Oca. 2023, doi: 10.3390/polym15030557.
- [30] N. Zhou, S. Yang, Y. Liu, X. Tuo, Y. Gong, ve J. Guo, “Performance evaluation on particle-reinforced rigid/flexible composites via fused deposition modeling <sc>3D</sc> printing”, *J. Appl. Polym. Sci.*, c. 139, sayı 20, s. 52149, May. 2022, doi: 10.1002/app.52149.

- [31] S. ÇELİK ve Y. GÜR, “3 boyutlu yazıcı ile üretilen ABS ve karbon fiber takviyeli ABS kompozitlerde üretim parametrelerinin mekanik özelliklere etkisi”, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, c. 23, sayı 1, ss. 200–209, Oca. 2021, doi: 10.25092/baunfbed.847864.

Zirkonyum Oksitin Koyun Hidroksiapatite Etkisi

Süleyman Serdar Pazarlıoğlu¹

Hasan Gökçe²

Özet

Bu çalışmada, farklı oranlarda %3yttria stabilize zirkonyum oksit (ZrO_2) ilavesinin atık koyun femur kemiklerinden elde edilmiş olan hidroksiapatite (KHA) etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 4 farklı kompozit hazırlandı ve preslendikten sonra 1100-1300°C arasında 4 saat süre ile sinterlendi. Saf koyun hidroksiapatit için artan sinterleme sıcaklıkları ile yoğunluk, kısmi yoğunluk, sertlik ve kırılma indeksi artarken, en yüksek yatay (8.23 ± 0.28 MPa) ve dikey basma (82.48 ± 5.50 MPa) mukavemeti ve kırılma tokluğu (0.70 ± 0.11 MPam^{1/2}) 1200°C' de elde edildi. Saf KHA' in 1300°C' de sinterlenmesi beta trikalsiyum fosfat (β -TCP), alfa trikalsiyum fosfat (α -TCP) ve kalsiyum oksit (CaO) fazlarına dekompoze olmasına neden olmuştur. Bu sıcaklık için saf KHA' daki dekompoze olma oranı %4.1 olarak hesaplandı. KHA- ZrO_2 kompozitlerinde dekompoze olma oranı, artan sinterleme sıcaklığı ve ZrO_2 oranı ile %48.1' e kadar artmıştır. KHA- ZrO_2 kompozitlerinde iki farklı kalsiyum zirkonat ($CaZr_4O_9$ ve $CaZrO_3$) fazı dedekte edilmiş olup, bu kompozitlerde dekompozisasyonun artışının $CaZrO_3$ fazından kaynaklandığı kanaatine varılmıştır. 1200°C' de sinterlenen KHA-2.5 ZrO_2 kompozitinin KHA- ZrO_2 kompozitleri içerisinde en iyi özelliklere sahip olduğu belirlendi. Bu kompozitin kırılma tokluğu 1.25 ± 0.08 MPam^{1/2}, dikey ve yatay basma mukavemeti değerleri ise 122.0 ± 2.12 MPa ve 11.21 ± 0.42 MPa' dır. Ancak; KHA- ZrO_2 kompozitinin yetersiz kırılma tokluğu özelliği nedeniyle insan vücudunda yüke dayanım gerektirmeyen uygulamalarda kullanılması önerilmektedir.

- 1 Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Recep Tayyip Erdoğan Külliyesi, Maltepe Yerleşkesi, 34854 Maltepe/İstanbul
- 2 İstanbul Teknik Üniversitesi, Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojiler Uygulama Araştırma Merkezi, 34469 Maslak, İstanbul

1. Giriş

Günümüz dünyasında iskelet sistemi ile ilgili kemik hastalıkları ve yaralanmaları sıkça görülmektedir. Femur ve tibia kemiği, yük nedeniyle strese girer ve kırılır ve/veya yaralanır. Bu durum, kemikle benzer özelliklere sahip biyomalzemelerin üretilmesine yönelik araştırmaların artmasına neden olmuştur (Dasharath ve Mansoor, 2021: 45). Kalsiyum fosfat tribazik olarak ta adlandırılmakta olan hidroksiapatit (HA), mükemmel biyouyumluluk özelliği nedeniyle son yirmi yıllık dönem içerisinde implant malzemesi olarak ilgi görür hale gelmiştir (Ramesh ve Muralithran, 2000: 26). Bu sebeple çeşitli kimyasal yöntemlerle üretimi üzerine araştırmalar yapılmış ve sol-jel (Baladi ve diğerleri, 2023: 16), çöktürme (Murtaza ve Ashgar Abidi, 2014: 30), mikro emülsiyon (Lin ve diğerleri, 2007: 61), katı hal reaksiyonu (Cao ve diğerleri, 2005: 40) ve hidrotermal (Lee ve diğerleri, 2020: 29) sentezleme gibi yöntemlerle farklı boyutlarda (nano ve mikro) ve şekillerde (küresel, iğnemsiz, köşeli vb. gibi) olmak üzere üretilebildiği belirlenmiştir. Ancak; belirtilen yöntemlerle üretimi gerçekleştirilen HA'lerin kemikle benzer nitelikte Ca/P molar oranına sahip olamadıkları ve kemiğin biomimetik yapısına uygun Na^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Si^{2+} , Ba^{2+} ve F^- gibi elementleri içermedikleri belirtilmiştir (Pon-On ve diğerleri, 2016: 62). Bu sebeple doğal kaynaklardan üretilebilirliği üzerine çalışılmış ve doğal kaynaklardan üretilen HA'lerin, mevcut element bileşimleri, faz yapıları, kimyasal bileşimleri ve biyoaktivite özelliklerinin kemikle uyumlu olduğu belirlenmiştir (Lohwongwatana ve diğerleri, 2021: 47). Doğal kaynaklardan birisi de atık koyun kemikleridir (Sartoretto ve diğerleri, 2016: 24) ve insan kemiği ile makroyapı olarak benzerlik özelliğine sahip olması nedeniyle biyomedikal uygulamalarda kullanımı bakımından uygundur (Li ve diğerleri, 2015: 3). Bununla birlikte gerek kimyasal gerekse biyolojik kaynaklardan üretilen HA'lerin düşük kırılma tokluğu ve kırılabilirliği gibi özellikleri nedeni ile kemik rejenerasyonu uygulanmalardaki kullanımı sınırlıdır. Bu sınırlamayı giderebilmek HA'nın biyouyumluluğunu azaltmaksızın mekanik özelliklerinin geliştirilmesi ile sağlanabilmektedir (Chandu ve diğerleri, 2023: 296). Bu amaçla kullanılan malzemelerden birisi zirkonya (ZrO_2) olup, ZrO_2 'nin sığır HA (Rujjanagul ve diğerleri, 2013: 39), mercan HA (Harabi ve diğerleri, 2012: 9) ve sentetik HA'lere (Pujiyanto ve diğerleri, 2015: 827) ilavesinin pozitif etkilere neden olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni **Tablo 1**'de görüleceği üzere; ZrO_2 'nin HA'e oranla daha yüksek mekanik özelliklere sahip olması ve HA- ZrO_2 kompozitlerinde oluşan ara fazlar nedeniyle tane büyümesinin minimize edilebilmesi (Evis ve diğerleri, 2009: 29) ve ZrO_2 'nin polimorfik dönüşümünün kırılma tokluğunda artışa katkıda bulunmasıdır (Yılmaz ve diğerleri, 2016: 42).

Tablo 1 HA ve ZrO₂ seramiklerin mekanik özellikleri

Özellik	HA (Al-Sanabani ve diğerleri, 2013: 1)	ZrO ₂ (Madfa ve diğerleri, 2014: 5)
Yoğunluk (g/cm ³)	3.156	6.05
Sertlik (HV)	500-800	1200
Basma mukavemeti (MPa)	100-900	2000
Kırılma tokluğu (MPam ^{1/2})	1	7-10
Elastite modülü (GPa)	70-120	210

Koyun HA ile ilgili literatürde bulunan çalışmalardan, Koyun HA için en yüksek yoğunluk değerinin 2.719 ± 0.086 g/cm³, sertlik değerinin 125.2 ± 6.3 HV ve basma mukavemeti değerinin ise 145.98 ± 43.78 MPa olarak 1300°C’de sinterlenmesi neticesinde elde edildiği bildirilmiştir (Akyurt ve diğerleri, 2012: 493-494). Ancak; belirtilen bu özelliklerin insan vücudunda yük dayanım bakımından yetersiz olduğu ve femur kemiğinden daha düşük sertlik (480 HV) ve basma mukavemeti (100-230 MPa) değerine sahip olduğu belirlenmiştir (Pazarlıoğlu ve diğerleri, 2023: 67). Koyun HA’ nın insan vücudunda kullanılabilirliğini ve güvenilirliğini artırabilmek amacı ile ağırlıkça %5 ve 10 oranlarında olmak üzere magnezyum oksit (MgO), niobyum oksit (Nb₂O₅), %5Wallostanite (W)-%5Ticari Saflıkta Cam (TSC) ve biyoaktif cam (BC) ile takviyelendirilmeleri gerçekleştirilmiş olup ilgili çalışmalara ait elde edilen sonuçlar **Tablo 2’** de olduğu üzere özetlenmiştir. Ancak; **Tablo 2’** de verilen bilgilerden görüleceği üzere, oluşturulan kompozitlerin yukarıda femur kemiği için belirtilen nitelikleri karşılamadığı ve kırılma tokluğu ile ilgili araştırmaların yapılmadığı belirlenmiştir.

Tablo 2 Koyun HA esaslı biyoseramiklere ait veriler

Sıcaklık (°C)	Kompozit	Yoğunluk (g/cm ³)	Sertlik (HV)	Basma mukavemeti (MPa)	Kaynakça
1000		2,11	72	32	
1100	%5	2,17	89	51	
1200	MgO	2,57	165	70	(Demirkol ve diğerleri,
1300		2,96	263	109	2012: 493-
1000		2,13	79	42	494)
1100	%10	2,26	106	63	
1200	MgO	2,72	212	71	
1300		2,99	458	116	
1000		2,13	52	31	
1100	%5	2,21	84	39	
1200	Nb ₂ O ₅	2,44	163	59	(Demirkol ve diğerleri,
1300		2,64	214	80	2012: 121)
1000		2,19	89	58	
1100	%10	2,26	107	62	
1200	Nb ₂ O ₅	2,55	183	72	
1300		2,66	298	88	
1000		2,38	77	58	
1100	%5W-%5TSC	2,57	101	72	(Demirkol ve Turan,
1200		2,73	181	81	2019:5)
1300		2,81	197	94	
1000		2,15	165,33	60,47	
1100	%5BC	2,36	374,00	72,26	
1200		2,61	1272,66	78,21	
1300		2,65	1612,00	99,14	(Ekren,
1000		2,13	488,00	33,26	2017: 18)
1100	%10BC	2,35	612,33	38,70	
1200		2,45	774,33	52,44	
1300		2,51	1310,66	63,14	

Bu çalışmada ağırlıkça %1, 2.5, 5 ve 10 oranlarında ZrO₂ ilavesinin koyun HA' in mikroyapısal ve mekanik özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla gerek takviyesiz koyun HA gerekse ZrO₂ ilaveli kompozitler 1100, 1150, 1200, 1250 ve 1300°C sıcaklıklarda 4 saat süre ile sinterlenmiştir.

2. Deneysel İşlemler

Bu çalışmada matris malzemesi olarak kullanılan hidroksiapatit, atık koyun femur kemiklerinin 800°C sıcaklıkta 2 saat kalsinasyonu ile üretildi. Kalsinasyon işlemi sonrası hazırlanan koyun HA yapıları seramik havanlarda 63-45 μ aralığına öğütüldü. Bu aşamadan sonra ağırlıkça %1, 2.5, 5 ve 10

oranlarında %3Yitriya Stabilize ZrO₂ (Sigma Aldrich, %99.9 saflıkta, 5 μ ortalama tane boyutunda) ilave edildi ve 180 dev/dak hızda 2 saat süre ile homojenize edilerek koyun HA-ZrO₂ kompozitleri oluşturuldu. Oluşturulan karışımlar KHA-1Z (Koyun HA-%1ZrO₂), KHA-2.5Z (Koyun HA-%2.5ZrO₂), KHA-5Z (Koyun HA-%5ZrO₂) ve KHA-10Z (Koyun HA-%10ZrO₂) olacak şekilde kodlandı. Bu aşamadan sonra oluşturulan kompozitler ve saf koyun HA British 7253 standartına uygun olacak şekilde 350 MPa basınçta 11±0,2 mm çapında ve 11±0,2 mm boyunda olacak şekilde peletlendi ve sırasıyla 1100, 1150, 1200, 1250 ve 1300°C' de 4 saat süre ile 5°C/dak. ısıtma ve soğutma rejimlerinde sinterlendi. Sinterleme işlemleri sonrası Arşimet yöntemi ile destile su ortamında olmak üzere yoğunluk (Eşitlik 1), porozite (Eşitlik 2) ve kısmi yoğunluk (Eşitlik 3) değerleri ölçüldü. Hazırlanan karışımların teorik yoğunlukları karışım formülü ile belirlenmiş olup, KHA-1Z için 3,171 g/cm³, KHA-2.5Z için 3,194 g/cm³, KHA-5Z için 3,234 g/cm³ ve KHA-10Z için 3,316 g/cm³ olarak hesaplanmıştır.

$$d = \frac{mk}{ms - ma} \quad \text{E.1}$$

$$p = \left(\frac{ms - mk}{ms - ma} \right) \times 100 \quad \text{E.2}$$

$$dk = \frac{d}{dt} \quad \text{E.3}$$

d : Yoğunluk (g/cm³), p : porozite (%), dk : Kısmi yoğunluk (%), dt : Teorik yoğunluk (g/cm³) mk : Kuru ağırlık (g), ms : Sudaki ağırlık (g), ma : Askıdaki ağırlık (g)

Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümleri için Future Tech FM300 marka sertlik cihazında sırası ile 200 gram yük 20 san. ve 300 gram yük 10 saniye süre ile 10³ ar adet ölçüm alınarak Eşitlik 4 ve 5' e göre gerçekleştirildi. Kırılmalık indeksi değerleri ise HV/K_{ic} oranından hesaplanmıştır (Li ve diğerleri, 2017: 6).

$$HV = 0.0018544(P/d^2) \quad \text{E.4}$$

$$K_{ic} = 0.203(c/a)^{-1.5}(HV)(a)^{0.5} \quad \text{E.5}$$

HV : Sertlik değeri (MPa), P : Uygulanan kuvvet (N), d : Ortalama iz çapı (mm²), K_{ic} : Kırılma tokluğu (MPam^{1/2}), c =Oluşan çatlağın, sertlik izinin merkezine uzaklığı (m), a : Sertlik ölçümünde oluşan izin yarısı (m)

Basma deneyleri Devotrans Universal test cihazında (5 kN) 2 mm/dak.³ lık hızda olmak üzere, yanal ve dikey olarak gerçekleştirilmiştir. Yanal (Sharafeddin ve diğerleri, 2019: 22) ve dikey basma mukavemeti değerlerinin belirlenmesinde sırasıyla Eşitlik 6 ve 7 kullanılmıştır.

$$Bd = \frac{F}{A_0} \quad \text{E.6}$$

$$By = \frac{2F}{\pi Dh} \quad \text{E.7}$$

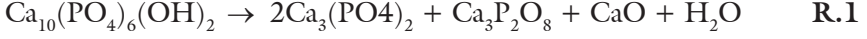
Bd: Dikey basma mukavemeti (MPa), *By*: Yatay basma mukavemeti (MPa), *F*: Kırılma kuvveti (N), *A₀*: Kesit alanı (mm²), *D*: Numune çapı (mm), *h*: Numune yüksekliği (mm)

Hazırlanan karışımlar ve saf koyun HA' lerin sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak içerdiği fazların türü ve oranları, 20-50° lik 2θ aralığında olmak üzere Philips X'Pert marka XRD cihazı ile belirlendi. Sinterlenen numunelerin yüzey morfolojileri ve tane boyutu değerleri Zeiss M10 marka taramalı elektron mikroskobunda x10000' lik büyütme oranında belirlendi.

