



Makale / Research Paper

Misvak, Borik Asit ve Porselen Atığı Takviyeli Polyester Matrisli Kompozitler

Gökhan AÇIKBAŞ^{1,2a*}

¹Mersin Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü. Mersin/TÜRKİYE

²Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve İleri Malzemeler A.B.D. Mersin/TÜRKİYE
gokhanacikbas@mersin.edu.tr

Received/Geliş: 28.07.2021

Accepted/Kabul: 11.10.2021

Öz: Yapılan çalışmada misvak, borik asit ve porselen atığı katkılı polyester matrisli hibrit kompozitlerin mekanik, fiziksel ve antibakteriyel özellikleri farklı uygulamalarda kullanılabilirlikleri hakkında bilgi edinmek için araştırılmıştır. Polimer matrisli kompozit ürünler döküm yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen ürünlerin bulk yoğunluğu, gözenekliliği, üç nokta eğme mukavemeti, eğmede elastik modülü, shore sertliği, darbe direnci gibi fiziko-mekanik özellikleri belirlenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu ile numunelerin parlatılmış ve kırık yüzeyleri incelenmiştir. Antibakteriyel testler ASTM 2180'e göre gerçekleştirilmiş, temas açısı ölçümleri yapılmış, yüzey enerjileri hesaplanarak antibakteriyel etki-temas açısı ilişkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak, fiberimsi yapısı ve kimyasal içeriği nedeniyle misvak katkısının darbe direnci ve antibakteriyel etkiye olumlu etki sağladığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Misvak; borik asit; hibrit kompozit; antibakteriyel, mekanik özellikler.

Miswak, Boric Acid and Porcelain Waste Reinforced Polyester Matrix Composites

Abstract: In the study, the mechanical, physical, and antibacterial properties of polyester matrix hybrid composites with miswak, boric acid, and porcelain waste additives were investigated to obtain information about their usability in different applications. Polymer matrix composite products are produced by the casting method. Physicomechanical properties such as bulk density, porosity, three-point bending strength, elastic modulus in bending, shore hardness, the impact resistance of samples were determined. The polished and fractured surfaces of the samples were examined by scanning electron microscopy. Antibacterial tests were carried out according to ASTM 2180, contact angle measurements were made, surface energies were calculated and the antibacterial effect-contact angle relationship was investigated. As a result, due to its fiber-like structure and chemical content, the positive contribution of the miswak additive to the impact resistance and antibacterial effect was observed.

Keywords: Miswak; boric acid; hybrid composite; antibacterial; mechanical properties.

1. Giriş

Hibrit kompozitler, matriste iki veya daha fazla farklı tipte (kompozisyon ya da şekil) takviye edici bileşenin birleştirilmesiyle yapılan malzemeler olup özelliklerde sinerjik bir şekilde iyileşme sağlanır. Hibrit yapının, tek bir takviye türü ile elde edilemeyecek bir performans sağlaması beklenmektedir. Hibrit kompozit yaklaşımı ile üstün özelliklerden ödün vermeden doğru takviye malzemeleri seçimi ile üretim maliyetinde azalmada sağlanabilir [1-3].

Bu makaleye atıf yapmak için

Açıkbaş, G., "Misvak, Borik Asit ve Porselen Atığı Takviyeli Polyester Matrisli Kompozitler" El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi 2022, 9(1); 335-349.

How to cite this article

Açıkbaş, G., "Miswak, Boric Acid and Porcelain Waste Reinforced Polyester Matrix Composites" El-Cezeri Journal of Science and Engineering, 2022, 9(1); 335-349.

ORCID ID: *0000-0002-5695-3658

Genel olarak endüstriyel mineraller ya da üretim esnasında oluşan atıklar ve fiberimsi malzemeler, kompozit ürünün mekanik ve diğer özellik gereksinimlerinin karşılanması amacıyla hibrit kompozitlerde düşük maliyetli takviye olarak kullanılabilir [3-10]. Lignoselülozik malzemeler (doğal fiberler) endüstriyel fiberlere göre ekonomik oluşları, düşük yoğunluk, toksik olmayışları, yüksek spesifik modül, çevreci oluşları ve atık problemini minimize ettikleri için avantajlara sahiptirler [10-12].

Misvak (*Salvadora persica*) doğal fiber yapıya sahip olup en çok ağız hijyeni için yaygın olarak kullanılan şifalı bitkiler arasındadır [13]. *Salvadora Persica*, kimyasal olarak butanediamide, N-benzyl-2-phenylacetamide, benzyl isothiocyanate, salvadorin, alkaloidler, klorürler, yüksek miktarda florür ve silika, kükürt, C vitamini, uçucu yağlar, az miktarda tanen, saponinler, flavonoidler ve sterollerden oluşmaktadır [14]. Misvak içindeki sülfür, alkaloidler, butanediamide ve N-benzyl-2-phenylacetamide antimikrobiyel etki sağlayan ajanlardır [15]. Literatürde, *Salvadora persica* özlerinin *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus mutans*, *Lactobacillus acidophilus*, *E. coli* ve *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı antimikrobiyal aktivite gösterdikleri belirtilmiştir. *Salvadora persica* ekstraktlarına gram-pozitif bakterilerin genellikle gram-negatiflere göre daha duyarlı olduğu bildirilmiş ve bu durum gram-pozitif bakterilerin zar yapısının gram-negatif olanlardan daha basit olmasına dayandırılmıştır [16]. Misvak, antibakteriyel etkisinin yanı sıra düşük maliyeti, hazır bulunabilirliği nedeniyle de farklı uygulamalar için kullanımı araştırılmaktadır. Diğer yandan misvakın, fiberimsi yapısından dolayı mekanik özellikleri geliştirdiği bilinmektedir. Savaş, misvak takviyeli polimer kompozitlerin mekanik ve abrazif aşınma özelliklerini incelemiştir. Misvak, fiberimsi yapısı nedeniyle doğal fiber takviyeli polimer matrisli kompozitlerin üretimi için aday bir malzeme olmasına rağmen bu konuda çok az sayıda çalışma vardır. Misvak katkılı polimer matrisli kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Khalaf, yapmış olduğu çalışmada, misvağı öğütürerek toz formuna getirmiş ve ısı ile polimerize olan akrilik reçine içerisine ilave ederek misvak tozunun mekanik özellikler (çekme mukavemeti, yüzde uzama, eğme mukavemeti, darbe direnci ve basma mukavemeti) üzerine etkisini araştırmıştır. Diğer araştırmacılar Olewi ve ark. ise misvak fiber uzunluğu ve konsantrasyonun akrilik rezin üzerine etkilerini araştırmışlardır [17-19].