3. Sonuçlar ve Tartışma

Tablo 3 hazırlanan kompozitler ve takviyesiz KHA' e ait mekanik özellikleri ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Saf KHA için artan sinterleme sıcaklıkları ile yoğunluk (2.16±0.03 g/cm³ ten 2.98±0.02 g/cm³ e), kısmi yoğunluk (68.58±0.74' ten 94.48±0.64' e), sertlik (0.93±0.15' ten 3.90±0.27' e) ve kırılma indeksi (1.70±0.27 μ^{-1/2} den 7.10±0.52 μ^{-1/2} e) arttığı ancak en yüksek dikey (82.48±5.50 MPa) ve yatay (8.23±0.28 MPa) basma mukavemeti ile kırılma tokluğu (0.70±0.11 MPam^{1/2}) değerlerinin 1200°C' de elde edildiği belirlendi. Belirtilen bu durumların meydana gelmesinin iki nedeni vardır. **Şekil 1'** de görüldüğü üzere; saf KHA' nın 1250 ve 1300°C' lik sıcaklıklarda sinterlenmesi neticesinde ortalama tane boyutu değerlerinin 1200°C' deki ortalama tane boyutu değerine oranla bir hayli artış göstermesidir. HA seramiklerde yoğunlaşabilme davranışı 1200°C' de, 1100 ve 1150°C' ye göre daha yüksektir; ancak, 1200°C' nin üzerinde gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde her ne kadar yoğunlaşabilme davranışı artış gösterse de, tanelerde büyümeye ve mekanik özelliklerde azalmaya neden olmaktadır (Mazaheri ve diğerleri, 2009: 471). Hall-Petch eşitliği (Juang ve Hon, 1996: 17), $\sigma_f = \sigma_o + kd^{-1/2}$ (σ_f : *Kopma mukavemeti*, *k* ve σ_o : *Malzeme sabiti*, *d*: *Ortalama tane boyutu*), ve artan tane boyutu ile birlikte **Şekil 2'** de görüleceği üzere, HA seramiklerin beta trialsiyum fosfat (β-TCP) fazlarına ilaveten alfa

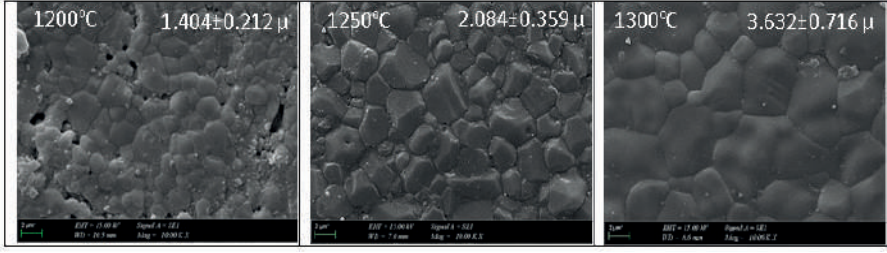
trikalsiyum fosfat (α -TCP) ve kalsiyum oksit (CaO) fazlarını içerecek şekilde ve **Reaksiyon 1**'de görüldüğü üzere dekompoze olması (Zhang ve diğerleri, 2007, 101) mukavemet artan tane boyutu nedeni ile belirli bir değerin üzerine çıktığında azalmaktadır.



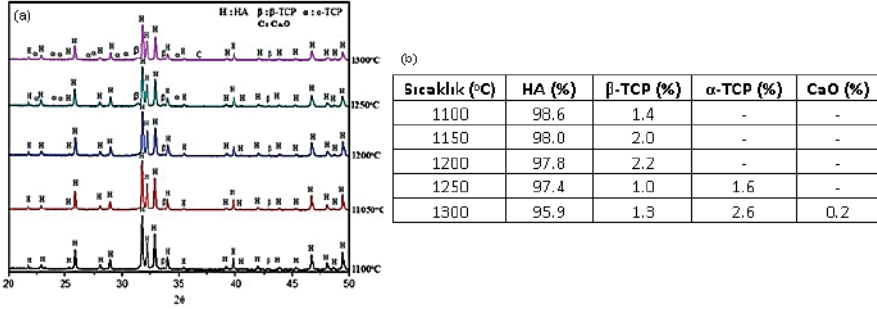
HA seramiklerde yoğunlaşabilme davranışı ile tane boyutundaki artış artan sinterleme sıcaklığı ile artmaktadır (Chang ve diğerleri, 2012: 9), ancak; yoğunlaşabilme davranışı artan sıcaklığa ek olarak dekompoze olma oranının artması porozitenin de artmasına neden olmaktadır (Bose ve diğerleri, 2013: 33). Bu durum bu çalışmada matris malzemesi olarak kullanılan KHA' de de gözlemlenmemiştir. Bunun sebebi; sinterleme sıcaklığı 1300°C' ye artırıldığında KHA' deki dekompoze olma oranının %4.1' de kalmasıdır. Bu sebeple, porozite miktarı artan sinterleme sıcaklığı ile %30.66±1.76' den %2.17±0.81' e kadar düşmüştür. KHA' in 1200°C' de sinterlenmesinde porozite oranı %11.86±1.29 olup, bu sıcaklıkta en iyi mekanik özelliklerin elde edilmesi ana faz olan HA' e ilaveten %2.2 oranında olmak üzere β -TCP fazını ihtiva etmesidir. HA seramiklerin 1300°C civarındaki karasız yapısı OH- iyonlarının salınım hızını artırmakta ve buharlaşmaları esnasında tane içlerine yayılmış gaz boşluklarının oluşmasına sebep olmaktadır (Przekora ve diğerleri, 2023: 24). Bu sebeple özellikle bu sıcaklıkta yüksek oranda dekompoziasyonun görüldüğü HA seramiklerde tane büyümesi ile birlikte mekanik özelliklerde azalmaya neden olur (Taş ve diğerleri, 1997: 8). Benzer davranış sığır (Kusrini ve Sontang, 2012: 81) ve hindi (Pazarlıoğlu ve diğerleri, 2014: 24) gibi biyolojik kaynaklardan üretilmiş HA' lerde de gözlemlenmiştir. Ancak; HA+ β -TCP fazının bir arada bulunması gerek biyolojik gerekse mekanik özellikler bakımından pozitif etkiye neden olur (Jackson ve diğerleri, 2004, 254-256). Bunun temel nedeni, β -TCP' ın HA'e oranla vücutta daha yüksek oranda emilme oranının yaklaşık olarak 10 kat daha fazla olması (Zhao ve diğerleri, 2014: 40) ve kırılma tokluğunun HA' e oranla daha yüksek oranda olmasıdır (Laasri ve diğerleri, 2012: 340). Ancak; HA+ β -TCP birlikteliğinde β -TCP oranının %5' in üzerine çıkması, HA' nın belli bir kısmının α -TCP ve CaO fazlarına dönüşmesine neden olmakta ve bu dönüşüm neticesinde oluşan α -TCP ve CaO fazlarının mekanik özelliklerinin gerek HA gerekse β -TCP' a oranla daha düşük olması ve HA esaslı biyokompozitlerin vücut içi kararlılıklarında azalmaya neden olması söz konusudur (Janačković ve diğerleri, 2010: 36).

Tablo 3 KHA ve KHA-ZrO₂ kompozitlerinin özelliklerinin ZrO₂ oranlarına ve sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak değişimi

Sıcaklık (°C)	Özellik	KHA	KHA-1Z	KHA-2.5Z	KHA-5Z	KHA-10Z
1100	Yoğunluk (g/cm ³)	2.16±0.03	2.24±0.02	2.34±0.01	2.29±0.02	2.26±0.01
1150		2.37±0.00	2.44±0.03	2.47±0.02	2.43±0.02	2.42±0.01
1200		2.68±0.01	2.77±0.03	2.74±0.01	2.68±0.02	2.64±0.03
1250		2.79±0.03	2.91±0.03	2.88±0.01	2.85±0.03	2.85±0.00
1300		2.98±0.02	2.97±0.01	2.94±0.03	2.92±0.02	2.84±0.03
1100	Porozite (%)	30.66±1.76	27.80±0.86	27.20±0.51	28.81±0.49	29.15±0.67
1150		23.83±0.11	21.35±1.10	21.10±0.88	23.92±0.89	25.94±0.11
1200		11.86±1.29	7.49±0.90	10.30±0.75	13.83±0.72	18.19±1.17
1250		6.85±1.04	3.22±0.25	5.21±0.93	7.92±0.41	9.89±0.36
1300		2.17±0.81	2.17±0.57	4.41±0.71	5.37±0.49	10.48±1.22
1100	Kısmi yoğunluk (%)	68.58±0.74	70.87±0.84	71.88±0.78	70.67±0.65	69.89±0.62
1150		75.15±0.55	77.01±0.85	77.57±0.68	75.15±0.71	73.17±0.62
1200		84.99±0.35	87.54±0.68	85.84±0.48	83.03±0.25	79.83±0.66
1250		88.63±1.08	91.76±0.96	89.50±0.58	88.25±0.48	86.91±0.43
1300		94.48±0.64	93.68±0.56	91.67±1.07	91.05±0.71	85.82±1.05
1100	Sertlik (GPa)	0.93±0.15	0.88±0.12	1.02±0.07	0.99±0.05	0.94±0.13
1150		1.09±0.14	1.40±0.28	1.64±0.08	1.08±0.04	1.03±0.11
1200		2.83±0.38	2.60±0.28	2.96±0.32	2.07±0.30	1.84±0.34
1250		3.24±0.30	3.78±0.19	3.85±0.15	2.85±0.33	2.46±0.31
1300		3.90±0.27	3.84±0.20	4.01±0.22	3.52±0.27	3.08±0.26
1100	Kırılma tokluğu (MPam ^{1/2})	0.54±0.09	0.64±0.00	0.70±0.03	0.54±0.02	0.53±0.03
1150		0.60±0.15	0.66±0.12	0.72±0.08	0.68±0.11	0.60±0.01
1200		0.70±0.11	0.92±0.15	1.04±0.12	0.91±0.17	0.84±0.04
1250		0.66±0.10	0.74±0.19	1.25±0.08	1.03±0.13	0.98±0.22
1300		0.55±0.09	0.67±0.20	0.75±0.15	0.56±0.16	0.54±0.18
1100	Kırılmalık indeksi (μ ^{-1/2})	1.70±0.27	1.37±0.19	1.45±0.11	1.58±0.10	1.71±0.25
1150		1.80±0.24	2.12±0.43	2.28±0.11	1.82±0.07	1.76±0.18
1200		4.26±0.58	2.82±0.30	2.84±0.43	2.27±0.33	2.18±0.40
1250		4.57±0.42	5.10±0.26	3.06±0.12	2.76±0.32	2.49±0.31
1300		7.10±0.52	5.69±0.30	5.33±0.30	5.63±0.49	6.24±0.47
1100	Dikey basma muk. (MPa)	35.14±2.51	38.00±4.24	53.50±3.53	46.00±2.82	39.00±3.61
1150		61.08±3.51	67.50±2.12	79.00±1.41	75.50±5.65	72.00±4.94
1200		82.48±5.50	87.90±4.67	105.5±3.53	97.50±2.12	88.00±3.55
1250		73.55±4.04	98.50±4.94	122.0±2.12	113.5±3.53	103.5±5.31
1300		64.27±0.55	108.0±5.65	118.0±2.82	90.00±5.65	78.50±3.43
1100	Yatay basma muk. (MPa)	3.02±0.48	3.06±0.31	5.34±0.24	3.60±0.42	3.33±0.11
1150		4.02±0.38	3.94±0.35	7.09±0.25	4.94±0.29	4.69±0.26
1200		8.23±0.28	5.58±0.37	9.30±0.30	8.80±0.39	8.57±0.41
1250		5.59±0.65	7.69±0.40	11.21±0.42	9.19±0.69	9.08±0.38
1300		5.36±0.46	7.90±0.34	10.50±0.56	6.42±0.43	5.53±0.24



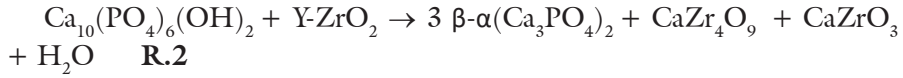
Şekil 1 1200, 1250, ve 1300°C'lik sıcaklıklarda sinterlenen Safkoyun HA'ya ait SEM mikroyapı görüntüleri



Şekil 2 Safkoyun HA'nın sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak içerdiği fazlar ve fazların oranını gösteren (a) XRD, (b) Rietveld analizi verileri

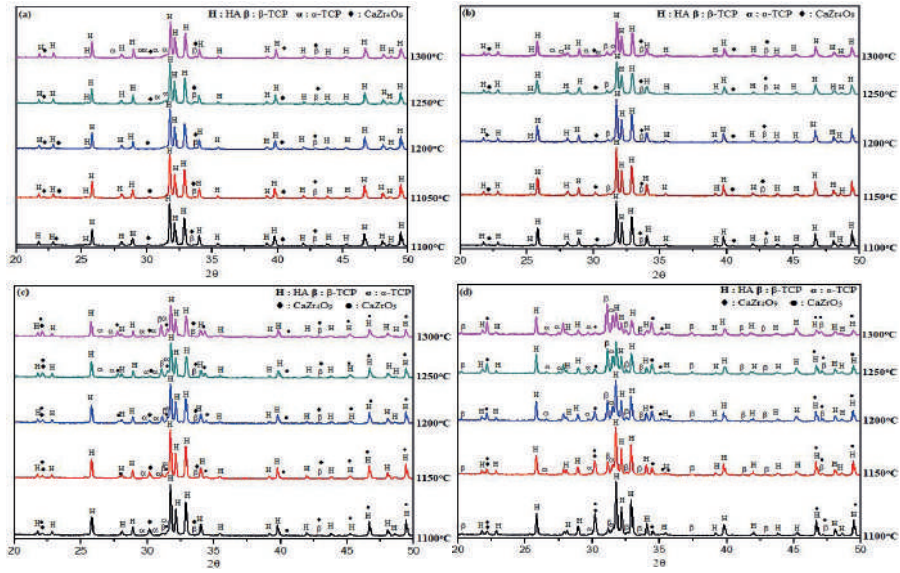
Bu çalışmada β -TCP oranının %5' in altında altında olması nedeniyle saf KHA' in kısmi yoğunluğu artan sıcaklıkla 68.58 ± 0.74 ' den 94.48 ± 0.64 ' e kadar artış göstermiştir. Ancak; koyun HA-ZrO₂ kompozitlerinde artan ZrO₂ oranı ile 1250°C' de sinterlenmiş KHA-10Z kompoziti için 86.91 ± 0.43 ' e kadar gerilemiştir. Bu kompozitin 1300°C' de sinterlenmesi kısmi yoğunluk değerinin 85.82 ± 1.05 ' e, porozite oranının ise 9.89 ± 0.36 ' dan 10.48 ± 1.22 ' ye artmasına neden olmuştur. Bunun nedeni; Şekil 3 (d)' de ve Tablo 4' de görüleceği üzere, ana faz olan HA' in toplamda %48.1' lik kısmının β -TCP ve α -TCP fazlarına dekompoze olmasıdır. Sentetik (Castkova ve diğerleri, 2016: 36) ve/veya biyolojik kaynaklardan (Miecznik ve diğerleri, 2016: 42) üretilmiş HA' lere ağırlıkça %10 oranında ZrO₂ ilave edilerek oluşturulan kompozitlerde de benzer davranışın meydana geldiği belirtilmiştir. Tablo 4' de görüleceği üzere artan ZrO₂ oranı KHA bünyesinde bulunan ve ana faz olan HA' in dekompoze olma oranında artışa neden olmuştur. Ancak; saf KHA' da tespit edilen CaO fazı KHA-ZrO₂ kompozitlerinde meydana gelmediği belirlendi. Bunun nedeni; Reaksiyon 2' de görüleceği üzere, HA' deki Ca⁺² iyonunun ZrO₂ ile

CaZr₄O₉ ve/veya CaZrO₃ fazlarını meydana getirmesidir (Lazar ve diğerleri, 2008: 591-593).