Diğer yandan borik asit bor, oksijen ve hidrojen (H_3BO_3) elementlerini içeren antimikrobiyel ve antifungal etkisi ile bilinen, düşük toksisiteye sahip doğal bir bileşiktir [20]. Borik asit ve tuzları boratlar, 1860'lardan beri tıpta bakterisit, fungusit ve antiseptik olarak kullanılmaktadır [21]. Bahsi geçen özelliklerinden dolayı bor bileşikleri sağlık alanında eczacılık, diş hekimliği, kanser tedavisi ve eklem, kemik, vb. hastalıkların tedavisinde ve hastane enfeksiyonlarının engellenmesinde kullanılmaktadır [22-25]. Ancak bor miktarı arttığında zehirli etki göstermektedir. İlhan ve ark. nın yaptığı çalışmada borik asidin *Listeria (L.) monocytogenes* ve *Staphylococcus (S.) aureus*'a karşı antibakteriyel etkinliği çalışılarak borik asidin minimal inhibitör konsantrasyonu (MİK) ve minimal bakterisidal konsantrasyonu (MBK) *L. monocytogenes* için 1/32 (1.93 mg/ml), *S. aureus* için ise 1/16 (3.80 mg/ml) olduğu bildirilmiştir [26].

Diğer yandan porselen, mullit, kuvars kristalleri ve camsı faz içeren seramik bir üründür. Porselen ürün imalatı sırasında önemli miktarda porselen atığı oluşmaktadır. Porselen atıkları genelde depolama alanlarına bırakılır ve çok az miktarı geri dönüşüme uğrar. Bu nedenle, üretim maliyetlerini düşürecek geri kazanım yöntemleri ve çevrenin korunması açısından bu tür atıkların tekrar kullanımı önemlidir [27]. Atabey ve ark., seramik sağlık gereci ürün atıklarını jeopolimer yapımında kullanarak mekanik özellikler üzerine etkisini değerlendirmişlerdir [28].

Bu nedenle yapılan çalışmada, üretim maliyetini düşürmek ve polimer fazın mekanik ve fiziksel özelliklerini geliştirmek için porselen atığı, fiberimsi yapısı nedeniyle mekanik özellikleri iyileştirmek ve kimyasal yapısı nedeniyle antibakteriyel etki için misvak ve Dünya'daki en önemli rezervleri ülkemizde bulunan bor madeninin bir yan ürünü olan borik asit ise antibakteriyel etkisi

için kullanılarak hibrit polyester matrisli kompozitler üretilmiştir. Geliştirilen kompozitlerin mekanik özellikleri başta olmak üzere, fiziksel ve antibakteriyel özellikleri araştırılmış, mikroyapı-fiziko-mekanik özellik ilişkisi ve temas açısı - antibakteriyel özellik ilişkisi açıklanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

Çalışmada dolgu elemanı olarak Porland porselenden temin edilen kırık porselen atıkları kullanılmıştır. Etibor madencilikten temin edilmiş borik asit tozu antibakteriyel etki sağlamak için ve misvak lifleri (Haşimi Gold, Pakistan) antibakteriyel etki ve mekanik özellikleri iyileştirmek için kullanılmıştır. Kompozit takviye bileşenlerinin hazırlanması ve analizlerine yönelik prosedür Şekil.1’de şematik olarak verilmiştir. Porselen atıkları Fritsch Pulverisette 9 model halkalı kırıcıda toz haline getirilmiş, elde edilen tozlar 90 mikronluk elekten elenmiş ve elek altı tozlar dolgu elemanı olarak kullanılmıştır. Bulk haldeki misvak ince ince dilimlenmiş, 50 °C’lik etüvde bir gün süreyle kurutulmuş, halkalı kırıcıda boyut küçültme işlemi yapılarak 500 mikronluk elekten elenmiş ve elek altı malzeme takviye elemanı olarak kullanılmıştır. Borik asit tozu 50 °C’lik etüvde bir gün süreyle kurutma işlemi sonrası kullanılmıştır. Matris malzemesi olarak, Polipol 383-G Poliya A.Ş. firmasına ait masif üretimde kullanılan akrilik modifiyeli döküm polyesteri kullanılmıştır. Sertleştirici olarak metil etil keton peroksit (Butanox M-60, Akzo Nobel) ve hızlandırıcı olarak kobalt (Akcobalt cx1, Akpa Kimya) solüsyonu kullanılmıştır.

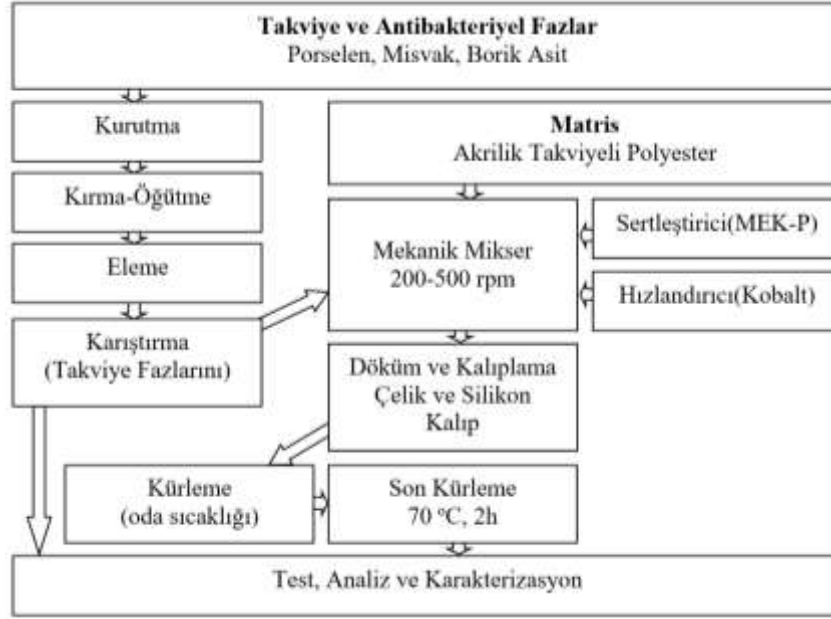


Şekil 1. Dolgu-takviye fazlarının hazırlanma süreci ve uygulanan analizler

2.2. Kompozit Hazırlama İşlemleri

Partikül şeklinde olan porselen atığı ve borik asit ile lifli şekillerde olan misvak takviye elemanları hibrit yapıda polimer matrisli kompozit eldesi için polyester matris ile karıştırılıp, döküm metodu kullanılarak üretilmiştir (Şekil 2). Döküm işlemi için polyester, takviye oranı 1:1 olacak şekilde reçeteler hazırlanmıştır (Tablo 1). Kullanılan takviye elemanlarının etkisini görmek amacıyla saf

polyesterden de döküm yapılmıştır. Porselen faz dolgu elemanı olarak kullanıldığı için kompozit içindeki oranı yüksek tutulmuştur.