1300°C' de sinterleme HA oranının KHA-1Z' de %5' nin, KHA-2.5Z' de %5.3, KHA-5Z' de %26.8' nin, KHA-10Z' de %48.1' nin β-TCP ve/veya α-TCP fazlarına dekompoze olmasına neden olmuştur. KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitlerinde dekompoze olma oranlarının diğer sıcaklıklarda da KHA-1Z ve KHA-2.5Z kompozitlerinden daha yüksek oranda olduğu görülmektedir. Bunun nedeni CaZrO₃ fazının oluşumudur. CaZrO₃ fazının oluşumunun HA-ZrO₂ kompozitlerinde dekompoze oranını artırdığı Paluszkiwicz ve diğerleri tarafından onaylanmıştır (Paluszkiwicz ve diğerleri, 2004: 704). KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitlerine ait yoğunlaşılabilir oranı bu sebeple KHA-1Z ve KHA-2.5Z kompozitlerine oranla daha düşüktür. Çünkü, HA' nın kendisinden daha düşük yoğunluk değerlerine sahip olan β-TCP (3.07 g/cm³) ve/veya α-TCP (2.86 g/cm³) (Hong ve diğerleri, 2002: 23) fazlarına dekompoze olma oranları, KHA-1Z ve KHA-2.5Z kompozitlerine oranla KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitlerinde daha fazladır. Bu sebeple KHA-1Z için 2.24±0.02 g/cm³ ten 2.97±0.01 g/cm³ e, KHA-2.5Z için ise 2.34±0.01 g/cm³ den 2.94±0.03 g/cm³ e çıktığı belirlendi. Kısmi yoğunluk değerleri göz önüne alındığında benzer davranış görüldü. KHA-ZrO₂ kompozitleri içerisinde en yüksek kırılma tokluğu değerinin 1.25±0.08 MPa m^{1/2} ile 1250°C' de sinterlenmiş olan KHA-2.5Z kompozitine ait olduğu ve bu değer in saf KHA' dan (0.70±0.11 MPam^{1/2}) yaklaşık %78 oranında daha fazla olduğu belirlendi. KHA-ZrO₂ kompozitlerinde en yüksek sertlik (4.01±0.22), dikey (122.0±2.12 MPa) ve yatay (11.21±0.42 MPa) basma mukavemeti değerlerinde KHA-2.5Z kompozitine ait olduğu belirlendi. Bu durum üç temel nedenin olabileceği kanaatine varıldı. Bunlardan birincisi; **Tablo 4'** te görüleceği üzere, KHA-2.5Z kompozitinde CaZr₄O₉ fazının oluşmasıdır. Benzer fazın KHA-1Z kompozitinde de oluşmasına rağmen KHA-2.5Z kompozitinde daha iyi mekanik özelliklerin elde edilmesinin nedeni; ağırlıca %1 oranında ZrO₂ ilavesinin HA matrisinde meydana gelen tane büyümesini baskılayamamasıdır (Ferreira ve diğerleri, 2022: 48). İkincisi; **Şekil 4'** te görüleceği üzere, KHA-2.5Z kompozite ait ortalama tane boyutu değerlerinin diğer KHA-Z kompozitlerine oranla daha düşük olmasıdır. Üçüncüsü ise; KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitlerinde varlığı tespit edilen CaZrO₃ fazının HA ve ZrO₂ malzemelerinin sinterlenmesi esnasında tane sınırları boyunca ayrışmaya (Dhaliwal ve diğerleri, 2022: 59), heterojen dağılımlı tane oluşumlarına (Silva, A.P. ve diğerleri, 2019:

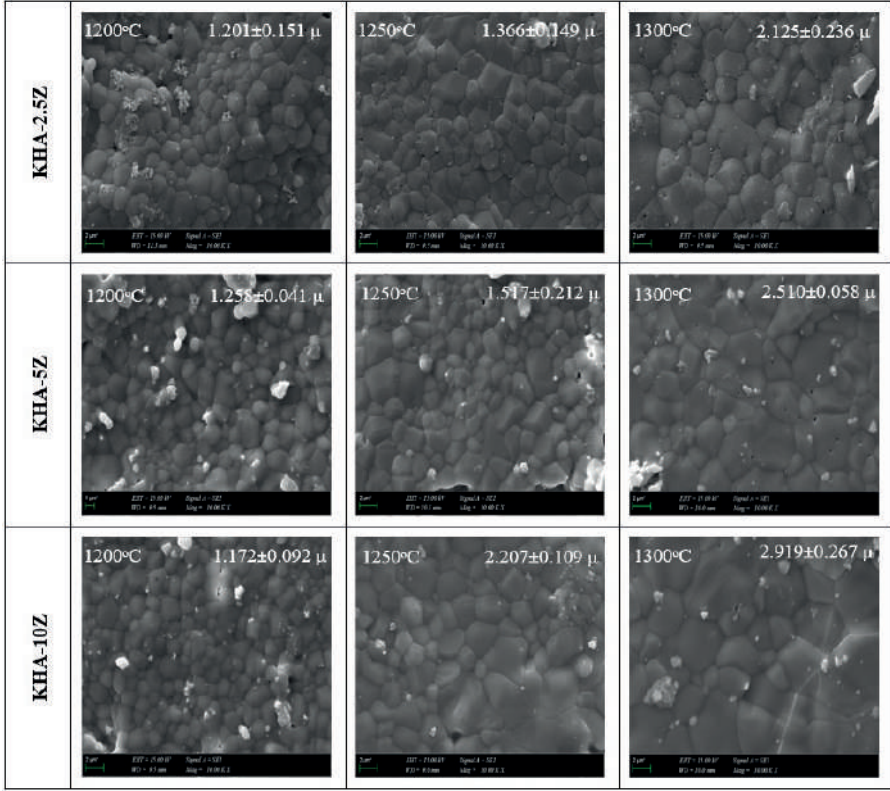
45) ve mikroçatlak (Silva, V.V. ve diğerleri, 2001: 61) oluşumuna neden olmasındır. Belirtilen bu durumlar **Şekil 4'** te görüleceği üzere, KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitleri içinde gözlemlenmiştir. HA-ZrO₂ tane sınırlarında ayrışmalar ve mikroçatlak oluşumları toplam kesit alanında azalmaya neden olduklarından dolayı basma testleri esnasında oluşan kuvvetlerin etkisi ile kırılmayı kolaylaştırdıklarından dolayı (KHA-5Z ve KHA-10Z kompozitlerinde dikey ve yatay basma mukavemeti değerleri KHA-1Z ve KHA-2.5Z kompozitlerine oranla daha düşüktür. Mikroçatlakların oluşum nedenlerinden bir diğeri de ana faz olan HA ile kıyaslandığında dekompozisasyon nedeni ile oluşan β - ve α -TCP fazlarının termal genişleme katsayılarının uyumsuzluğudur (Miao ve diğerleri, 2004: 30). Ancak bu kadar olumsuzluklara rağmen, tüm KHA-Z kompozitlerinde saf KHA ile kıyaslandığında daha yüksek oranda dikey ve yatay basma mukavemeti değerlerinin elde edildiği belirlendi. Bunun iki nedeni vardır. Bunlardan birincisi; KHA-Z kompozitlerinde oluşan CaZr₄O₉ (5.16 g/cm³, Marxreiter ve diğerleri, 1990: 25) ve CaZrO₃ (4.78 g/cm³) (Elbelghitti ve diğerleri, 1995: 51) fazlarının ana faz olan HA ve dekompozisasyon sonucu oluşan β - ve α -TCP fazlarına oranla daha yüksek teorik yoğunluk değerlerine sahip olmasıdır. İkincisi ise; belirtilen gerek takviye malzemesi olarak kullanılan ZrO₂ gerekse CaZr₄O₉ (180 GPa) (Khor ve diğerleri, 2004: 182) ve CaZrO₃ (164 GPa) (Hou, 2008: 403) fazlarının elastite modülü değerlerinin β - (162 GPa) (Chicot ve diğerleri, 2013: 3) ve α - (80 GPa) (Ayed ve diğerleri, 2013: 141) TCP' den daha yüksek oranda olmasıdır. Kırılma tokluğu değeri incelendiğinde gerek KHA, gerekse KHA-ZrO₂ kompozitlerinde artan sinterleme sıcaklığı ile artış gösterdiği belirlendi. Saf KHA için $1.70 \pm 0.27 \mu^{-1/2}$ den $7.10 \pm 0.52 \mu^{-1/2}$ ye artış göstermiş olup, saf KHA için en iyi yatay ve dikey basma mukavemeti ile kırılma tokluğu değerlerinin elde edildiği 1200°C' de $4.26 \pm 0.58 \mu^{-1/2}$ olduğu belirlendi. KHA-2.5Z için ise $3.06 \pm 0.12 \mu^{-1/2}$ olarak belirlendi.



Şekil 3 (a) KHA-1Z, (b) KHA-2.5Z, (c) KHA-5Z ve (d) KHA-10Z kompozitlerine ait XRD analizleri

Tablo 4 KHA-ZrO₂ kompozitlerinde oluşan fazlar ve Rietveld analizi ile belirlenmiş oranları

Kompozit	Sıcaklık (°C)	Kimyasal Bileşim (%)				
		HA	β-TCP	α-TCP	CaZr ₄ O ₉	CaZrO ₃
KHA-1Z	1100	98.0	1.0	-	1.0	-
	1150	97.6	1.5	-	0.9	-
	1200	96.9	2.4	-	0.7	-
	1250	95.9	2.6	1.0	0.5	-
	1300	94.8	2.1	2.9	0.2	-
KHA-2.5Z	1100	98.6	0.8	-	0.6	-
	1150	96.8	1.6	-	1.6	-
	1200	95.5	2.6	-	1.9	-
	1250	94.2	3.6	-	2.2	-
	1300	92.4	2.8	2.5	2.3	-
KHA-5Z	1100	95.0	0.7	0.7	2.2	1.4
	1150	94.0	1.2	0.8	2.1	1.9
	1200	82.5	12.9	1.0	1.2	2.4
	1250	79.4	17.1	1.5	0.5	3.0
	1300	68.8	24.4	2.4	-	4.4
KHA-10Z	1100	84.8	6.4	2.2	4.1	2.5
	1150	78.5	13.0	2.5	1.5	4.5
	1200	63.3	27.8	2.6	-	6.3
	1250	54.0	33.9	3.8	-	8.3
	1300	41.9	43.4	4.7	-	10



Şekil 4 1200-1300°C sıcaklık aralıklarında sinterlenen KHA-ZrO₂ kompozitlerine ait SEM mikroyapı görüntüleri

4. Sonuçlar

Bu çalışma neticesinde aşağıda belirtilen sonuçlara ulaşılmıştır.

- o KHA' in artan sıcaklıkla yoğunlaşabilme davranışı ve sertliği artmakta iken, en iyi dikey ve yatay basma mukavemeti ile kırılma tokluğu değerleri 1200°C' de elde edilmiştir.

- o KHA' in 1300°C' de sinterlenmesi neticesinde toplam dekompoze olma oranı %4.1' e çıkmıştır.

- o Artan sinterleme sıcaklığı ve ZrO₂ oranına bağlı olarak KHA-ZrO₂ kompozitlerinin dekompoze olma oranı %48.1' e çıkmıştır.

- o KHA' ya ağırlıkça %2.5 oranında ZrO₂ ilavesi ile KHA' nın mekanik özelliklerinde büyük oranlarda artışlar sağlanabilmiştir.

- o KHA-2.5ZrO₂ kompozitinin gerek diğer KHA-ZrO₂ kompozitlerinden gerekse saf KHA' dan daha iyi özellikleri olmasına rağmen, insan vücudunda yüke dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılması önerilmemektedir.

Kaynakça

- Akyurt, N., Yetmez, M., Karacayli, U., Gunduz, O., Agathopoulos, S., Gökçe, H., Öveçoğlu, M.L., Oktar, F.N. A New Natural Biomaterial: Sheep Dentine Derived Hydroxyapatite, *Key Engineering Materials*, 493-494, 281-286.
- Al-Sanabani, J.S., Madfa, A.A. Al-Sanabani, F.A. (2013). Application of calcium phosphate materials in dentistry, *International Journal of Biomaterials*, Article ID 876132.
- Ayed, F.B., Bouslama, N., Yvon Chevalier, Y., Bouaziz, J. (2013). Influence of the sintering temperature on Young's modulus and the shear modulus of tricalcium phosphate-fluorapatite composites evaluated by ultrasound techniques, *Materials Chemistry and Physics*, 141, 289-297.
- Baladi, M. Amiri, M., Mohammadi, P., Mahdi, K.S., Golshani, Z., Razavi, R., Salavati-Niasari, M. (2023). Green sol-gel synthesis of hydroxyapatite nanoparticles using lemon extract as capping agent and investigation of its anticancer activity against human cancer cell lines (T98, and SHSY5), *Arabian Journal of Chemistry*, 16, 104646-104658.
- Bose, S., Dasgupta, S. Tarafder, S., Bandyopadhyay, A. 2013). Effect of grain size on mechanical, surface and biological properties of microwave sintered hydroxyapatite, *Materials Science and Engineering C* 33, 2846-2854.
- Cao, J.M., Feng, J., Deng, S.G., Chang, X., Wang, J., Liu, J.S., Lu, P., Lu, H.X., Zheng, M.B., Zhang, F., Tao, J. (2005). Microwave-assisted solid-state synthesis of hydroxyapatite nanorods at room temperature, *Journal of Materials Science*, 40, 6311-6313.
- Castkova, K., Hadraba, H., Matousek, A., Roupcova, P., Chlup, Z., Novotna, L., Cihlar, J. (2016). Synthesis of Ca,Y-zirconia/hydroxyapatite nanoparticles and composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 2903-2912.
- Chandu, B., Sekhar Boyapati, P.C., Srinivas, K. (2023). Green synthesis of graphene-hydroxyapatite nanocomposites with improved mechanical properties for bone implant materials, *Materials Chemistry and Physics*, 296, 127331-127339.
- Chang, J., Lin, K., Chen, L. (2012). Fabrication of dense hydroxyapatite nanobioceramics with enhanced mechanical properties via two-step sintering process, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 9(3), 479-485.
- Chicot, D., Tricoteaux, A., Lesage, J., Leriche, A., Descamps, M., Rguiti-Constantin, E. (2013). Mechanical properties of porosity-free beta tricalcium phosphate (β -TCP) ceramic by sharp and spherical indentations, *New Journal of Glass and Ceramics*, 3, 16-28.

- Dasharath, S.M., Mansoor, P. (2021). Synthesis and characterization of wollastonite (CaSiO_3)/titanium oxide (TiO_2) and hydroxyapatite (HA) ceramic composites for biomedical applications fabricated by spark plasma sintering technology, *Materials Today: Proceedings*, 45, 332-337.
- Dhaliwal, A.S., Kumar, A., Kumar, P. (2022). Phase transformation behavior of Ca-doped zirconia sintered at different temperatures, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 59, 370-382.
- Demirkol, N., Meydanoglu, O., Gokce, H., Oktar, F.N., Kayali, E.S. (20212). Comparison of mechanical properties of sheep hydroxyapatite (SHA) and commercial synthetic hydroxyapatite (CSHA)-MgO composites, *Key Engineering Materials*, 493-494, 588-593.
- Demirkol, N., Oktar, F.N., Kayali, E.S. (2012). Mechanical and microstructural properties of sheep hydroxyapatite (SHA)-niobium oxide composites, *Acta Physica Polonica A*, 121(1), 274-276
- Demirkol, N., Turan, M. (2019). Production and characterization of ternary sheep hydroxyapatite (SHA)-wollastonite (W)-commercial inert glass (CIG) biocomposite, *Research on Engineering Structures and Materials*, 5(2), 167-174.
- Ekren, N. (2017). Reinforcement of sheep-bone derived hydroxyapatite with bioactive glass, *Journal of Ceramic Processing Research*, 18(1), 64-68.
- Elbelghitti A.A., Elmarzouki A., Boukhari A., Holt, E.M. (1995): σ -dibarium pyrophosphate, *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 51, 1478-1481
- Evis, Z., Usta, M., Kutbay, I. (2009). Improvement in sinterability and phase stability of hydroxyapatite and partially stabilized zirconia composites, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 621-628.
- Ferreira, C.R.D., Santiago, A.A.G., Vasconcelos, R.C.D., Paiva, F.F., Pirih, F.Q., Araújo, A. A., Motta, F.V., Bomio, M.R.D. (2022). Study of microstructural, mechanical, and biomedical properties of zirconia/hydroxyapatite ceramic composites, *Ceramics International*, 48, 12376-12386.
- Harabi, A., Mezahi, E.Z., Oudadesse, H., Gal, Y.L. Effect of ZrO_2 , TiO_2 , and Al_2O_3 additions on process and kinetics of bone like apatite formation on sintered natural hydroxyapatite surfaces, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 9(3), 529-540.
- Hong, K.S., Ryu, H.S., Youn, H.J., Chang, B.S., Lee, C.K., Chung, S.S. (2002). An improvement in sintering property of β -tricalcium phosphate by addition of calcium pyrophosphate, *Biomaterials*, 23, 909-914.
- Hou, Z.F. (2008). Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic CaZrO_3 , *Physica B*, 403, 2624-2628.
- Jackson, L.E., Barralet, J.E., Wright, A.J. (2004). Rietveld analysis in sintering studies of Ca-deficient hydroxyapatite, *Key Engineering Materials*, 254-256, 297-300.