Şekil 2. Kompozit hazırlama basamakları

Tablo 1. Çalışmada hazırlanan kompozitlere ait reçeteler

Reçete Kodları	Polyester (ağ.%)	Porselen (ağ.%)	Misvak (ağ.%)	Borik Asit (ağ.%)
SP	100	-	-	-
PA1	50	50	-	-
PMA1	50	49	1	-
PMA10	50	40	10	-
PBA1	50	49	-	1
PBA10	50	40	-	10

Halkalı kırıcı yardımı ile öğütülüp, elenen dolgu ve takviyeler etüvde 50°C’de kurutulmuş ve nem tutmaması için desikatör içinde kullanılıncaya kadar saklanmıştır. Döküm yapılacak metal ve silikon kalıplara PVA esaslı kalıp ayırıcı sürülüp oda koşullarında bırakılarak döküme hazır hale getirilmiştir. Hibrit kompozitlere ilave edilecek reçetelere uygun olarak tartılan takviyelerin homojen dağılımı için 1 dakika süre ile 200 rpm hızındaki aksenal bilyalı değirmende karıştırma işlemi yapılmıştır. Elde edilen karışımlar, düşük hızlarda mekanik karıştırıcıda karıştırılan akrilik modifiyeli polyestere yavaş yavaş eklenmiştir. 200-500 rpm hız aralığında 15 dakika süre ile karıştırma işlemine tabi tutularak karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlara hızlandırıcı ve sertleştirici ilave edilerek önceden hazırlanan kalıplara döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Yeterli sertliğe ulaşan numuneler kalıplardan çıkarılarak düz bir zeminde bekletildikten sonra etüvde 70 °C’de 2 saat süre ile son kürleme işlemine tabi tutularak numunelerin son sertliğine ulaşması sağlanmıştır. Elde edilen numuneler düz bir zeminde test analiz işlemi yapılıncaya kadar saklanmıştır.

2.3. Kompozitlere Uygulanan Test ve Analizler

2.3.1. Fiziksel Özellikler: Teorik ve Bulk Yoğunluk, Toplam Gözeneklilik

Hibrit kompozit ürünlerin bulk yoğunluğu, yoğunluk ölçüm kitli hassas terazi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Eşitlik 1’de bulk yoğunluk, Eşitlik 2’de % teorik yoğunluk ve Eşitlik 3’de % toplam gözeneklilik hesaplamalarında kullanılan denklemler verilmiştir. Tüm kompozit ürünlerin teorik yoğunluk değerleri, polyester matrisin yoğunluk değeri, içerdiği takviye fazlarının yoğunluk değeri ve hacim oranlarına bağlı olarak Eşitlik 4’de verilen kompozit karışım kuralına göre hesaplanmıştır.

$$\text{Bulk Yoğunluk} = \frac{W_1}{W_3 - W_2} \times \rho_{su} \quad (1)$$

$$\% \text{ Teorik Yoğunluk} = \frac{\text{Bulk Yoğunluk}}{\text{Teorik Yoğunluk}} \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ Toplam Gözeneklilik} = 100 - \% \text{ Teorik Yoğunluk} \quad (3)$$

burada, W_1 kuru ağırlık, W_2 suda asılı kalan ağırlık, W_3 yaş ağırlıktır.

$$\rho_c = \rho_m \cdot V_m + \rho_{r1} \cdot V_{r1} + \rho_{r2} \cdot V_{r2} \quad (4)$$

burada ρ_c , kompozitin teorik yoğunluğu, ρ_m , matrisin teorik yoğunluğu, ρ_r , takviye fazın teorik yoğunluğu, V_m , matrisin hacim oranı, V_r , takviyenin hacim oranıdır

2.3.2. Mekanik Özellikler: Eğme Testi, Eğmede Elastik Modülü, Sertlik, Darbe Dayanımı

Çalışma kapsamında üretilen hibrit kompozitlerin üç noktalı eğme dayanımı testi TS 985 EN ISO 178 standardına uygun olarak Shimadzu marka Universal test cihazında yapılmıştır. Her reçeteye ait standartlara uygun 5 adet numuneye 2 mm/min. hızındaki yük uygulanarak tespit edilen kırılma yüküne göre eğme mukavemeti değerleri aşağıda verilen Eşitlik 5 kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlikte, eğme mukavemeti (σ), kuvvet (P), destekler arası mesafe (L), numunenin genişliği (b) ve numunenin kalınlığı (d) ile gösterilmiştir.

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (5)$$

Hibrit kompozitlerin elastik modül değerleri Eşitlik 6 kullanılarak hesaplanmıştır. Eşitlikte, (E) elastik modül, eğim (m), destekler arası mesafe (L), numunenin genişliği (W) ve numunenin kalınlığı (D) ile gösterilmiştir.

$$E = \frac{L^3}{4 \cdot W \cdot D^3} \cdot m \quad (6)$$

Sertlik testleri 50mm*50mm*5mm boyutlarında numunelerden, Shore-D sertlik cihazı kullanılarak 5 kg yük altında gerçekleştirilmiştir. Numuneler üzerinden beş farklı noktadan elde edilen sertlik değerlerin ortalaması kullanılmıştır.

Numunelerin darbe direnci, Devotrans darbe test cihazı ile ölçülmüştür. Testler ISO EN 180 U standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. 80x10x4 mm boyutlarındaki numuneler 6J’luk çekiç darbesine maruz kalmıştır. Testler için 5 adet numune kullanılmıştır. Numunenin kırılması için iletilen çekiç enerjisi Eşitlik 7 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$a_{ui} = \frac{E_c}{h \cdot b} \times 1000 \quad (7)$$

burada, E joule (J) cinsinden iletilen enerjidir, h mm cinsinden numune kalınlığıdır, b mm cinsinden numune genişliğidir, a_{iu} kJ/m² cinsinden darbe direncidir.

2.3.3. Antibakteriyel Testler

Antibakteriyel test için tüm yüzeyler test öncesi ilk olarak 2000'lik polisaj diski ile parlatma işlemine tabi tutulmuş vedaha sonra 220'lik zımpara diski ile yüzey aşındırılmıştır. Daha sonra temizlenip kurutulan yüzeylere, ASTM 2180 (Standard test method for Determining the Activity of Incorporated Antimicrobial Agent in Polymeric or Hydrophobic Materials)'e göre *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 ve *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442 bakterilerine karşı antibakteriyel aktivite testi yapılmıştır. Bu amaçla referans kültürler, Tryptic Soy Broth besiyerinde, 35°C'de 18 saat geliştirilmiştir. Bu kültürlerden, 10⁶ kob/mL olacak şekilde 45 °C'ye soğutulmuş yarı-katı agara aktarılmıştır. Bu kültür süspansiyonundan 100 µL alınarak önceden UV ile steril edilmiş örneklerin üzerine yayılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek amacıyla 0. saatte SP kodlu örnek kontrol grubu olarak kullanılmış ve organizma aktarıldıktan hemen sonra analize alınmıştır. İnokülasyon sonrası örnekler 35°C'de 24 saat inkübe edilmiştir. İnkübasyonun ardından örnekler nötralizer içerisine aktarılmış ve vorteksleme işlemi ile örneklerin üzerinde bulunan organizmaların sıvı ortama geçmesi sağlanmıştır. Antibakteriyel örneklerde canlı kalan mikroorganizma sayısını belirlemek üzere dilüsyonlar hazırlanıp petri kaplarına 1'er mL aktarılmış, üzerine 15 mL Tryptic Soy Agar dökülmüştür. 35°C'de 48 saatlik inkübasyonun ardından koloniler sayılmış ve antibakteriyel test tamamlanmıştır.