- Janačkovic, D., Veljović, D., Zalite, I., Palcevskis, E., Smiciklas, I., Petrovic, R. (2010). Microwave sintering of fine grained HAP and HAP/TCP bio-ceramics, *Ceramics International*, 36, 595-560.
- Juang, H.Y., Hon, M.H. (1996). Effect of calcination on sintering of hydroxyapatite, *Biomaterials*, 17, 2059-2064.
- Khor, K.A., Li, H., Kumar, Cheang, R.P. (2004). Characterization of hydroxyapatite/nano-zirconia composite coatings deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) spray process, *Surface and Coatings Technology*, 182, 227-236.
- Kusrini, E., Sontang M. (2012). Characterization of x-ray diffraction and electron spin resonance: Effects of sintering time and temperature on bovine hydroxyapatite, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 118-125.
- Laasri, S., Taha, M., Hlil, E.K., Laghzizil, A., Hajjaji, A. (2012). Manufacturing and mechanical properties of calcium phosphate biomaterials, *Comptes Rendus Mecanique*, 340, 715-720.
- Lazar, D. R. R., Cunha, S.M., Ussui, V., Fancio, E., de Lima, N.B., Bressiani, A.H.A. (2008). Influence of synthesis route on phase formation and sinterability of hydroxyapatite-zirconia composites, *Materials Science Forum*, 591-593, 722-727.
- Lohwongwatana, B., Khamkongkao, A., Boonchuduang, T., Klysubun, W., Amonpattaratkit, P., Chunate, H., Tuchinda, N., Pimsawat, A., Daengsakul, S., Suksangrat, P., Sailuam, W., Vongpramate, D., Bootchanont, A. (2021). Sintering behavior and mechanical properties of hydroxyapatite ceramics prepared from Nile Tilapia (*Oreochromis niloticus*) bone and commercial powder for biomedical applications, *Ceramics International*, 47, 34575-34584.
- Lee, T.C., Mohd Pu'ad, N.A.S., Abdul Haq, R.H., Mohd Noh, H., Abdullah, H.Z., Idris, M.I. Synthesis method of hydroxyapatite: A review, *Materials Today: Proceedings*, 29, 233-239.
- Li, Y.C., S.K., Li, L., Qin, L., Wang, X.L., Lai, Y.X. (2015). Bone defect animal models for testing efficacy of bone substitute biomaterials, *Journal of Orthopaedic Translation*, 3, 95-104
- Li, S., Wang, H., Cui, B., Li, J., Lin, Y., Liu, D., Li, M. (2017). Mechanical properties and biocompatibility of polymer infiltrated sodium aluminum silicate restorative composites, *Journal of Advanced Ceramics*, 6(1), 73-79.
- Lin, K., Chang, J., Cheng, R., Ruan, M. Hydrothermal microemulsion synthesis of stoichiometric single crystal hydroxyapatite nanorods with mono-dispersion and narrow-size distribution, *Materials Letters*, 61, 1683-1687.
- Madfa, A.A., Al-Sanabani, E.A., Al-Qudami, N.H., Al-Sanabani, J.S., Amran, A.G. (2014). Use of zirconia in dentistry: An overview, *The Open Biomaterials Journal*, 5, 1-9.

- Marxreiter, H., Boysen, H., Frey, F., Schulz, H. (1990). The structure of the ϕ_1 phase CaZr_4O_9 in calcium stabilized zirconia, *Materials Research Bulletin*, 25, 435-442.
- Mazaheri, M., Haghighatzadeh, M., Zahedi, A.M., Sadrnezhaad, S.K. (2009). Effect of a novel sintering process on mechanical properties of hydroxyapatite ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 471, 180-184.
- Miao, X., Chen, Y., Guo, H., Khor, K.A. (2004). Spark plasma sintered hydroxyapatite-yttria stabilized zirconia composites, *Ceramics International*, 30, 1793-1796.
- Miecznik, J.B., Haberko, K., Sitarz, M., Bućko, M.M., Macherzyńska, B., Lach, R. (2016). Natural and synthetic hydroxyapatite/zirconia composites: A comparative study, *Ceramics International*, 42, 1126-11135.
- Murtaza, Q., Asghar Abidi, S.S. (2014). Synthesis and Characterization of Nano-hydroxyapatite Powder Using Wet Chemical Precipitation Reaction, *Journal of Materials Science and Technology*, 30(4), 307-310.
- Paluszkiwicz, C., Rapacz-Kmita, A., Śłośarczyk, A., Paszkiewicz, Z. (2004). Phase stability of hydroxyapatite-zirconia (HAp-ZrO₂) composites for bone replacement, *Journal of Molecular Structure*, 704, 333-340.
- Pazarlıoğlu, S.S., Atas Bakdemir, S., Gokce, H. (2023). Evaluation of the potential of barium zirconate on the sinterability and properties of bovine hydroxyapatite, *Ceramics Silikáty*, 67(1), 120-134.
- Pazarlıoğlu, S.S., Gokce, H., Ozyegin, S., Salman S. (2014). Effect of sintering on the microstructural and mechanical properties of meleagris gallopova hydroxyapatite, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 24, 1751-1769.
- Pon-On, W., Suntornsaratoon, P., Charoenphandhu, N., Thongbunchoo, J., Krishnamra, N., Tan, I.M. (2016). Hydroxyapatite from fish scale for potential use as bone scaffold or regenerative material, *Materials Science and Engineering C* 62, 183-189.
- Przekora, A., Trzaskowska, M., Vivcharenko V. (2023). The impact of hydroxyapatite sintering temperature on its microstructural, mechanical, and biological properties, *International Journal of Molecular Science*, 24, 5083. <https://doi.org/10.3390/ijms24065083>
- Pujianto, E., Laksono, P.W., Laksono, S. (2013). Sintering behavior and diametral tensile strength properties of hydroxyapatite-zirconia composites, *Materials Science Forum* 827, 87-90.
- Ramesh, S., Muralithran, G. (2000). The effects of sintering temperature on the properties of hydroxyapatite. *Ceramics International*, 26, 221-230.
- Rujijanagul, G., Kantana, W., Jarupoom, P., Pengpat, K., Eitssayeam, S., Tunkasiri, T. (2013). Properties of hydroxyapatite/zirconium oxide nanocomposites, *Ceramics International*, 39, 379-382.

- Sartoretto, S.C., Uzeda, M.J., Miguel, F.B., Nascimento, J.R., Ascoli, F., Calasans-Maia, M.D. (2016). Sheep as an experimental model for biomaterial implant evaluation, *Acta Ortopédica Brasileira*, 2016, 24(5), 262-266.
- Sharafeddin, F., Karimi, S., Jowkar, Z. (2019). Evaluation of the effect of micro-hydroxyapatite incorporation on the diametral tensile strength of glass ionomer cements, *Journal of Conservative Dentistry*, 22(3), 266-269.
- Silva, A.P., Vassal, M.E., Nunes-Pereira, J., Miguel, S.P., Correia, I.J. (2019). Microstructural, mechanical and biological properties of hydroxyapatite CaZrO₃ biocomposites, *Ceramics International*, 45, 8195-8203.
- Silva, V.V., Lameiras, E.S., Domingues, R.Z. (2001). Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications, *Composites Science and Technology*, 61, 301-310.
- Taş, A.C., Korkusuz, F., Timuçin, M., Akkaş, N. (1997). An investigation of the chemical synthesis and high-temperature sintering behaviour of calcium hydroxyapatite (HA) and tricalcium phosphate (TCP) bioceramics, *Journal of Materials Science: Materials In Medicine*, 8, 91-96.
- Yilmaz, B., Khoshsima, S., Tezcaner, A., Evis, Z. (2016). Structural, mechanical and biological properties of hydroxyapatite zirconia-lanthanum oxide composites, *Ceramics International*, 42, 15773-15779.
- Zhang, J., Tanaka, H., Ye, F., Jiang, D., Iwasa, M. (2007) Colloidal processing and sintering of hydroxyapatite. *Materials Chemistry and Physics*, 101, 69-76.
- Zhao, J., Zhao, J., Chen, J.H., Wang, X.H., Han, Z., Li, Y. (2014). Rietveld refinement of hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by solution combustion method, *Ceramics International*, 40, 3379-3388.

Water-Borne Polyurethane Based Composites and Their Applications in Functional Textile Coatings

Gülçin Baysal¹

Abstract

Polyurethanes have gained great attention owing to their biocompatibility, biodegradability, excellent mechanical strength, tailorable chemical, and physical forms in the industrial field in recent years. While the performance properties of the polyurethane material can be improved with the composite structure formed by reinforcing different types of nano particles (3D fillers, nanofibers, nanotubes, and plate-like filler) into polyurethanes, it can also pave the way for different application areas. Fillers can be used to modify the crystallinity, molecular arrangement, crosslinking, and functional chemical groups of the water-based polyurethane (WPU) based composite structure. Polymer nanocomposite coatings are a subject of study that requires the engineering of composite materials that combine the advantages of different components. In this study, researches and recent developments in the design and preparation of WPU-based composite coatings that can be used in the development of functional textiles and positive impact of WPU's composites on the future prospects of this field are presented. While this study enables researchers to gain awareness of the potential applications of functional textiles designed with WPU composite coatings, it can encourage researchers for new research in terms of diversifying the application forms with different materials.

1. INTRODUCTION

Polyurethanes (PUs), discovered by Otto Bayer in 1937, are one of the most widely used polymers on the global market¹⁻³. PU material is a functional material with its high mechanical flexibility, biodegradability, and

1 Eskişehir Technical University Rectorate İki Eylül Campus, Tepebaşı 26555, Eskişehir, Türkiye, g_baysal@eskisehir.edu.tr, ORCID NO: 0000-0001-6681-868X

physicochemical properties. Increasing environmental awareness in recent years has led to the search for green materials compared to traditional solvent-containing environmentally hazardous materials, and therefore water-based polyurethanes (WPU) have emerged as an alternative material to solvent-based polyurethanes⁴. WPU are an environmentally friendly material with a low volatile organic compound (VOC) content. The low VOC ratio and the possibility of using precursors from renewable sources have made WPU an attractive material from a sustainability perspective⁵. The properties of PU such as flexibility, elongation, high impact and abrasion resistance enable them to find applications in textile, leather, aerospace, furniture, fibers, elastomers, adhesives, sensors, electronic components, paints, coatings, biomedical and other industries⁶⁻¹¹. WPU are preferred in leather finishing, synthetic coating and textile lamination due to their non-toxic, VOC-free, soft, high-strength film-forming properties¹². As a functional material, with properties such as good corrosion resistance, high acid and alkali resistance, mechanical properties and wear resistance, PU is widely used in military, defense, construction, transportation, and other fields. However, in recent years, researchers have been investigating various ways to develop new PU coatings in line with the requirements of the new age. Especially with the development of nanotechnology, researchers are trying to use nano materials together with traditional PU coatings to increase the performance of PU coatings¹³.

PU are segmented polymers consisting of a hard segment (HS) containing isocyanate, which provides strength and durability to the material, and a soft segment (SS) containing polyol, providing flexibility¹⁴. By changing the material types and segmented structure ratios included in the PU structure, materials with different properties can be obtained. Water-solvent WPU are similar in performance to conventional solvent-based PU and have a wide range of applications (Fig. 1). such as coatings, textiles, biomedical applications, adhesives and foams¹⁵⁻¹⁷.

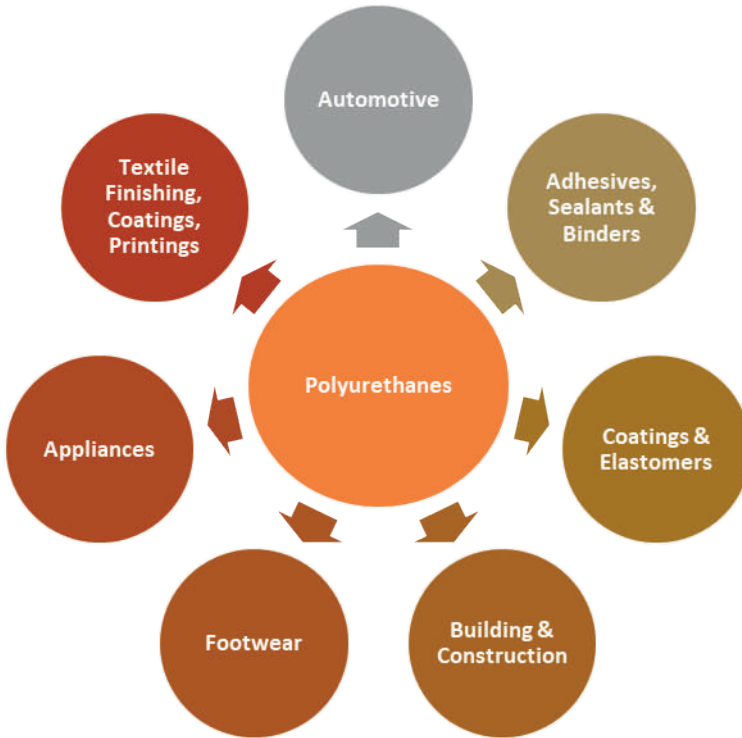


Figure 1: Potential application areas of polyurethane.

Although they find different usage areas, independent use of PUs may not provide sufficient mechanical and thermal properties in some cases¹⁸. On the other hand, in addition to good physical properties, properties such as high mechanical performance, UV resistance and flammability should be further improved in terms of resistance to harsh conditions¹⁹. WPU is a high performing polymer in coatings, composite materials, adhesives, foams, elastomers and etc. WPU coatings have chemical and heat resistance, mechanical and physical durability properties. In recent years an important research area to obtain functional WPU coatings is the experimental design and formulations of nanocomposite coatings containing nanocarbon particles (carbon nanotubes, graphene, graphene oxide (GO), graphene, etc.) and inorganic nanoparticles (metal, metal oxide nanoparticles, etc.)^{3,20}. Over the past decades, by adding these functional nano-reinforcement materials in small contents have been used to improve the corrosion resistance, mechanical and thermal properties of coatings by incorporating them into coating formulations²¹. The incorporation of functional fillers into polymer matrices is an effective method that increases the performance of PU composites²².

These systems, which are formed by dispersing nanoparticles into a polymer matrix, are used to improve the properties of the composite material such as optics, conductivity and abrasion resistance²³. WPU produced in this way owing to the incorporation of nanoparticles exhibit outstanding advantages such as good elasticity, weathering resistance, solvent/chemical resistance, pH and thermal stability, mechanical strength and biodegradability, along with surface properties that can be modified or improved³. Functional WPU polymer is a high performance polymer that can be used in fields such as composites, medicine and electronics²⁴. Recently, many articles have been published on WPU-based composites containing carbon nanotubes or graphene platelets to develop high-performance and electrically conductive WPU coatings²⁵. Recently, the current trend is to design new materials that offer antimicrobial protection by coating or making surfaces functional by reducing the adhesion of microorganisms to surfaces or biofilm formation of pathogens²⁶.

Applications of WPU nanocomposite coatings to various technical fields such as textile, biomedical and defense industries have been reported. Therefore, research has turned to more sophisticated WPU nanocomposite coatings that can be used in application areas where higher value-added products can be obtained instead of neat WPU-based materials²⁰. With research and technological developments, there is a great interest in the design and production of functional textiles today. It is among the expectations that textiles, which are protective substances between humans and the environment, protect users from harmful factors. These special needs require the modification of textiles and the expansion of their usage areas. There is a need for UV protective, waterproof-breathable, NIR shielding and antibacterial textiles especially for outdoor applications^{20,27}. This study mainly covers the major developments in the field of functional textile coatings prepared with WPU composite coatings, with special emphasis on the coating material and processes, application areas and related challenges for future advancement.

2. THE STRUCTURE OF POLYURETHANE AND COATING PROCESSES OF WATER-BORNE POLYURETHANE

The Structure of Polyurethane

There are various ways of using polyols and isocyanates, which are the essential components included in the structure, to obtain a water-based polyurethane with the desired properties. Generally, in the synthesis reaction, the first step is polyaddition polymerization resulting in a gradual growth

of polyol containing the stabilizing hydrophilic moiety ($\text{OH}/\text{NCO} < 1$) with the excess isocyanates. This polymerization process results in isocyanate-terminated prepolymers in the presence of a solvent (such as acetone or methyl ethyl ketone). This reaction is followed by the interaction of excess isocyanates with amines. In the last step, the chains of the prepolymers are extended by adding diamines and diols⁴.

PU are the only class of plastics obtained by extensive changes in one property such as thermosetting or thermoplastic, rigid or flexible, rigid, or open cellular type. The location and structure of -ol and isocyanate included in the PU structure is very important in determining the properties and final applications of the polymer. In the segmented PU structure, the hard segment is composed of isocyanate and chain extender, while the soft segment is composed of polyols. The reaction of the prepolymer with the chain extender increases the molecular weight, while the hard and soft segments used in different proportions form a block copolymer. Polyols allow PUs to have good tensile properties with high T_m , while isocyanates allow them to degrade without causing toxic problems. Diols or diamines are chain extenders used to form the M_w of the polymer and to increase the length of the hard segment¹⁸.

Coating Processes

In order to be effective on the physico-chemical properties of WPU products, it finds application as a coating material in different forms such as fibers, foams, and films. The coating process can be applied by methods such as spraying, dipping/wetting, powder coating, roller coating. The coating can provide smoothness, corrosion resistance, hydrophobicity, resistance to acidic or basic environments and thermal stability to the applied surface. Surfaces coated with WPU-based composite can be used in the fields of biomaterials, textiles, and defense technologies. In this context, high performance WPU coatings are an important research topic for the development of domestic automotive and other technical coating materials in recent years²⁷.

3. COMPOSITE COATINGS FOR FUNCTIONALIZATION OF TEXTILES

The design of the surfaces of textile materials as nano-structured and their application potential in the field of biomedicine have revealed that films produced from biopolymers and coatings containing nanoparticles are an important alternative in terms of improving the surface modification of textiles. Basic coating process of textiles with functional agents is given in Fig. 2.

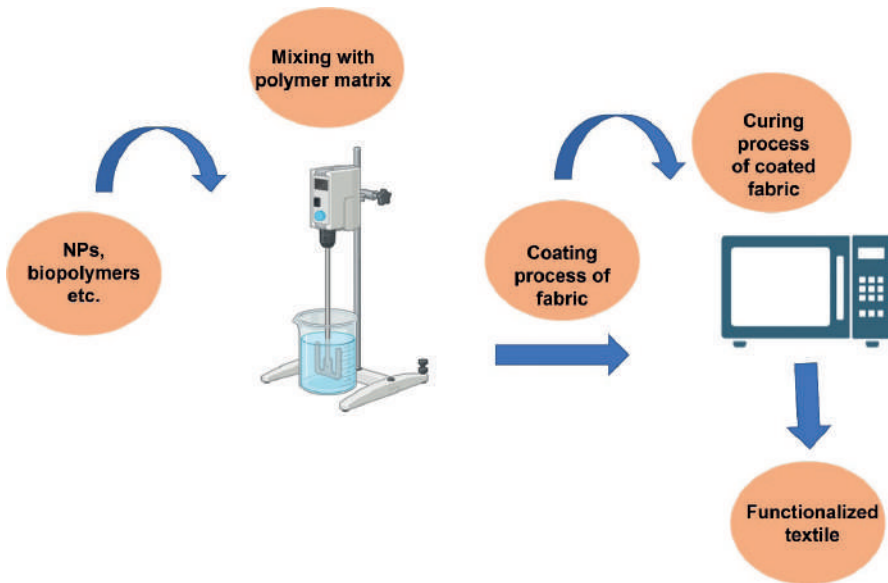


Figure 2: Basic coating process of textiles with functional agents.

There are methods in which functional textile surfaces are obtained by using nanocomposite coatings, which consist of direct functionalization methods where the nanocomposite coating is transferred directly to textile fibers, and indirect methods where the composite is produced and then applied to textile materials. Metal nano oxides ((copper oxide (CuO), zinc oxide (ZnO), titanium dioxide (TiO₂), magnesium oxide (MgO), silver (Ag), copper (Cu), Ag/TiO₂, Zn/CuO, etc.)) have large surface and also are suitable for coating of fibers. Therefore, they are used to form functional composites to use for surface modification of textile materials²⁸. Recently, nano-silica, titanium dioxide, graphene and nanoclay coatings have gained importance to improve the properties of polymer nanocomposite (PNC) coatings and mechanisms for create effective surfacial mitigations. The nano fillers used are classified according to their size as 0D (nanoparticles), 1D (nano rods, nanotubes, or nanowires), 2D (nano films, nanosheets or nanoplatelets). On the other hand, PNCs can be classified according to the nanofiller sizes included in the structure²⁹. With the increase in research on polymer nanocomposites, it is possible to develop new material classes with unique structure-property relationships. Although these materials are generally started to be obtained by using inorganic fillers, studies on the superior potential of these materials are quite new. Recently, studies on the development of protective coatings for high-contact surfaces in healthcare institutions have increased³⁰.

4. RESEARCHES ON APPLICATIONS OF WATER-BORNE POLYURETHANE BASED COMPOSITE COATINGS FOR FUNCTIONAL TEXTILES

One of the areas where polyurethane coatings are extensively used is to protect the applied surface against corrosion. This protection feature of polyurethanes has been enhanced by adding additives and nano-fillers to the polyurethane. These nano-fillers included in the structure can improve the barrier property of the coating by increasing the microscopic areas. Polyurethane composite coatings are frequently preferred in biomedical device and other commercial surface systems. Because these coatings, which are resistant to bacteria and microbes, and reduce infections, have decontamination properties. On the other hand, it is used as a top-coat camouflage material in defense technologies, in aircraft and strategically armed vehicles. These coatings exhibit improved physical properties, high mechanical strength and chemical resistance against high temperatures and adverse environmental conditions. In the literature, the relationship between the mechanical properties and strength of the coatings used in the production of high-performance materials is examined. Polyurethane/graphene coating systems, one of the research subjects, have been used to impart properties such as electrical and thermal conductivity and antibacterial activity to the textile surfaces on which they are applied. In this context, various nanofillers have been used in the development of nanocomposite coatings. The inclusion of these materials in polyurethane coating formulations can cause structural modification of the polyurethane. The nano-fillers included in the coating formulations have a decisive role in the resistance of the coating to chemicals, heat, and moisture with their improved surface properties. Therefore, studies on polyurethane nanocomposite coatings have shown that high performance coatings can be obtained with desired properties²⁷. With the increase in the demand for technical textiles in recent years, multifunctional coated fabrics are among the products that attract attention²⁰. In this paper, the researches made in the last five years regarding the potential applications for water-based polyurethane-based composite coatings and functional textiles were determined and these researches are given below according to the fillers used in the resin matrix.

4.1. Metals and Metal Oxide Nanoparticles-Incorporated Water-Borne Polyurethane Composites

Shen et al. designed and prepared functional inorganic ZnO nanoparticles (ZnO NPs) used as reinforcement material with UV protection property for use in water-based polyurethane acrylate (WPUA) composite coating.

PUA@ZnO NP composite coatings with silane coupling agent modified ZnO NPs with different morphologies were prepared and their structural characterizations were made. WPUA@ZnO NP emulsions were applied to cotton, PET, and PP fabrics then, mechanical, and interfacial properties of coated fabrics were investigated. ZnO NPs achieved efficiently UV initiation and improved the UV absorptions and thermal properties of the waterborne polyurethane acrylate composite coating to which they were added. In addition, improvements were observed in the mechanical properties, abrasion resistance, water, acid and alkali resistance of the fabrics³¹.

Zhang et al. firstly prepared the silver/water-based polyurethane-acrylate (Ag/WPUA) coating by combining a new and easy method, reduction, and polymerization reactions. In this study, antibacterial finishing was carried out with Ag/WPUA coating under UV radiation. The characterizations of the obtained coatings were made by transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared spectra (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). According to the results of the analysis, 99.99% antibacterial activity was obtained for *E. coli* and *S. aureus*. On the other hand, the applied coating preserved the tensile strength and thermal stability properties of the fabrics³².

Xu et al. prepared a mixture by adding SiO₂ particles and multi-aperture silica aerogel (SA) modified with silane coupling agent to water-based polyurethane acrylate (WPUA) and applied to cotton fabrics to obtain a thermally stable water-repellent protective surface. The results showed that the thermal stability of the coated fabric was improved with SA and SiO₂. It has been determined that the SA concentration increases the hydrophobicity of the surface, and the contact angle reaches 120° when the SA concentration is used as 4%. In this study, the test data obtained as a result of the combination of SA and SiO₂ with WPU in the coating of cotton fabrics were promising for developing physical and chemical protective clothing³³.

4.2. Carbon Materials-Based Water-Borne Polyurethane Composites

4.2.1 Water-borne polyurethane/carbon nanotube composite coatings

Nyugen et al. prepared a multifunctional conductive composite ink by incorporating a mixture of carbon nanotubes (CNTs) and heat-treated Ti₃C₂T_x MXene into the WPU matrix. Composite films with high electrical conductivity and mechanical flexibility were produced with this mixture. This composite was reported as a practical approach in terms of providing

superior electromagnetic shielding and thermal performance in ink-printed wearable electronic applications³⁴.

Dai et al., used a green method to produce 70/30 polyester/cotton fabric with the properties of hydrophobicity and electromagnetic shielding. For this purpose, two-component water-based polyurethane dispersions modified with hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane were synthesized and 80% CNT and 20% graphene were included in this polymer matrix. The contact angles of the fabric coated with this polymer matrix containing woven materials were obtained as 103.4° and 153.6, respectively. It has been determined that the coated fabrics produced with a green and simple method exhibiting high electromagnetic shielding (EMI) performance have high potential in EMI applications³⁵.

In another study, Wu et al., developed a new water-processable thermoelectric coating material made of waterborne polyurethane, multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) composite. The fabricated composite material was coated on commercial cotton and polyester yarns. Compared to cotton yarn, polyester filament showed better coverage and was found to be more preferable as a coating surface than cotton fabrics³⁶.

4.2.2 Water-borne polyurethane/graphene and graphene derived nanofiller-incorporated coatings

Graphene material is a planar sheet of sp²-bonded carbon atoms. Recently, it has attracted great attention as the basic building block for advanced materials with various application areas. Graphene, which has superior electronic, thermal, and optical properties, differs from other three-dimensional materials. There are studies of functional textiles in which graphene is used as a filling material. For example; Textile fabrics were coated using graphene or graphene composites, and the properties of these fabrics such as electrical conductivity, thermal stability and antibacterial activity were investigated³⁷. Graphene oxide (GO) shows high chemical activity due to the presence of oxygen functional groups such as hydroxyl, epoxy and carboxyl groups in its structure, which are important for the modification of graphene³⁸. In recent years, GO has been the subject of intense research, especially in anti-corrosion coatings, with its high strength, large surface area, and barrier properties. The presence of oxygen-containing groups on its surface creates active sites, especially for chemical modification³⁹.

In one study, Song et al. reported the preparation and application of GO/WPU composite paste. The rheological properties of GO/WPU composite

printing paste were analyzed because it affects the definition of printed patterns. The UV protection factor and UV transmittance of the RGO/WPU composite printing paste applied to the fabric containing reduced GO (RGO) in different GO contents were investigated. The printed fabric showed super high UV protection properties such as 757 UPF. In addition, in color analysis, the K/S color yields of the printed fabric increased as the GO content increased. While wet and dry rubbing values decreased with increasing GO content, washing fastnesses showed good characteristics⁴⁰.

In another study, Hu et al. reported a composite containing graphene and water-based anionic aliphatic polyurethane, as a multifunctional finishing material, which can be applied to woven cotton fabrics with an easy pad-dry process. Radiation emission and UV protection properties of coated fabrics were investigated. It has been reported that coated fabrics increase far infrared emission compared to untreated fabric, and the UPF factor reaches 500 UPF, which is 60 times higher than pure cotton fabric. It has been determined that the functional properties of the fabrics are stable even after 10 washings³⁷.

Bramhecha et al. applied graphene-doped WPU to cotton fabrics as a coating material and examined them for near infrared (NIR), UV protection, breathability, and antibacterial activity. According to the analysis, the coated fabrics showed UV protection (UPF>50), NIR resistance up to 90%, and antibacterial activity over 99% against *E. Coli* and *S. Aureus* bacteria. With these results, it was stated that graphene doped PU could be a multifunctional coating for protective textiles²⁰.

Wang et al reported the application of a graphene aerogel composite EMI shielding composite to 100% cotton fabric with WPU. The effect of the amount of aerogel in the composite coating on the fabric's EMI function, mechanics and style of the fabric was investigated. As a result, it was determined that the increase in the amount of aerogel had a positive effect on the EMI protection and mechanical strength properties of the fabric. It is predicted that electromagnetic shielding fabrics designed with graphene aerogel, which reduces the consumption of nano carbon materials and provides good electromagnetic shielding properties, will create a good industrial application prospect⁴¹.

5. CONCLUSION AND FUTURE PERSPECTIVES

In recent years, the use of PUs for coating material on different surfaces such textile, glass, metal, plastic etc., has increased greatly due to their superior mechanical properties. WPU coatings attract attention due to

their non-toxicity, chemical resistance, and superior mechanical properties. However, studies on improving the thermal stability, UV resistance and strength properties of WPU coatings by incorporating different types of nanoparticles into the polymer matrix have gained great attention. There are several unaddressed research areas of nanocomposite coatings such as automotive, electronics, aerospace, and textiles. The textile sector is a wide sector where such environmentally friendly functional coatings to produce high potential for the development of products with high added value can find application. In the literature, studies on the application of coatings formed by incorporating different nanoparticles (metal/metal oxides, carbon-based nanoparticles) into the WPU structure on textile materials are limited. It is thought that more detailed studies should be conducted to understand the interaction between WPU and nanofillers and to examine the effects of different preparation methods on the material structure.

Funding

The author(s) received no financial support for the research, authorship, and/or publication of this article.

Conflict of interest

The author(s) declared no potential conflicts of interest with respect to the research, authorship, and/or publication of this article.

REFERENCES

1. Saleemi MA, Lim V. Overview of antimicrobial polyurethane-based nanocomposite materials and associated signalling pathways. *Eur Polym J* 2022; 167: 111087.
2. Karna N, Joshi GM, Mhaske ST. Structure-property relationship of silane-modified polyurethane: A review. *Prog Org Coatings* 2023; 176: 107377.
3. Kasi G, Gnanasekar S, Zhang K, et al. Polyurethane-based composites with promising antibacterial properties. *J Appl Polym Sci*; 139. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.1002/app.52181.
4. Cai J, Murugadoss V, Jiang J, et al. Waterborne polyurethane and its nanocomposites: a mini-review for anti-corrosion coating, flame retardancy, and biomedical applications. *Adv Compos Hybrid Mater* 2022; 5: 641–650.
5. Ding Z, Li J, Xin W, et al. Matte waterborne polyurethane fabric nanocoating with versatility via mono-layered montmorillonite nanosheets. *Prog Org Coatings* 2021; 159: 106420.
6. Ding Z, Chen K, Xin W, et al. Multifunctional waterborne polyurethane nanocoatings based on large-scale exfoliated mono-layered montmorillonite nanosheets. *Prog Org Coatings* 2023; 177: 107410.
7. Das A, Mahanwar P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. *Adv Ind Eng Polym Res* 2020; 3: 93–101.
8. Huang H, Huang X, Zhang L, et al. Chlorine dioxide/water-borne polyurethane antibacterial film activated by carboxyl group. *Polym Test* 2023; 121: 107980.
9. Zia KM, Bhatti HN, Bhatti IA. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *React Funct Polym* 2007; 67: 675–692.
10. Wang C, Zhang J, Chen J, et al. Bio-polyols based waterborne polyurethane coatings reinforced with chitosan-modified ZnO nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules* 2022; 208: 97–104.
11. Zhang JL, Wu DM, Yang DY, et al. Environmentally Friendly Polyurethane Composites: Preparation, Characterization and Mechanical Properties. *J Polym Environ* 2010; 18: 128–134.
12. Li J, Cui M, Wang L, et al. Nonionic waterborne polyurethane/polypyrrole/silver nanowires coating film with high-efficient electromagnetic interference shielding. *Chem Phys Lett* 2022; 804: 139882.
13. Fang Z, Huang L, Fu J. Research Status of Graphene Polyurethane Composite Coating. *Coatings* 2022; 12: 1–18.

14. Kurańska M, Aleksander P, Mikelis K, et al. Porous polyurethane composites based on bio-components. *Compos Sci Technol* 2013; 75: 70–76.
15. Larraza I, Alonso-Lerma B, Gonzalez K, et al. Waterborne polyurethane and graphene/graphene oxide-based nanocomposites: Reinforcement and electrical conductivity. *Express Polym Lett* 2020; 14: 1018–1033.
16. Liu C, Yin Q, Li X, et al. A waterborne polyurethane-based leather finishing agent with excellent room temperature self-healing properties and wear-resistance. *Adv Compos Hybrid Mater* 2021; 4: 138–149.
17. Yin X, Dong C, Chai C, et al. Thermostability and flame retardance of green functional two-component waterborne polyurethane coatings with nanoparticles. *Prog Org Coatings* 2018; 122: 119–128.
18. Choi SM, Shin EJ, Zo SM, et al. Revised Manuscript with Corrections: Polyurethane-Based Conductive Composites: From Synthesis to Applications. *Int J Mol Sci*; 23. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.3390/ijms23041938.
19. Viscusi G, Lamberti E, D'Amico F, et al. Design and characterization of polyurethane based electrospun systems modified with transition metals oxides for protective clothing applications. *Appl Surf Sci* 2023; 617: 156563.
20. Bramhecha I, Sheikh J. Antibacterial and waterproof breathable waterborne polyurethane functionalised by graphene to develop UV and NIR-protective cotton fabric. *Carbon Trends*; 4. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.1016/j.cartre.2021.100067.
21. Asif AH, Mahajan MS, Sreeharsha N, et al. Enhancement of Anticorrosive Performance of Cardanol Based Polyurethane Coatings by Incorporating Magnetic Hydroxyapatite Nanoparticles. *Materials (Basel)*; 15. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.3390/ma15062308.
22. Du W, Ge X, Huang H, et al. Fabrication of high transparent, mechanical strong, and flame retardant waterborne polyurethane composites by incorporating phosphorus-silicon functionalized cellulose nanocrystals. *J Appl Polym Sci*; 139. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.1002/app.51496.
23. Šupová M, Martynková GS, Barabaszová K. Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: A review. *Sci Adv Mater* 2011; 3: 1–25.
24. Hou A, Hu L, Zheng C, et al. Light-controllable antibacterial composite films based on modified waterborne polyurethane. *Progress in Organic Coatings*; 149. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105940.
25. Tennebroek R, van der Hoeven-van Casteren I, Swaans R, et al. Water-based polyurethane dispersions. *Polym Int* 2019; 68: 832–842.