2.3.4. Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı ve yüzey serbest enerjisi (SFE) ölçümleri, su ve diiyodometan kullanılarak temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak (Kruss, DSA-25) elde edilmiştir. SFE hesaplamaları, Young denkleminde[29] ve Fowkes [30] ve Owens, Wendt, Rabel ve Kaelble (OWRK yöntemi) [31,32] tarafından geliştirilen iki bileşenli bir modele göre yapılmıştır [33].

2.3.5. Mikroyapısal Analizler

Hibrit kompozit hazırlamada kullanılan porselen atığı, borik asit ve misvak fiberlerinin mikroyapısal özellikleri Zeiss Supra 40 VP model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak ve kimyasal kompozisyonları EDX dedektörü ile belirlenmiştir. Kompozit ürünlerin mikroyapı incelemeleri SEM-SE modu ile gerçekleştirilmiştir. Parlatılmış ve kırık yüzeylerden görüntüler alınmıştır.

2.3.6. Faz Analizi

Hibrit kompozit hazırlamada kullanılan porselen atığı, borik asit ve misvak fiberlerinin faz yapısı Panalytical marka XRD cihazı kullanılarak, 2 teta 10-80° aralığında çekim yapılarak belirlenmiştir.

2.3.7. He Gaz Piknometresi ile Gerçek Yoğunluk Tayini

Polyester matris ve takviye elemanlarının gerçek yoğunluk değerleri Micromeritics marka Accupyc II 1340 model He gaz piknometresi cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Başlangıç Malzemelerinin Karakterizasyonu

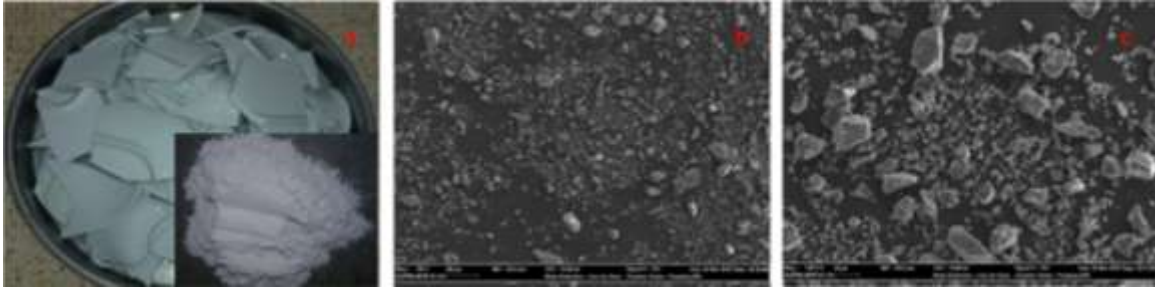
Kompozit malzeme bileşenlerinin gerçek yoğunluk ölçümleri He-gaz piknometresi kullanılarak

gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 2’de verilmektedir. Çalışmada kullanılan porselen atığı 2.6 g/cm^3 değer ile en yüksek yoğunlukta, borik asit ve misvak sırasıyla 1.51 ve 1.58 g/cm^3 yoğunlukta ve polyester matris 1.2 g/cm^3 ile en düşük yoğunlukta. Bu değerler kompozit ürünlerin % toplam gözeneklilik (porozite) miktarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

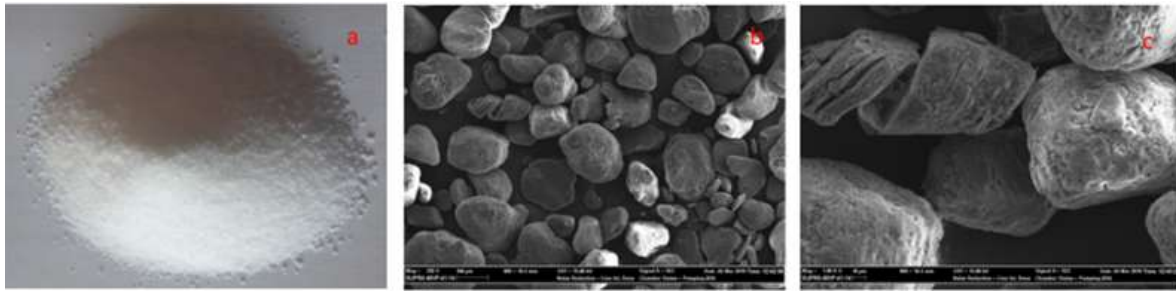
Tablo 2. Çalışmada kullanılan malzemelerin He gaz piknometresi ile ölçülen gerçek yoğunlukları

Bileşen	Gerçek yoğunluk (g/cm^3)
Polyester	1.20
Porselen	2.60
Borik Asit	1.51
Misvak	1.58

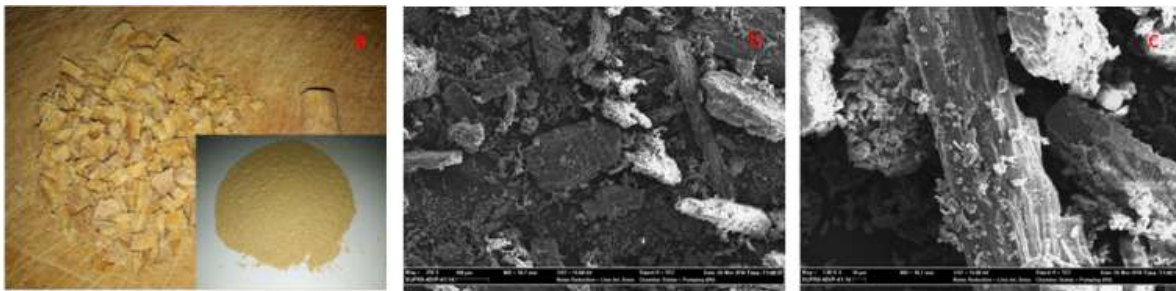
Kompozit takviye bileşenlerine ait makro ve mikroyapı görüntüleri Şekil 3-5’de verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde, porselen partiküllerinin $1-100 \mu\text{m}$ arasında kısmen küresel, keskin köşeli tanelerden meydana geldiği, borik asit partiküllerin $20-200 \mu\text{m}$ arasında değişen boyutlarda ince tabakalar şeklinde istiflenmiş küresel şekilli bir yapıda olduğu, misvak liflerinin $5-500 \mu\text{m}$ arasında değişen boyutlarda çubuksu ve küresele yakın şekilde, lifli bir yapıdan oluştuğu, görülmektedir.



Şekil 3. Porselen atığının (a) dijital fotoğraf görüntüsü, SEM-SE görüntüsü (b) 250x ve (c) 1000x

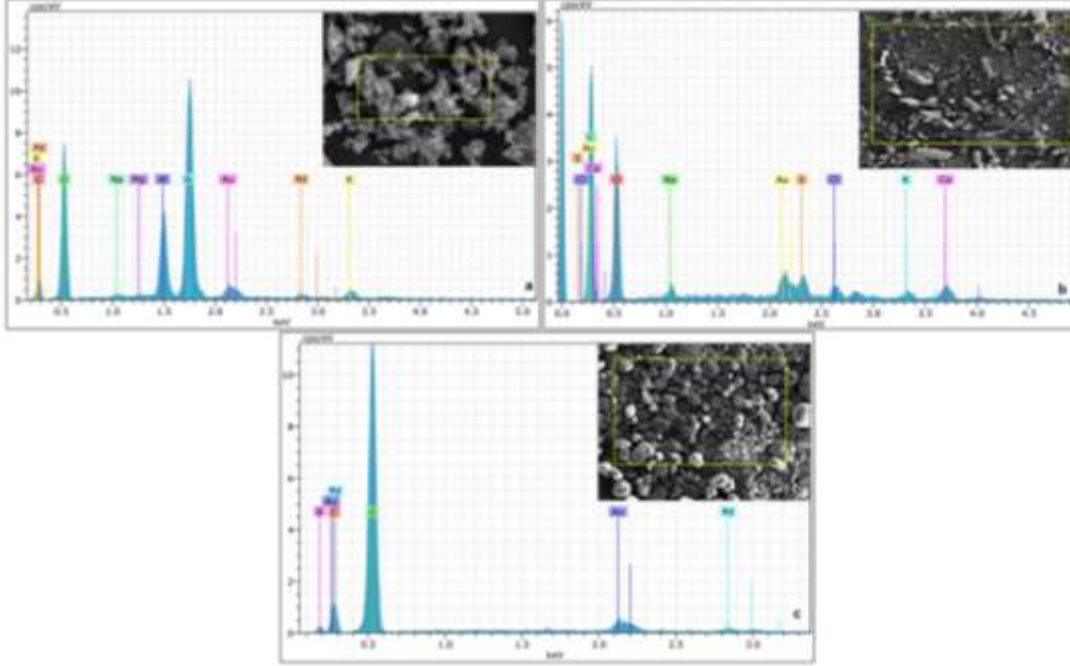


Şekil 4. Borik asit tozunun (a) dijital fotoğraf görüntüsü, SEM-SE görüntüsü (b) 250x ve (c) 1000x

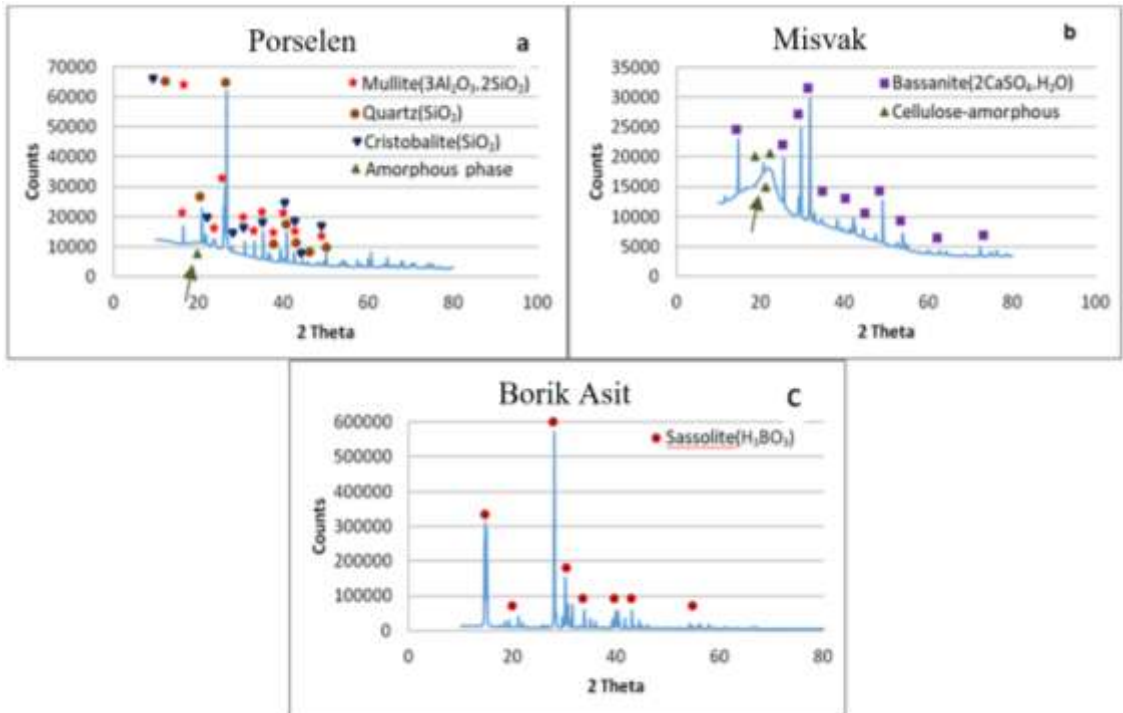


Şekil 5. Misvak bitkisinin (a) dijital fotoğraf görüntüsü, SEM-SE görüntüsü (b) 250x ve (c) 1000x

Çalışmada kullanılan porselen, misvak ve borik asit takviye bileşenlerine ait SEM-EDX spektrometresi kimyasal analiz spektrumları Şekil 6a, b ve c'de, XRD spektrumları ise Şekil 7a, b, c'de verilmiştir. Kimyasal analizde görülen Au ve Pd pikleri analiz öncesinde numune yüzeyinde elektriksel şarjlanmayı önlemek için yapılan kaplamadan kaynaklanmakta, ayrıca numunelerin analiz için karbon banda yapıştırılması nedeniyle C elementinin pik şiddetinde artış olmuştur. Porselen atıklarının EDX spektrumu incelendiğinde yüksek miktarda Si, Al, O ve düşük miktarda K, Na ve Mg elementleri (Şekil 6a) içerdiği görülmektedir. XRD'den elde edilen kuvars, kristobalit, mullit ve amorf fazlarda (Şekil 7a) bu sonucu doğrulamaktadır.



Şekil 6. Kompozit takviye/dolgu bileşenlerine ait SEM-EDX spektrometreleri; a) Porselen, b) Misvak, c) Borik Asit

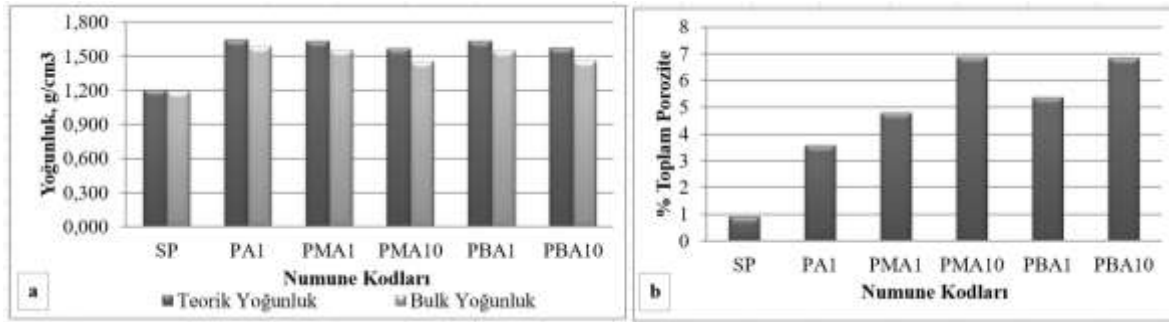


Şekil 7. Kompozit takviye bileşenlerine ait XRD spektrumları; a) Porselen, b) Misvak, c) Borik Asit