26. Isopencu G, Mocanu A. Recent Advances in Antibacterial Composite Coatings. *Coatings* 2022; 12: 1–7.
27. Kausar A. Polyurethane nanocomposite coatings: state of the art and perspectives. *Polym Int* 2018; 67: 1470–1477.
28. Vrinceanu N, Bucur S, Rimbu CM, et al. Nanoparticle/biopolymer-based coatings for functionalization of textiles: recent developments (a minireview). *Text Res J*. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.1177/004051752111070613.
29. Idumah CI. Novel advancements in green and sustainable polymeric nanocomposites coatings. *Curr Res Green Sustain Chem*; 4. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.1016/j.crgsc.2021.100173.
30. Antunes J, Matos K, Carvalho S, et al. Carbon-based coatings in medical textiles surface functionalisation: An overview. *Processes* 2021; 9: 1–16.
31. Shen Y, Liu J, Li Z, et al. Preparation of functional ZnO nanoparticles and their application as UV photosensitizer and reinforcing agent for waterborne polyurethane acrylate composite coating. *J Appl Polym Sci* 2023; 140: 1–17.
32. Zhang X, Zhu M, Wang W, et al. Silver/waterborne polyurethane-acrylate's antibacterial coating on cotton fabric based on click reaction via ultraviolet radiation. *Prog Org Coatings* 2018; 120: 10–18.
33. Xu L, Liu Y, Xin B, et al. Preparation and Properties of Functional Fabric Coating Based on SiO₂-aerogel/Polyurethane. *Fibers Polym* 2022; 23: 1870–1880.
34. Nguyen VT, Nguyen QD, Min BK, et al. Ti₃C₂T_x MXene/carbon nanotubes/waterborne polyurethane based composite ink for electromagnetic interference shielding and sheet heater applications. *Chem Eng J* 2022; 430: 133171.
35. Dai M, Zhai Y, Zhang Y. A green approach to preparing hydrophobic, electrically conductive textiles based on waterborne polyurethane for electromagnetic interference shielding with low reflectivity. *Chem Eng J* 2021; 421: 127749.
36. Wu Q, Hu J. Waterborne polyurethane based thermoelectric composites and their application potential in wearable thermoelectric textiles. *Compos Part B Eng* 2016; 107: 59–66.
37. Hu X, Tian M, Qu L, et al. Multifunctional cotton fabrics with graphene/polyurethane coatings with far-infrared emission, electrical conductivity, and ultraviolet-blocking properties. *Carbon N Y* 2015; 95: 625–633.
38. Zhang W, Wei L, Ma J, et al. Exfoliation and defect control of graphene oxide for waterborne electromagnetic interference shielding coatings. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2020; 132: 105838.

39. Xie C, Jia Y, Xue M, et al. Anti-corrosion and self-healing behaviors of waterborne polyurethane composite coatings enhanced via chitosan-modified graphene oxide and phosphate intercalated hydrotalcite. *Prog Org Coatings* 2022; 168: 106881.
40. Song W, Wang B, Fan L, et al. Graphene oxide/waterborne polyurethane composites for fine pattern fabrication and ultrastrong ultraviolet protection cotton fabric via screen printing. *Appl Surf Sci* 2019; 463: 403–411.
41. Wang P, Liu S, Zhang M, et al. Preparation and properties of graphene aerogel/cotton composite flexible fabric with electromagnetic interference (EMI) shielding function. *J Ind Text* 2022; 51: 7135S-7152S.

Composite Materials in Biomimetic Nanohybrid Structures for Analytical Chemistry, Surface Chemistry, and Corrosion

Doğu Ramazanoglu¹

Abstract

This book chapter delves into the fascinating and extensive applications of composite materials synthesized in biomimetic nanohybrid structures in the fields of analytical chemistry, surface chemistry, and corrosion. The chapter introduces the advantages of these materials over traditional ones, including their exceptional mechanical, thermal, and optical properties, high surface area-to-volume ratio, and enhanced resistance to corrosion. The synthesis methods used to create composite materials in biomimetic nanohybrid structures are also discussed, with examples including layer-by-layer assembly, in situ polymerization, and sol-gel processes. The chapter then proceeds to examine the potential benefits of these materials in analytical chemistry, where they offer improved sensitivity and selectivity, as well as examples of their use in sensors and separation techniques. In surface chemistry, composite materials in biomimetic nanohybrid structures can enhance properties such as adhesion and durability, and their application in areas such as coatings and catalysis is discussed. Furthermore, the chapter highlights the importance of composite materials in biomimetic nanohybrid structures in corrosion prevention, where they offer enhanced resistance to corrosion. Examples are given of their use in corrosion-resistant coatings and materials. The chapter concludes with a summary of the potential future developments and applications of these materials, highlighting their potential to revolutionize various fields, including biotechnology, energy, and materials science.

¹ Dr. Doğu Ramazanoglu, Duzce University, doguramazanoglu@duzce.edu.tr, ORCID ID:0000-0002-6356-5792

1. Introduction

Composite materials are a class of materials consisting of two or more different constituent materials with distinct physical and chemical properties. They are engineered to have desired mechanical, thermal, electrical, or optical properties, which are not achievable with any single material alone^{1,2}. Composite materials offer several advantages over traditional materials, such as improved strength, stiffness, toughness, and durability^{3,4}. Additionally, composite materials exhibit excellent resistance to corrosion, high temperature, and harsh chemical environments, making them ideal for use in a variety of industries^{5,6}, including aerospace, automotive, and energy.

Biomimetic nanohybrid structures are a type of composite material that mimics the structure and function of biological systems⁷. They combine the unique properties of inorganic and organic materials to create hybrid materials that exhibit remarkable mechanical, chemical, and biological properties⁸. The biomimetic nanohybrid structures can be synthesized through various methods, such as sol-gel processes, layer-by-layer assembly, and in situ polymerization⁹. They offer several benefits over conventional composite materials, including enhanced biocompatibility, biodegradability, and catalytic activity.

In this book section, we explore the importance of composite materials synthesized in biomimetic nanohybrid structures in analytical chemistry, surface chemistry, and corrosion. In analytical chemistry, composite materials offer improved sensitivity and selectivity, and they are used in sensors and separation techniques. In surface chemistry, they enhance properties such as adhesion, durability, and catalytic activity, making them useful in applications such as coatings and catalysis. Furthermore, composite materials in biomimetic nanohybrid structures offer enhanced resistance to corrosion, making them ideal for use in corrosion prevention, such as in corrosion-resistant coatings and materials. This book section provides an in-depth overview of composite materials synthesized in biomimetic nanohybrid structures, their synthesis methods, and their applications in analytical chemistry, surface chemistry, and corrosion.

2. Synthesis of Composite Materials in Biomimetic Nanohybrid Structures

2.1. Overview of biomimetic nanohybrid structures and their synthesis methods

Biomimetic nanohybrid structures are a type of material that imitates the structure and function of biological systems found in nature. These materials typically consist of a combination of organic and inorganic components that work together to achieve a specific function. Due to their unique properties such as high mechanical strength, biocompatibility, and thermal stability, these materials have gained significant attention in various fields including drug delivery tissue engineering, and catalysis^{10,11}.

There are two primary approaches to synthesizing biomimetic nanohybrid structures: top-down and bottom-up methods. Top-down methods involve breaking down larger structures into smaller components while bottom-up methods involve building up structures from smaller building blocks. Self-assembly, co-precipitation, and sol-gel methods are some of the commonly used bottom-up approaches¹².

Self-assembly is a process in which the building blocks organize themselves spontaneously into a desired structure. This approach allows for precise control over the size and shape of the resulting structure by adjusting the concentration of the building blocks¹³, or the pH of the solution. Co-precipitation involves the simultaneous precipitation of two or more components from a solution, allowing for the synthesis of complex nanohybrid structures. Sol-gel methods, on the other hand, involve the hydrolysis and condensation of metal alkoxides to form inorganic networks with high purity and homogeneity^{14,15}.

The choice of synthesis method depends on the specific application, the desired properties of the final structure, and the availability of equipment and expertise. As biomimetic nanohybrid structures continue to develop, they are expected to have a significant impact on various industries and contribute to the advancement of new technologies.

2.2. Types of composite materials used in biomimetic nanohybrid structures

Biomimetic nanohybrid structures are composite materials that are designed to mimic the structure and function of biological systems found in nature. These materials typically consist of a combination of inorganic and organic components that work together to achieve a specific function. In

this article, we will discuss the various types of composite materials used in biomimetic nanohybrid structures.

One type of composite material used in biomimetic nanohybrid structures is metal-based composites. These composites include metals such as gold, silver, and platinum. Metal-based composites are often used as a coating or a nanoparticle embedded in a polymer matrix to enhance the material's mechanical, electrical, or optical properties. For example, gold nanoparticles can be used to improve the optical properties of a material, while silver nanoparticles can provide antimicrobial properties^{16,17}.

Another type of composite material used in biomimetic nanohybrid structures is carbon-based composites. These composites include materials such as carbon nanotubes, graphene, and carbon fiber. Carbon-based materials are known for their exceptional mechanical strength, thermal conductivity, and electrical properties¹⁸. Carbon nanotubes, for example, have a high aspect ratio and can improve the mechanical properties of a composite material.

Polymer-based composites are also widely used in biomimetic nanohybrid structures. These composites typically consist of an inorganic component such as silica or calcium carbonate and an organic component such as polyethylene or polypropylene⁹. The properties of polymer-based composites can be customized by altering the ratio of the inorganic and organic components or by introducing additives such as nanoparticles.

Ceramic-based composites are another type of biomimetic nanohybrid structure that includes ceramics such as hydroxyapatite, alumina, and zirconia. Ceramic-based composites are often used in biomedical applications due to their biocompatibility and mechanical strength. For instance, hydroxyapatite, a ceramic material like the mineral component of bones and teeth, can be used in bone tissue engineering¹⁹.

In conclusion, biomimetic nanohybrid structures are composite materials that combine inorganic and organic components to achieve specific functions. The type of composite material used depends on the desired properties of the final structure and the specific application. By combining different materials, biomimetic nanohybrid structures can achieve exceptional mechanical, electrical, and optical properties, making them useful in various fields such as medicine, engineering, and energy. As research in biomimetic nanohybrid structures continues to advance, we can expect to see even more innovative and complex materials in the future.

2.3. Examples of composite materials synthesized in biomimetic nanohybrid structures for analytical chemistry, surface chemistry, and corrosion.

Composite materials have become increasingly important in various fields of science and engineering, thanks to their unique properties that surpass those of their constituent materials. In recent years, biomimetic nanohybrid structures have emerged as a promising approach for synthesizing composite materials with superior properties for analytical chemistry, surface chemistry, and corrosion applications. In this article, we will discuss some examples of composite materials synthesized in biomimetic nanohybrid structures for these three applications.

One example of a composite material synthesized in a biomimetic nanohybrid structure for analytical chemistry is a gold nanoparticle/graphene oxide (AuNP/GO) composite²⁰. This composite material is synthesized by the self-assembly of gold nanoparticles onto graphene oxide sheets, which mimic the structure of natural biological systems. The resulting composite material exhibits excellent properties, such as high sensitivity, selectivity, and stability, making it an ideal candidate for use in biosensors for detecting biomolecules, such as DNA, proteins, and enzymes²¹.

Another example of a composite material synthesized in a biomimetic nanohybrid structure for surface chemistry is a titanium dioxide/silica (TiO₂/SiO₂) composite²². This composite material is synthesized by depositing titanium dioxide nanoparticles onto silica particles, miming the structure of natural biological systems, such as diatoms. The resulting composite material exhibits superior properties, such as high surface area, good stability, and photocatalytic activity, making it an ideal candidate for use in catalysis, water treatment, and self-cleaning surfaces.

A third example of a composite material synthesized in a biomimetic nanohybrid structure for corrosion applications is a graphene oxide/zinc oxide (GO/ZnO) composite²³. This composite material is synthesized by depositing zinc oxide nanoparticles onto graphene oxide sheets, miming the structure of natural biological systems, such as bone (Fig. 1)²³. The resulting composite material exhibits excellent properties, such as high mechanical strength, good thermal stability, and corrosion resistance, making it an ideal candidate for use as a protective coating on metallic surfaces.

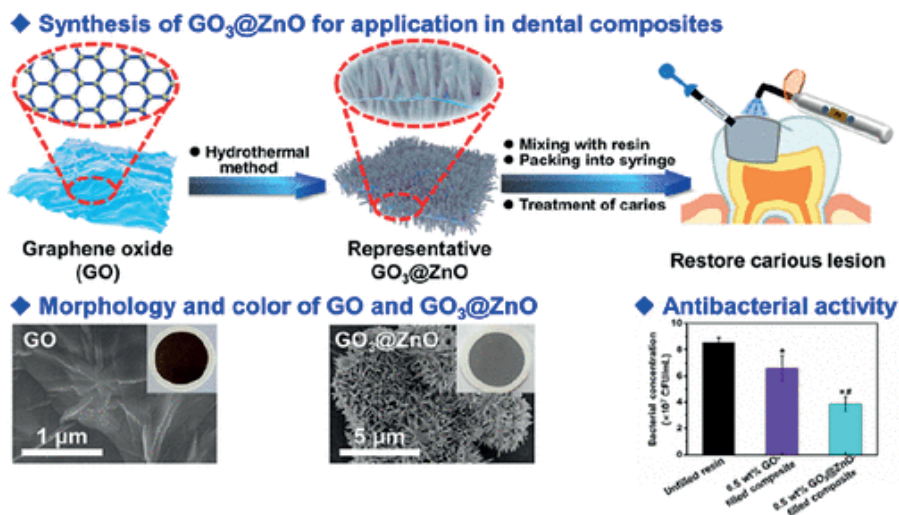


Figure 1. A schematic diagram illustrating the application of a (GO/ZnO) composite in dentistry.²³

In conclusion, the examples discussed above demonstrate the potential of biomimetic nanohybrid structures for synthesizing composite materials with superior properties for analytical chemistry, surface chemistry, and corrosion applications. As research in this field continues to evolve, we can expect to see more innovative composite materials synthesized in biomimetic nanohybrid structures, leading to new and exciting applications in various fields.

3. Analytical Chemistry Applications of Composite Materials in Biomimetic Nanohybrid Structures

Analytical chemistry plays a critical role in the design and development of composite materials for biomimetic nanohybrid structures. These materials combine the unique properties of different materials to create new and improved materials with enhanced functionality for a wide range of applications. Composite materials have shown great potential in the development of biomimetic nanohybrid structures for various biomedical and environmental applications.

One of the most significant applications of composite materials in biomimetic nanohybrid structures is the development of biosensors. Biosensors are analytical devices that utilize biological or biologically derived recognition elements to detect and measure the concentration of specific analytes. The performance of biosensors can be improved by incorporating composite materials into the sensing interface. For example, graphene oxide

nanocomposites²⁴ have been used as a sensing interface in biosensors due to their high sensitivity and selectivity.

Composite materials have also been used in the development of nanocatalysts for environmental applications. Nanocatalysts are materials that accelerate chemical reactions and are widely used in environmental remediation, such as the degradation of pollutants²⁵. Composite materials with high surface area and excellent catalytic properties have been developed by combining different materials, such as metal nanoparticles and carbon-based materials, for use as nanocatalysts.

In addition, composite materials have been used in the development of drug-delivery systems for the treatment of various diseases. These systems utilize composite materials to improve the drug's solubility, stability, and targeting ability. For example, mesoporous silica nanoparticles²⁶ have been combined with organic polymers to create composite materials for the delivery of anticancer drugs.