Misvak yapısında C, O, Ca, S, Na, Cl elementleri tespit edilirken (Şekil 6b), cihaz tespit yeteneğinin dışında kalan H elementi belirlenememiştir. XRD’inde çıkan kalsiyum sülfat fazı olan bazanit ($2CaSO_4 \cdot H_2O$) ve selüloz ($(C_6H_{10}O_5)_n$) fazları da (Şekil 7b) kimyasal analiz sonuçlarını doğrulamaktadır. Borik asit numunesinde, B ve O elementlerinin (Şekil 6c) varlığı belirlenirken, cihaz tespit yeteneğinin dışında kalan H elementi belirlenememiştir. Bu sonuçlar XRD’den elde edilen sassolit fazının (Şekil 7c) varlığını teyit etmektedir.

3.2. Fiziksel Özellikler

Hazırlanan kompozit numunelere ait fiziksel özelliklere ait test sonuçları Şekil 8a,b’de verilmektedir. Beklendiği üzere SP kodlu takviye fazı içermeyen matris oldukça düşük toplam gözeneklilik (porozite) miktarına $<1\%$ sahiptir. Bunun nedeni polimerin viskozitesinin oldukça düşük olması nedeniyle süreç esnasında oluşan hava kabarcıklarının daha kolay ve hızlı tahliye etmesidir. Bu durumda polimer kalıbı hızlı bir şekilde doldurmakta ve karıştırma yada döküm esnasında yapıda oluşan hava kabarcıklarını düşük viskozitesi nedeniyle hemen atarak bulk yoğunluğunu arttırmakta ve gözenek oluşumunu azaltmaktadır.



Şekil 8. Hibrit kompozitlere ait a) teorik yoğunluk, bulk yoğunluk ve b) % toplam porozite miktarı

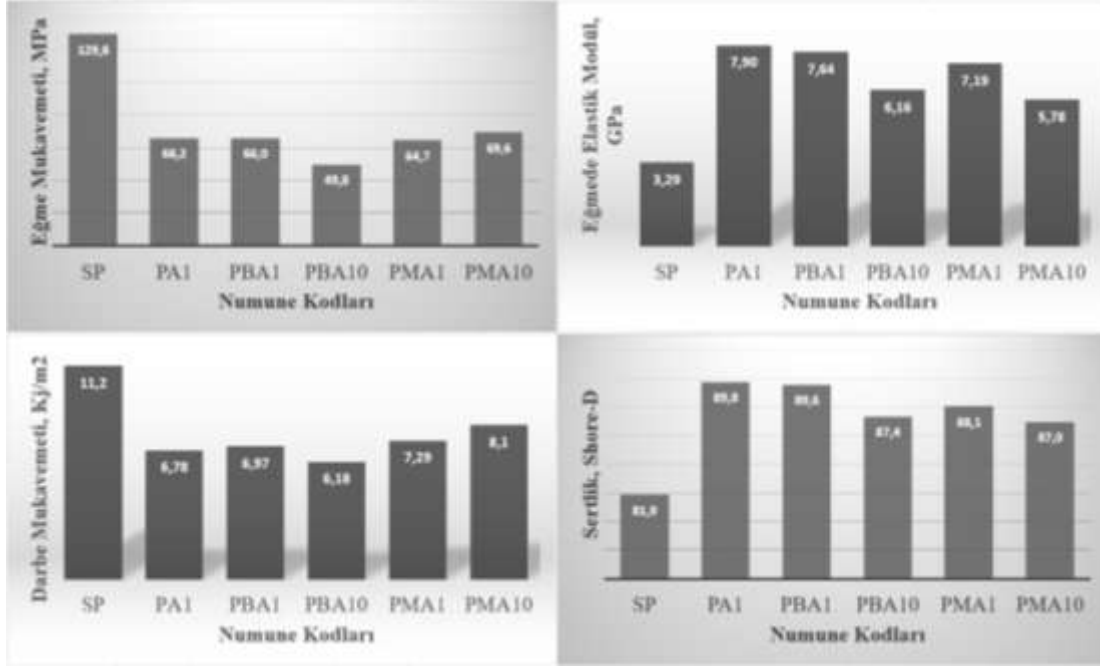
Polimer matrise ağ. %50 porselen tozu ilavesiyle artan viskozite ve proses (karıştırma, döküm, vb.) kaynaklı nedenlerden dolayı toplam gözeneklilik değeri SP numunesinde $<1\%$ iken PA1 numunesinde $\%3.6$ 'ya çıkmış olup yapıya giren porselen fazının yüksek teorik yoğunluk değeri ve artan karışım viskozitesi nedeniyle hem bulk yoğunluk değeri hem de % toplam gözeneklilik değeri saf polimer numunesine göre artmıştır.

Hibrit yapıları kompozit numunelerde toplam gözenek değerinin, özellikle porselen atığı ile birlikte yapıya ikinci takviye elemanı olarak ilave edilen lifli yapıda misvak ve partikül şeklindeki borik asit fazı ilavesiyle artmıştır. Ağırlıkça $\%1$ misvak/borik asit ilavesiyle PA1 numunesinde görülen toplam gözenek değeri $\sim\%3.6$ seviyesinden sırasıyla $\sim\%4.8$ ve $\sim\%5.3$ değerlerine çıkmıştır. Misvak ve borik asit miktarı $\%10$ 'a çıkartıldığında, toplam gözenek değeri PA1 kodlu numunenin $\sim\%3.6$ 'lık toplam gözenek seviyesinden sırasıyla $\sim\%6.9$ ve $\sim\%6.8$ değerlerine çıkmıştır. Bu durum her iki numuneninde tane şekli, miktarı ve polimer tarafından ıslatma karakterinden kaynaklanmaktadır. Artan misvak ve borik asit miktarı ile artan gözeneklilik seviyesine bağlı olarak bulk yoğunluk değerleri de hibrit kompozit numunelerinde azalmıştır.

3.3. Mekanik Özellikler

Şekil 9'da saf polimer ve kompozit ürünlere ait mekanik özelliklerin değişimi verilmiştir. Eğme mukavemeti değerleri saf polimer için 129,8 MPa olup, kompozit ürünlerin eğme mukavemetleri 66,2 - 49,8 MPa arasında değişmektedir. Saf polimere ait eğme mukavemeti değerini hazırlanan

kompozit ve hibrit kompozit numunelere göre daha yüksektir. Bu durum saf polimerin yüksek süneklilik ve düşük elastisite modülü değeri ile ilişkili olduğu kadar polimer yapıya giren takviye fazının yapı içinde homojen dağılımı, takviye türü ve miktarı, takviyenin tane boyut ve şekli, proses kaynaklı gözenek oluşumu ve polimerin takviyeyi ıslatma özellikleri vb. etkenlerden etkilenmektedir [3,27,34]. Saf polimere ağırlıkça %50 oranında porselen atığı ilave edildiğinde eğme mukavemetinin saf polimere göre \approx %50 oranında azaldığı görülmüştür. Bu durum ilave edilen porselen atığının polimer matrise göre daha rijit olmasından kaynaklanmaktadır [35].

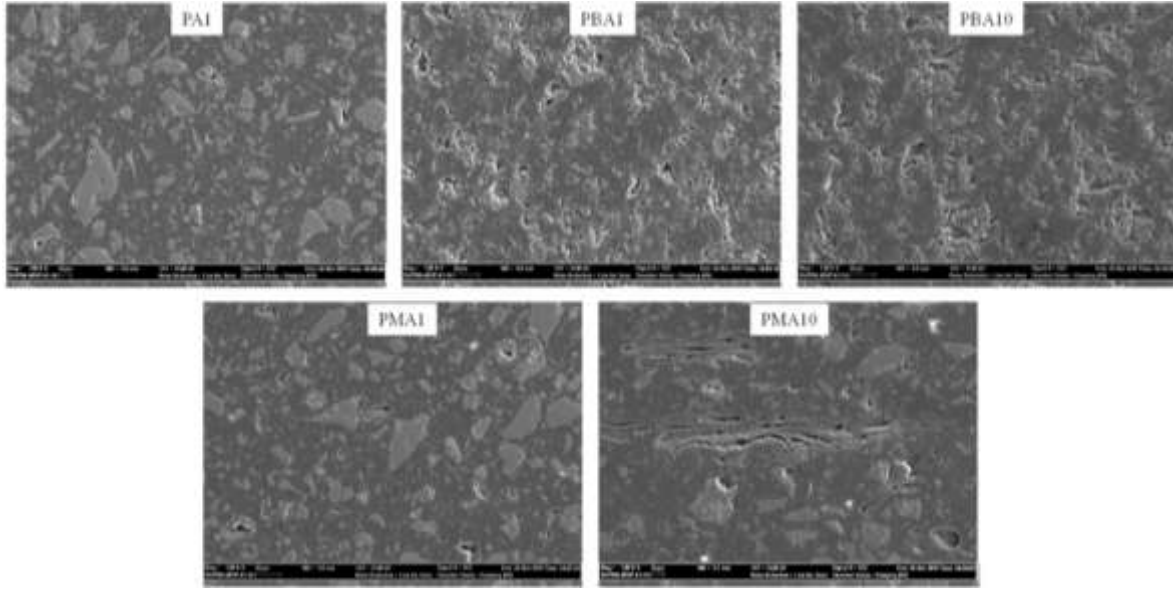


Şekil 9. Saf polimer ve hibrit kompozitlerin mekanik özellikleri

Polyester matrise, ağırlıkça %49 porselen atıkla beraber ağırlıkça %1'lik borik asit ilavesinin sadece porselen atık içeren PA1 kodlu numune ile benzer eğme mukavemeti değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Porselen atık miktarının ağırlıkça %40, borik asit miktarının ağırlıkça %10 olduğu kompozisyonda eğme mukavemetinde PA1 ve PBA1 kodlu numuneye göre belirgin bir azalma görülmektedir. Bu durum borik asitin polimer matris tarafından iyi ıslatılmaması, borik asitin sahip olduğu tane şekli ve boyutu, gözenek miktarı, matris-takviye fazı bağlanma yüzeyi ile ilgilidir. Borik asit küresel şekilli tane yapısına sahip olsa da tane içinde katmanlı bir yapıya sahip olup bu noktalar çatlak merkezleri oluşturabilir (Şekil 10,11).

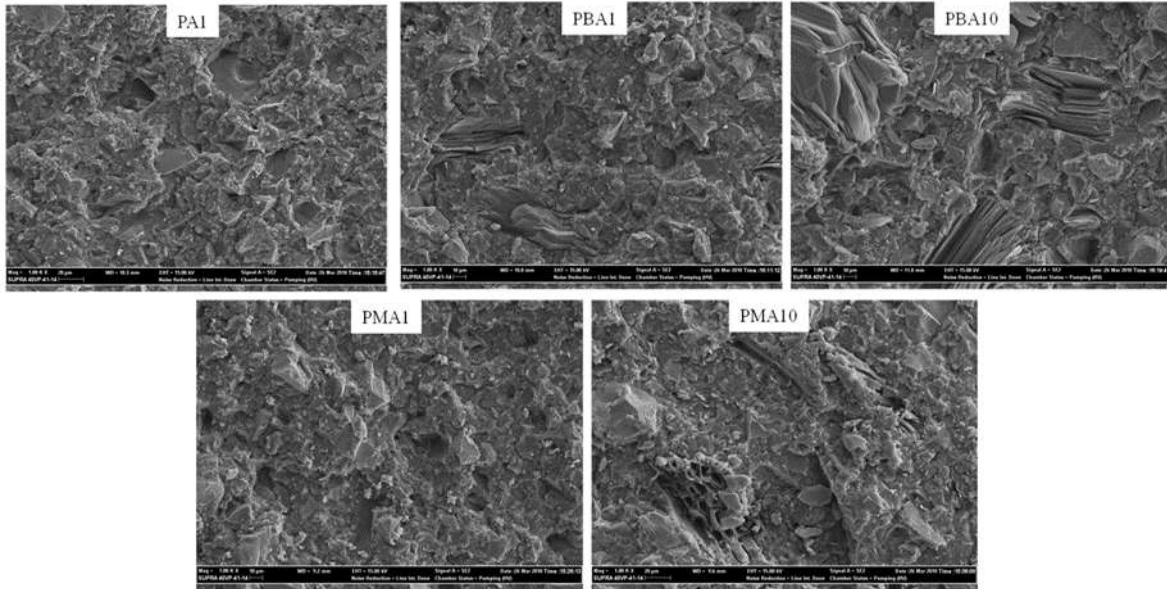
Ağırlıkça %10 misvak ilaveli PMA10 numunesinin arakesitini incelediğimizde matris ile takviye faz arasında zayıf bağlanma vardır (Şekil 10,11) ve misvak fazının kendi fiziksel yapısı nedeniyle boşluklar bulunmaktadır (Şekil 12). Bu durum eğme mukavemetinin saf polimere göre daha düşük değerde olmasında etkili olsada fiberimsi tane yapısı nedeniyle diğer kompozit örneklerine göre nispeten daha yüksek değer almasında etkili olmuştur. Sadece porselen atığı dolgulu kompozit (PA1) ve porselen atığının yanı sıra ağırlıkça %1 borik asit partikülleri içeren hibrit kompozit (PBA1) numuneler benzer eğme mukavemeti (66,2 ve 66 MPa) değerlerine sahiptir. Porselen atığına ilaveten yapıya ağırlıkça %1 borik asit ilavesi ara yüzey bağlanmasını ve eğme mukavemetini olumsuz etkilememiştir (Şekil 10,11). En düşük eğme mukavemetine sahip numune porselen atığı ve ağırlıkça %10 borik asit partiküllerine sahip PBA10 hibrit kompozitidir. Yapıya katılan ağırlıkça %10 borik asit ilavesi yapısı dolayısıyla ve proses ile karışım viskozitesini olumsuz etkilediği için mukavemette daha fazla azalma gözlenmiştir. Parlatılmış yüzey SEM-SE görüntüleri incelendiğinde (Şekil 10)

matris-takviye bağlanmasının zayıf olduğu ve ara kesit SEM-SE görüntülerinde ise borik asit partiküllerinin tabakalı ve boşluklu yapıları, mukavemetteki azalmayı açıklamaktadır (Şekil 11).