Another important application of composite materials in biomimetic nanohybrid structures is in tissue engineering. Composite materials can be used to create scaffolds that mimic the structure and properties of natural tissues. For example, composite materials made from biodegradable polymers and hydroxyapatite have been used as scaffolds for bone tissue engineering²⁷.

In conclusion, composite materials have shown great potential in the development of biomimetic nanohybrid structures for various biomedical and environmental applications. Analytical chemistry plays a critical role in the design and development of these materials by providing insights into the structure and properties of composite materials and their interaction with biological and environmental systems. The use of composite materials in biomimetic nanohybrid structures will continue to grow as researchers explore new applications and develop new materials with improved properties and functionality.

3.1. Advantages of using composite materials in analytical chemistry

Composite materials offer many advantages in analytical chemistry, which is the study of the chemical and physical properties of substances and their interactions. In this field, composite materials have been widely used to enhance the performance of analytical techniques and devices. Here are some of the key advantages of using composite materials in analytical chemistry:

Enhanced sensitivity and selectivity: Composite materials can improve the sensitivity and selectivity of analytical techniques by increasing the surface area and providing unique functional groups for specific interactions with analytes. For example, composite materials made of metal nanoparticles and carbon-based materials have been used as sensing interfaces in electrochemical and optical sensors (Fig.2)²⁸, enabling highly sensitive and selective detection of various analytes²⁸.

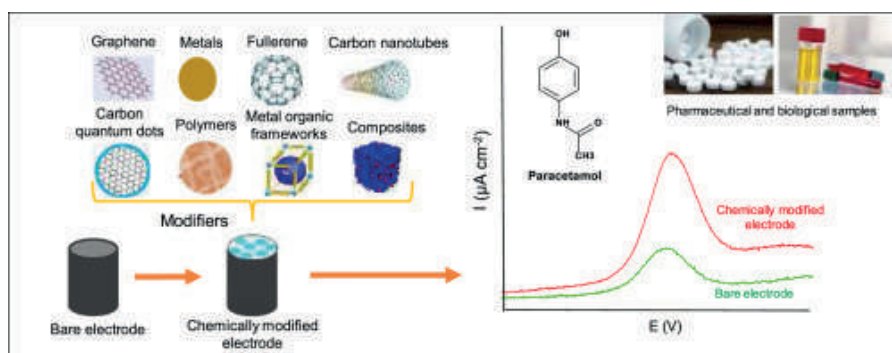


Figure 2. A diagrammatic illustration of electrochemical sensors designed to identify and measure the amount of paracetamol in pharmaceutical and biological samples²⁸.

Improved stability and durability: Composite materials can offer improved stability and durability compared to single-component materials. For instance, composite materials made of metal-organic frameworks and polymers have been used as solid-phase microextraction²⁹ coatings for gas chromatography, providing higher stability and longer durability than conventional coatings.

Tailored properties: Composite materials can be designed with specific properties for specific applications. By combining different materials, such as metals, polymers, and ceramics, the properties of the composite material can be tailored to meet the needs of the analytical application. For example, composite materials made of carbon nanotubes and metals can be used as nanoelectrodes with tunable properties for electrochemical measurements³⁰.

Reduced matrix effects: Composite materials can reduce matrix effects, which can interfere with the accurate measurement of analytes³¹. By incorporating functional groups that selectively interact with the analyte, composite materials can reduce the effects of the sample matrix, improving the accuracy and precision of the analytical technique.

Versatility: Composite materials offer versatility in their applications in analytical chemistry. They can be used in various analytical techniques, such as chromatography, spectroscopy, and electrochemistry. Moreover, composite materials can be designed for use in different fields, such as environmental monitoring, food analysis, and biomedical diagnostics³².

In conclusion, composite materials offer many advantages in analytical chemistry, making them an essential tool for the development of new analytical techniques and devices. By offering enhanced sensitivity and selectivity, improved stability and durability, tailored properties, reduced matrix effects, and versatility, composite materials have become an indispensable component in the analytical chemistry toolbox.

3.2. Types of composite materials used in analytical chemistry.

Composite materials have been widely used in analytical chemistry to improve the sensitivity, selectivity, and accuracy of various analytical techniques. In this field, composite materials are often designed by combining different materials to create new materials with enhanced properties for specific applications. Here are some of the most common types of composite materials used in analytical chemistry:

Metal-based composites: Metal-based composites are composed of metal nanoparticles, metal-organic frameworks, metal-containing polymers, and other materials. These composites are used in various analytical techniques, such as electrochemistry, spectroscopy, and chromatography. For example, gold nanoparticles and graphene oxide composites have been used as sensing interfaces in electrochemical sensors for the detection of various analytes³².

Polymer-based composites: Polymer-based composites are made of polymers and other materials, such as nanoparticles or carbon-based materials. These composites can be designed to have specific properties, such as improved sensitivity, selectivity, and stability. For instance, composite materials made of polymeric materials and carbon nanotubes have been used as sorbents in solid-phase microextraction³³.

Carbon-based composites: Carbon-based composites are made of carbon materials, such as carbon nanotubes, graphene, and activated carbon, and other materials, such as polymers or metals. These composites have unique properties, such as high surface area, high conductivity, and excellent mechanical properties. They are often used in electrochemical and chromatographic applications, such as in the development of nanoelectrodes and stationary phases for chromatography³⁴.

Ceramic-based composites: Ceramic-based composites are made of ceramics and other materials, such as metals or polymers. These composites have excellent mechanical and thermal properties, making them ideal for use in high-temperature and harsh chemical environments³⁵. Ceramic-based composites have been used as stationary phases in high-performance liquid chromatography, providing excellent separation performance.

Hybrid composites: Hybrid composites are composed of two or more different types of materials, such as polymers, metals, and ceramics. These composites can be designed to have unique properties by combining the benefits of different materials³⁶. For example, hybrid composites made of metal nanoparticles and carbon-based materials have been used as sensing interfaces in electrochemical sensors, providing high sensitivity and selectivity.

In conclusion, composite materials offer a wide range of properties and functionalities that can be tailored to meet the specific needs of analytical chemistry applications. By combining different materials, such as metals, polymers, ceramics, and carbon-based materials, composite materials have become an essential tool for the development of new analytical techniques and devices.

4. Surface Chemistry Applications of Composite Materials in Biomimetic Nanohybrid Structures

Biomimetic nanohybrid structures containing composite materials have numerous applications in surface chemistry. The unique properties of these materials, such as high surface area, biocompatibility, and selective adsorption, make them ideal for various surface chemistry applications. Here are some examples of surface chemistry applications of composite materials in biomimetic nanohybrid structures:

Surface modification: Composite materials can be used to modify the surface of various substrates, such as metals, polymers, and ceramics, to improve their properties, such as adhesion, wettability, and biocompatibility. For example, composite materials made of silica nanoparticles and polymeric surfactants have been used to modify the surface of metals, providing enhanced adhesion and corrosion resistance³⁷.

Surface functionalization: Composite materials can be functionalized with various functional groups, such as amino, carboxylic, and hydroxyl groups, to create surfaces with specific properties, such as charge, hydrophilicity, and reactivity³⁸. For example, composite materials made of silica nanoparticles and organosilanes have been functionalized with various functional groups, providing surfaces with specific chemical and physical properties.

Surface-enhanced Raman scattering (SERS): Composite materials containing metal nanoparticles, such as gold and silver, have been used for surface-enhanced Raman scattering (SERS) applications³⁹. SERS is a highly sensitive analytical technique (Fig.3)³⁹ that allows the detection of trace amounts of analytes. Composite materials containing metal nanoparticles provide enhanced SERS signals due to the high surface area and plasmonic properties of the metal nanoparticles.

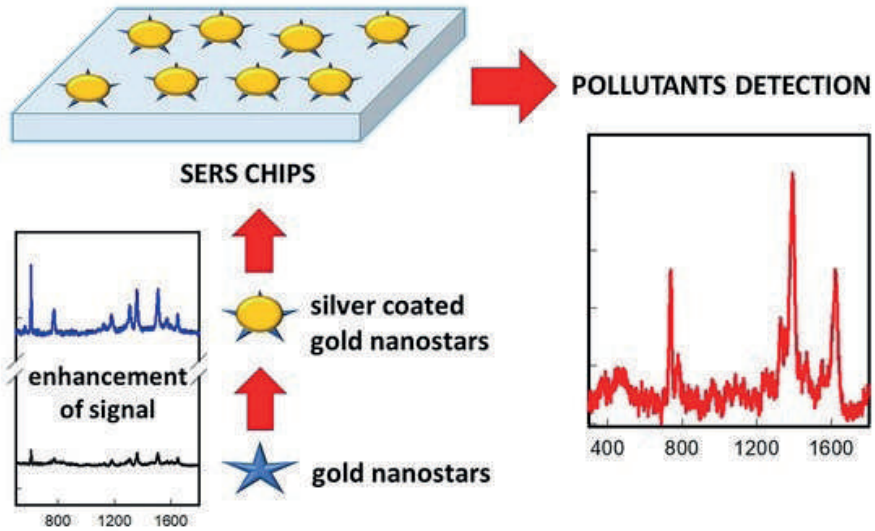


Figure 3 This figure demonstrates the SERS response of Gold nanostars (GNS), indicating that coating them with a layer of silver with an appropriate thickness can result in a 7-fold increase in SERS signals³⁹.

Surface-enhanced fluorescence (SEF): Composite materials containing metal nanoparticles, such as gold and silver, have also been used for surface-enhanced fluorescence (SEF) applications⁴⁰. SEF is a highly sensitive analytical technique that allows the detection of fluorescent molecules. Composite materials containing metal nanoparticles provide enhanced SEF signals due to the high surface area and plasmonic properties of the metal nanoparticles.

Surface plasmon resonance (SPR): Composite materials containing metal nanoparticles, such as gold and silver, have been used for surface plasmon resonance (SPR) applications⁴¹. SPR is a highly sensitive analytical technique that allows the detection of biomolecules, such as proteins and DNA. Composite materials containing metal nanoparticles provide

enhanced SPR signals due to the high surface area and plasmonic properties of the metal nanoparticles.

In conclusion, composite materials in biomimetic nanohybrid structures have numerous applications in surface chemistry. By mimicking the structures and properties of natural systems, these materials provide unique properties and functionalities that make them ideal for various surface chemistry applications. The development of new composite materials and their application in biomimetic nanohybrid structures is an exciting area of research in surface chemistry.

4.1. Importance of composite materials in surface chemistry

Surface chemistry plays an essential role in various fields, including materials science, biotechnology, and analytical chemistry. Surface chemistry involves the study of chemical reactions and processes that occur at the interface between two materials. Composite materials have emerged as a promising approach in surface chemistry due to their unique properties and versatility.

Composite materials are materials that consist of two or more different components that are combined to produce a material with enhanced properties. These components can be of different types, such as polymers, metals, ceramics, and carbon-based materials. Composite materials can be designed to have specific properties, such as mechanical strength, thermal stability, and chemical resistance.

One of the key advantages of composite materials in surface chemistry is their high surface area^{42,43}. The high surface area of composite materials allows for increased interaction with other materials and can enhance the efficiency of chemical reactions. This makes composite materials ideal for applications such as catalysis and adsorption.

Another advantage of composite materials is their tunability⁴⁴. Composite materials can be designed to have specific properties, such as porosity, surface charge, and surface chemistry. This allows for the creation of materials with specific functionalities, such as selective adsorption, sensing, and separation.

Composite materials also exhibit enhanced mechanical properties compared to their individual components⁴⁵. This makes composite materials ideal for applications that require high mechanical strength and durability, such as in the construction of biomedical implants and sensors.

Furthermore, composite materials have excellent chemical stability and can withstand harsh environments. This property makes composite materials

ideal for applications in which materials need to be resistant to chemical attacks or high temperatures.

In conclusion, composite materials have become an essential tool in surface chemistry due to their unique properties and versatility. By combining different components, composite materials can be designed to have specific properties and functionalities that are not possible with individual components. The development of new composite materials and their application in surface chemistry is an exciting area of research that has the potential to revolutionize various fields, including materials science, biotechnology, and analytical chemistry.

4.2. Types of composite materials used in surface chemistry

Various types of composite materials are used in surface chemistry applications, including polymer-based composites, metal-based composites, and silica-based composites. Polymer-based composites are composed of a polymer matrix and one or more fillers, such as carbon nanotubes, graphene, or metal nanoparticles⁴⁶. These composites are lightweight, flexible, and have good mechanical properties. Metal-based composites consist of a metal matrix and one or more fillers, such as ceramic particles or carbon fibers. These composites exhibit high strength and stiffness, making them ideal for structural applications³². Silica-based composites, also known as hybrid organic-inorganic materials, consist of a silica-based matrix and an organic polymer. These composites have a high surface area and can be functionalized with various functional groups to create surfaces with specific properties. Overall, the selection of composite material depends on the specific application and the desired properties.

4.3. Examples of biomimetic nano hybrid structures containing composite materials for surface chemistry applications

Biomimetic nano hybrid structures containing composite materials have been developed for a range of surface chemistry applications⁷. One example is the development of superhydrophobic surfaces that mimic the water-repellent properties of lotus leaves. These surfaces are created by coating a composite material consisting of a polymer matrix and silica nanoparticles onto a substrate. The resulting surface has a high contact angle with water, making it highly water-repellent. Another example is the development of biomimetic membranes that mimic the selective permeability of cell membranes. These membranes are composed of a polymer matrix and functionalized carbon nanotubes, which allow for the selective transport of molecules across the membrane. Additionally, composite materials have

been used to create surfaces with specific chemical functionalities, such as amino or carboxyl groups, which can be used for selective adsorption or separation of biomolecules. Overall, biomimetic nanohybrid structures containing composite materials have shown great potential for a range of surface chemistry applications, and continued research in this area is expected to lead to further advancements.

5. Corrosion Applications of Composite Materials in Biomimetic Nanohybrid Structures

Corrosion is a major problem in various industries, including aerospace, marine, and automotive industries. Corrosion leads to the deterioration of materials, which can result in significant economic and safety issues. Composite materials have been shown to have promising potential in the field of corrosion due to their unique properties, including high mechanical strength and excellent chemical resistance. Biomimetic nanohybrid structures containing composite materials have emerged as a promising approach for corrosion prevention and mitigation¹⁰.

One of the primary advantages of composite materials in corrosion applications is their high resistance to chemical attack. Composite materials can be designed to have specific chemical resistances, making them ideal for use in harsh environments. In addition, composite materials can be designed to have a high surface area, which can increase their interaction with corrosive substances, such as water and oxygen, leading to enhanced protection^{25,28,39,41}.

Biomimetic nanohybrid structures containing composite materials have been developed for a range of corrosion applications¹¹. For example, biomimetic coatings have been developed that mimic the protective properties of the enamel on teeth^{19,23,27}. These coatings consist of a composite material composed of a polymer matrix and nanoparticles, which can provide enhanced corrosion resistance. Another example is the development of biomimetic membranes for corrosion protection. These membranes are composed of a composite material consisting of a polymer matrix and functionalized carbon nanotubes, which can selectively transport molecules across the membrane and prevent corrosion^{46,47}.

In addition, composite materials can be used in the development of sensors for corrosion detection⁴⁸. For example, composite materials have been used to create sensors that can detect the presence of corrosive substances, such as hydrogen sulfide and carbon dioxide. These sensors can provide early detection of corrosion, allowing for timely preventive measures to be taken.

Overall, the use of composite materials in biomimetic nanohybrid structures has shown great potential in the field of corrosion prevention and mitigation. Continued research in this area is expected to lead to further advancements in the development of corrosion-resistant materials and coatings. These advancements have the potential to improve the safety and efficiency of various industries, leading to significant economic benefits.

5.1. Significance of composite materials in corrosion protection

Composite materials have a significant significance in the field of corrosion protection due to their unique properties. One of the primary advantages of composite materials is their high resistance to chemical attack⁴⁹, making them ideal for use in harsh environments. In addition, composite materials can be designed to have specific chemical resistances, which can enhance their corrosion resistance properties. Composite materials can also be designed to have a high surface area, which can increase their interaction with corrosive substances, leading to enhanced protection^{25,28,39,41}. Furthermore, composite materials can be used to create biomimetic nanohybrid structures that can mimic the protective properties of natural materials, such as the enamel on teeth or the waxy coating on leaves⁷. These structures can provide enhanced corrosion resistance and protection. Overall, the use of composite materials in corrosion protection has the potential to improve the safety and efficiency of various industries, leading to significant economic benefits.

5.2. Types of composite materials used in corrosion prevention.

There are various types of composite materials that are used in corrosion prevention. One type of composite material is polymer matrix composites, which consist of a polymer resin matrix reinforced with fibers or particles. These composites have high strength and resistance to corrosion, making them ideal for use in harsh environments. Another type of composite material is ceramic matrix composites, which consist of a ceramic matrix reinforced with fibers or particles. These composites have excellent resistance to high temperatures and corrosion, making them ideal for use in high-temperature applications. In addition, metal matrix composites are also used in corrosion prevention, which consists of a metal matrix reinforced with ceramic or metal particles. These composites have high strength and resistance to corrosion, making them ideal for use in the aerospace and automotive industries. Furthermore, biomimetic nanohybrid structures containing composite materials have been developed for corrosion prevention. These structures can mimic the protective properties of natural materials, providing enhanced corrosion resistance. Overall, the use of composite materials in corrosion prevention offers a range of options for

designing materials with high resistance to corrosion, improving the safety and efficiency of various industries.

5.3. Examples of biomimetic nanohybrid structures containing composite materials for corrosion prevention applications

Biomimetic nanohybrid structures containing composite materials have shown promising results for corrosion prevention applications. One example is the development of a zinc oxide-based composite coating that mimics the waxy coating on leaves^{51,52,53}. The coating provides enhanced corrosion resistance and self-healing properties by releasing zinc ions in response to corrosion, which then react with oxygen and moisture to form a protective layer⁵⁴. Another example is the use of graphene-based nanocomposites that mimic the structure of fish scales. The nanocomposites are highly resistant to corrosion due to their unique structure, which consists of overlapping graphene layers that provide a barrier against corrosion. Additionally, biomimetic nanohybrid structures inspired by the structure of enamel on teeth have been developed for corrosion prevention^{7,19,23,27}. These structures consist of a calcium phosphate mineral layer on a titanium alloy substrate, providing enhanced corrosion resistance and biocompatibility⁵⁵. Overall, these examples demonstrate the potential of biomimetic nanohybrid structures containing composite materials for corrosion prevention applications, offering innovative solutions for improving the durability and performance of various materials in harsh environments.

6. Conclusion and Future Outlook

In conclusion, composite materials synthesized in biomimetic nanohybrid structures offer numerous benefits for analytical chemistry, surface chemistry, and corrosion prevention applications. These materials have unique properties that can be tailored to specific applications, offering enhanced durability, corrosion resistance, and performance. Additionally, biomimetic nanohybrid structures can mimic the protective properties of natural materials, providing innovative solutions for various industries. In the future, it is expected that there will be further developments in the synthesis and application of composite materials in biomimetic nanohybrid structures. Potential applications include the development of new coatings and materials for use in harsh environments, such as the oil and gas industry, and the development of advanced sensors and diagnostic tools for analytical chemistry applications. Overall, composite materials synthesized in biomimetic nanohybrid structures have the potential to revolutionize various industries and improve the safety, efficiency, and sustainability of our world.

References

1. Huang, P., Zhang, Y., Wang, B. et al. Synthesis of acryloyl copolymer core-shell microspheres with antibacterial activity and surface cationic effects. *J Mater Sci* (2023). <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08475-7>
2. Wang, L., Li, W., Yuan, R. et al. Biomimetic snapping of polyhexahydrotriazine tough actuator driven by supramolecular interaction. *J Mater Sci* 58, 7469–7476 (2023). <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08480-w>
3. Chakraborty, A., Prasad, S., Kant, S. et al. Thermally stable bioactive borosilicate glasses: Composition–structure–property correlations. *Journal of Materials Research* (2023). <https://doi.org/10.1557/s43578-023-01017-6>
4. Zhu, H., Yu, B., Chang, D. et al. Improvement of microstructures and mechanical properties of AZ31 alloy sheets by particle micro-forging process. *Journal of Materials Research* (2023). <https://doi.org/10.1557/s43578-023-01006-9>
5. Lin, C., & Yao, Y. (2023). Corrosion-Resistant Coating Based on High-Entropy Alloys. *Metals*, 13(2), 205. <https://doi.org/10.3390/met13020205>
6. Rane, A. V., & Thomas, S. (2023). Fibers and Polymers in Fiber Reinforced Polymer Composites: A Review. *Composites Science and Technology*, 91–101. https://doi.org/10.1007/978-981-19-8979-7_7
7. Ramazanoğlu, D., Özdemir, F. Biomimetic surface accumulation on *Fagus orientalis*. *Appl Nanosci* 12, 2421–2428 (2022). <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02514-6>
8. Fragou, F., Theofanous, A., Deligiannakis, Y., & Louloudi, M. (2023). Nanoantioxidant Materials: Nanoengineering Inspired by Nature. *Micromachines*, 14(2), 383. <https://doi.org/10.3390/mi14020383>
9. Krywko-Cendrowska, A., di Leone, S., Bina, M., Yorulmaz-Avsar, S., Pailivan, C. G., & Meier, W. (2020). Recent Advances in Hybrid Biomimetic Polymer-Based Films: from Assembly to Applications. *Polymers*, 12(5), 1003. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/polym12051003>
10. de Sousa Victor, R., Marcelo da Cunha Santos, A., Viana de Sousa, B., de Araújo Neves, G., Navarro de Lima Santana, L., & Rodrigues Menezes, R. (2020). A Review on Chitosan's Uses as Biomaterial: Tissue Engineering, Drug Delivery Systems and Cancer Treatment. *Materials (Basel, Switzerland)*, 13(21), 4995. <https://doi.org/10.3390/ma13214995>
11. Aththanayaka, S., Thiripuranathar, G., & Ekanayake, S. (2022). Emerging advances in biomimetic synthesis of nanocomposites and potential applications. *Materials Today Sustainability*, 20, 100206. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100206>

12. Harish, V., Ansari, M. M., Tewari, D., Gaur, M., Yadav, A. B., García-Bentancourt, M. L., Abdel-Haleem, F. M., Bechelany, M., & Barhoum, A. (2022). Nanoparticle and Nanostructure Synthesis and Controlled Growth Methods. *Nanomaterials* (Basel, Switzerland), 12(18), 3226. <https://doi.org/10.3390/nano12183226>
13. Liu, Q., & Wang, X. (2020). Polyoxometalate Clusters: Sub-nanometer Building Blocks for Construction of Advanced Materials. *Matter*, 2(4), 816–841. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.01.020>
14. Navas, D., Fuentes, S., Castro-Alvarez, A., & Chavez-Angel, E. (2021). Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. *Gels*, 7(4), 275. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/gels7040275>
15. Saleh, T. A. (2022). Development and synthesis of nanoparticles and nanoadsorbents. *Surface Science of Adsorbents and Nanoadsorbents*, 127–165. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-849876-7.00004-x>
16. Su, C., Huang, K., Li, H.-H., Lu, Y.-G., & Zheng, D.-L. (2020). Antibacterial Properties of Functionalized Gold Nanoparticles and Their Application in Oral Biology. *Journal of Nanomaterials*, 2020, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2020/5616379>
17. Bhardwaj, G., Kaur, N., & Singh, N. (2023). Implementation of gold and silver nanoparticles in sensing and bioengineering. *Gold and Silver Nanoparticles*, 83–108. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-99454-5.00003-2>
18. Harussani, M. M., Sapuan, S. M., Nadeem, G., Rafin, T., & Kirubananand, W. (2022). Recent applications of carbon-based composites in defence industry: A review. *Defence Technology*, 18(8), 1281–1300. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2022.03.006>
19. Vaiani, L., Boccaccio, A., Uva, A. E., Palumbo, G., Piccininni, A., Guglielmi, P., Cantore, S., et al. (2023). Ceramic Materials for Biomedical Applications: An Overview on Properties and Fabrication Processes. *Journal of Functional Biomaterials*, 14(3), 146. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/jfb14030146>
20. Akere, T. H., de Medeiros, A. M. Z., Martinez, D. S. T., Ibrahim, B., Ali-Boucetta, H., & Valsami-Jones, E. (2022). Synthesis and Characterisation of a Graphene Oxide-Gold Nanohybrid for Use as Test Material. *Nanomaterials*, 13(1), 33. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/nano13010033>
21. Liu, J., Cui, T., & Ding, Y. (2018). Biomimetic gold nanoparticles. *Composites Communications*, 10, 209–216. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2018.10.011>

22. Rosales, A., & Esquivel, K. (2020). SiO₂@TiO₂ Composite Synthesis and Its Hydrophobic Applications: A Review. *Catalysts*, 10(2), 171. <https://doi.org/10.3390/catal10020171>
23. Li, Z., Wang, J., Chen, H., Wang, R., & Zhu, M. (2023). Synthesis of ZnO Nanorod-Decorated Graphene Oxide for Application in Dental Resin Composites. *ACS Biomaterials Science & Engineering*. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.2c01523>
24. Ozkan-Ariksoysal, D. (2022). Current Perspectives in Graphene Oxide-Based Electrochemical Biosensors for Cancer Diagnostics. *Biosensors*, 12(8), 607. <https://doi.org/10.3390/bios12080607>
25. Aghababai Beni, A., & Jabbari, H. (2022). Nanomaterials for Environmental Applications. *Results in Engineering*, 15, 100467. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100467>
26. Mohamed Isa, E. D., Ahmad, H., Abdul Rahman, M. B., & Gill, M. R. (2021). Progress in Mesoporous Silica Nanoparticles as Drug Delivery Agents for Cancer Treatment. *Pharmaceutics*, 13(2), 152. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13020152>
27. Subuki, I., Adnan, N., & Sharudin, R. W. (2018). Biodegradable scaffold of natural polymer and hydroxyapatite for bone tissue engineering: A short review. *AIP Conference Proceedings*. <https://doi.org/10.1063/1.5066975>
28. Boumya, W., Taoufik, N., Achak, M., & Barka, N. (2021). Chemically modified carbon-based electrodes for the determination of paracetamol in drugs and biological samples. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 11(2), 138–154. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2020.11.003>
29. Rocío-Bautista, P., & Termopoli, V. (2019). Metal–Organic Frameworks in Solid-Phase Extraction Procedures for Environmental and Food Analyses. *Chromatographia*, 82(8), 1191–1205. <https://doi.org/10.1007/s10337-019-03706-z>
30. Leau, S.-A., Lete, C., & Lupu, S. (2023). Nanocomposite Materials based on Metal Nanoparticles for the Electrochemical Sensing of Neurotransmitters. *Chemosensors*, 11(3), 179. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/chemosensors11030179>
31. Hajeb, P., Zhu, L., Bossi, R., & Vorkamp, K. (2022). Sample preparation techniques for suspect and non-target screening of emerging contaminants. *Chemosphere*, 287, 132306. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132306>
32. Leau, S.-A., Lete, C., & Lupu, S. (2023). Nanocomposite Materials based on Metal Nanoparticles for the Electrochemical Sensing of Neurotransmitters. *Chemosensors*, 11(3), 179. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/chemosensors11030179>

33. Melnikov, P., Bobrov, A., & Marfin, Y. (2022). On the Use of Polymer-Based Composites for the Creation of Optical Sensors: A Review. *Polymers*, 14(20), 4448. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/polym14204448>
34. Hajeb, P., Zhu, L., Bossi, R., & Vorkamp, K. (2022). Sample preparation techniques for suspect and non-target screening of emerging contaminants. *Chemosphere*, 287(Part 3), 132306. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132306>
35. Das, S., & Das, S. (2021). Properties for Polymer, Metal and Ceramic Based Composite Materials. *Encyclopedia of Materials: Composites*, 815–821. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.11897-1>
36. Seydibeyoğlu, M. Ö., Dogru, A., Wang, J., Rencheck, M., Han, Y., Wang, L., Seydibeyoğlu, E. A., et al. (2023). Review on Hybrid Reinforced Polymer Matrix Composites with Nanocellulose, Nanomaterials, and Other Fibers. *Polymers*, 15(4), 984. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/polym15040984>
37. Ouyang, Y., Huang, Z., Fang, R., Wu, L., Yong, Q., & Xie, Z.-H. (2022). Silica nanoparticles enhanced polysiloxane-modified nickel-based coatings on Mg alloy for robust superhydrophobicity and high corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 450, 128995. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128995>
38. Datta, D., Das, K. P., Deepak, K. S., & Das, B. (2022). Candidates of functionalized nanomaterial-based membranes. In S. Dutta & C. M. Hussain (Eds.), *Membranes with Functionalized Nanomaterials* (pp. 81-127). Elsevier. ISBN 9780323859462. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85946-2.00004-7>
39. Parmigiani, M., Albini, B., Pellegrini, G., Genovesi, M., De Vita, L., Pallavicini, P., Dacarro, G., et al. (2022). Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Chips Based on Silver Coated Gold Nanostars. *Nanomaterials*, 12(20), 3609. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/nano12203609>
40. Sultangazyev, A., & Bukasov, R. (2020). Review: Applications of surface-enhanced fluorescence (SEF) spectroscopy in bio-detection and biosensing. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 30, 100382. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2020.100382>
41. Capelli, D., Scognamiglio, V., & Montanari, R. (2023). Surface plasmon resonance technology: Recent advances, applications and experimental cases. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 163, 117079. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117079>
42. Goyal M., Singh M. (2020). Size and shape dependence of optical properties of nanostructures. *Appl. Phys. A*.126:1–8. doi: 10.1007/s00339-020-3327-9.

43. Jablonska A., Jaworska A., Kasztelan M., Berbec S., Palys B. (2019). Graphene and Graphene Oxide Applications for SERS Sensing and Imaging. *Curr. Med. Chem.* 26:6878–6895. doi: 10.2174/0929867325666181004152247.
44. Trzepieciński, T., Batu, T., Kibrete, F., & Lemu, H. G. (2023). Application of Composite Materials for Energy Generation Devices. *Journal of Composites Science*, 7(2), 55. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/jcs7020055>
45. Egbo, M.K. (2021). A fundamental review on composite materials and some of their applications in biomedical engineering. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 33(8), 557–568. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.07.007>
46. Su, X., Wang, R., Li, X., Araby, S., Kuan, H.-C., Naeem, M., & Ma, J. (2022). A comparative study of polymer nanocomposites containing multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. *Nano Materials Science*, 4(3), 185-204. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.08.003>
47. Yan, H., Wu, Q., Yu, C., Zhao, T., & Liu, M. (2020). Recent Progress of Biomimetic Antifouling Surfaces in Marine. *Advanced Materials Interfaces*, 7(20), 2000966. Portico. <https://doi.org/10.1002/admi.202000966>
48. Wang, C., Wang, Y., Yang, Z., & Hu, N. (2021). Review of recent progress on graphene-based composite gas sensors. *Ceramics International*, 47(12), 16367–16384. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.144>
49. Retraction of: Resistance to chemical attack of cement composites impregnated with a special polymer sulfur composite. (2022). *Corrosion Reviews*, 40(2), 187–187. <https://doi.org/10.1515/corrrev-2022-0005>
50. Ramazanoğlu, D. Özdemir, F. (2021). Intelligent Biomimetic Artificial Form for Lignocellulosic Surfaces. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 21(2), 95–103. <https://doi.org/10.17475/kastorman.1000481>
51. Ramazanoğlu, D. Özdemir, F. (2021). ZnO-based Nano Biomimetic Smart Artificial Form Located on Lignocellulosic Surface with Hydrothermal Approach. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 21(1), 12–20. <https://doi.org/10.17475/kastorman.908596>
52. Ramazanoğlu, D. Özdemir, F. (2020). Intelligent nano biomimetic reflection of hydrothermal approach on lignocellulosic surface. *Turkish Journal of Forestry Türkiye Ormanlık Dergisi*, 324–331. <https://doi.org/10.18182/tjf.695613>,
53. Ramazanoğlu, D. & Özdemir, F. (2020). Ahşap Yüzeyde Akıllı Nano Biyomimetik Hidrotermal Lokasyonlama. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 22 (2), 447-456 . Retrieved from <https://dergipark.org.tr/tr/pub/barofd/issue/54412/695553>

54. Tian, Z., Li, S., Chen, Y., Li, L., An, Z., Zhang, Y., Tong, A., Zhang, H., Liu, Z., & An, B. (2022). Self-Healing Coating with a Controllable Release of Corrosion Inhibitors by Using Multifunctional Zinc Oxide Quantum Dots as Valves. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(41), 47188-47197. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c16151>
55. Katić, J., Krivačić, S., Petrović, Ž., Mikić, D., & Marciuš, M. (2023). Titanium Implant Alloy Modified by Electrochemically Deposited Functional Bioactive Calcium Phosphate Coatings. *Coatings*, 13(3), 640. MDPI AG. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.3390/coatings13030640>

Farklı Mühendislik Yaklaşımlarıyla Kompozit Malzemeler- I

*Composite Materials with Different
Engineering Approaches- I*

Editör: Dr. Öğr. Üyesi Yalçın Boztoprak