Şekil 10. Kompozit numunelerin yüzeyden alınmış SEM-SE görüntüleri (1.000x)

Diğer yandan saf polimer 3.29 GPa elastik modül değerine sahip iken, takviye fazların ilavesi ile elastik modül değeri tüm kompozit yapılarda artmıştır (Şekil 9). En yüksek elastik modül değerine sahip kompozit PA1 numunesidir. Yapıya ikinci takviye elemanlarının ilavesi ile üretim süreci artan viskozite ile zorlaştırdığı ve bu nedenle yapıda gözenekler oluştuğu için elastik modül değerlerinde düşüş gözlenmiştir (Şekil 10,11).

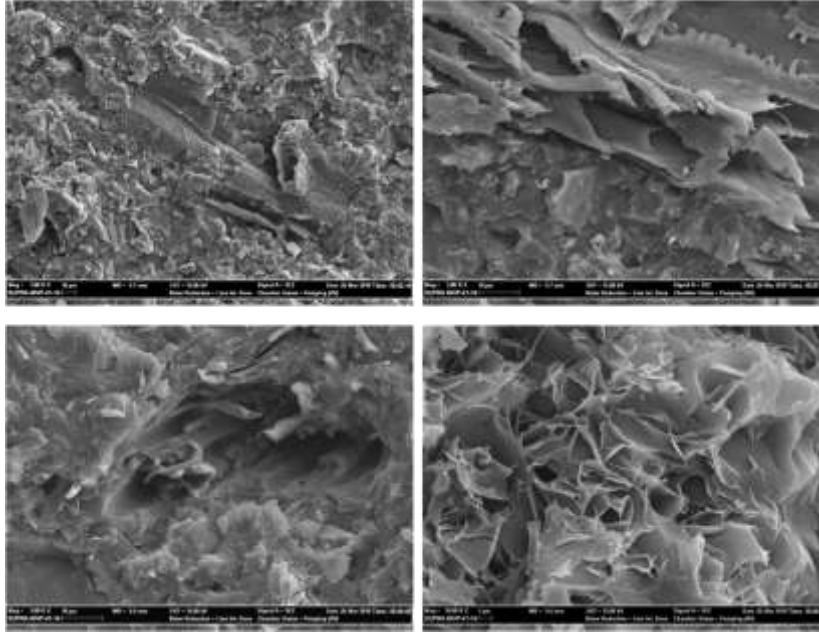


Şekil 11. Kompozit numunelerde kırık yüzeyden alınmış SEM-SE görüntüleri (1.000x)

Darbe direnci değerlerini incelediğimizde (Şekil 9) en yüksek darbe direnci saf polimerde elde edilmiştir (11.2 KJ/m²). Takviye fazlarının ilavesiyle darbe direncinde azalma gözlenmiştir. En yüksek darbe direncine (8.1 KJ/m²) sahip kompozit ağ. %10 misvak ve %40 porselen atığı takviyeli kompozit üründür. Misvak fiberimsi yapısı nedeniyle çarpma dayanımı üzerine nispeten olumlu

etkisi olmuştur (Şekil 12). %1 misvak ve %49 porselen atığı takviyeli kompozit ürün 7.29 KJ/m² değerinde çarpma dayanımına sahip olup misvak ilavesinin çarpma dayanımına %1'lik ilavesi bile olumlu etki sağlamıştır.

Saf polyester ve kompozit ürünlere ait Shore sertlik değerleri (Şekil 9) incelendiğinde, beklendiği üzere saf polyester ürünün sertliği düşük iken rijit, sert takviye fazlarının yapıya ilavesiyle sertlik değeri artmıştır. En yüksek sertlik değerine sahip olan numuneler PA1 ve PBA1 kodlu sadece porselen atığı ve %49 porselen atığı %1 borik asit katkılı kompozitlerdir (89.8 ve 89.6). Diğer yandan tüm takviyeli kompozitlerin sertlik değerleri birbirine yakın olup 87 ile 89.8 aralığında değişmektedir.



Şekil 12. Misvak fiberleri (ağ. %10) ve porselen atığı (ağ. %40) ile takviye edilmiş hibrit kompozitin farklı büyütmelelerdeki SEM-SE kırık yüzey görüntüleri

3.4. Antibakteriyel Aktivite Sonuçları

Kompozit ürünlerin kullanıldığı kişisel ya da halka açık ortamlarda, ürün yüzeyleri farklı etkilere maruz kalarak aşınmaktadır. Bu nedenle numune yüzeyleri aşındırıldıktan sonra anti bakteriyel testler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 3'de verilmiştir. Saf polimerde dahil olmak üzere geliştirilen kompozitlerin etkin bir antibakteriyel aktiviteye sahip olmadığı görülmüştür. Etkin bir antibakteriyel aktivite için bakteri miktarında >%99 bir azalma olmalıdır [33]. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde antibakteriyel etkiye sahip olan borik asit ve misvak takviyeli polimer matrisli kompozitlerin saf polimer ve sadece porselen atığı takviyeli kompozite göre daha etkin bir antibakteriyel etki sağladıkları tespit edilmiştir. Staphylococcus aureus için borik asit katkısı %32.59 oranında bakteri üremesini azaltırken misvak katkısı daha iyi antibakteriyel etki göstererek %46.30 oranında bakteri üremesini azaltmıştır. Pseudomonas aeruginosa için, borik asit katkısı %25.26 oranında bakteri üremesini azaltırken misvak katkısı daha iyi antibakteriyel etki göstererek %33.16 oranında bakteri üremesini azaltmıştır.

3.5. Temas Açısı Ölçümü

Literatürde hidrofobik yüzeylerin aynı zamanda antibakteriyel etki sağladığı bildirilmiştir [36]. Bu nedenle geliştirilen numunelerin temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş (Şekil 13a), su ve

diodometan sıvıları kullanılarak yüzey enerjileri hesaplanmıştır (Şekil 13b). Tüm yüzeylerin su ile yaptıkları temas açısı diiodometan ile yaptığı temas açısına göre daha yüksektir. Saf polimer yüzeyin temas açısı ile kompozit yüzeylerin temas açılarının birbirine yakın olduğu görülmüştür (~70-79°).

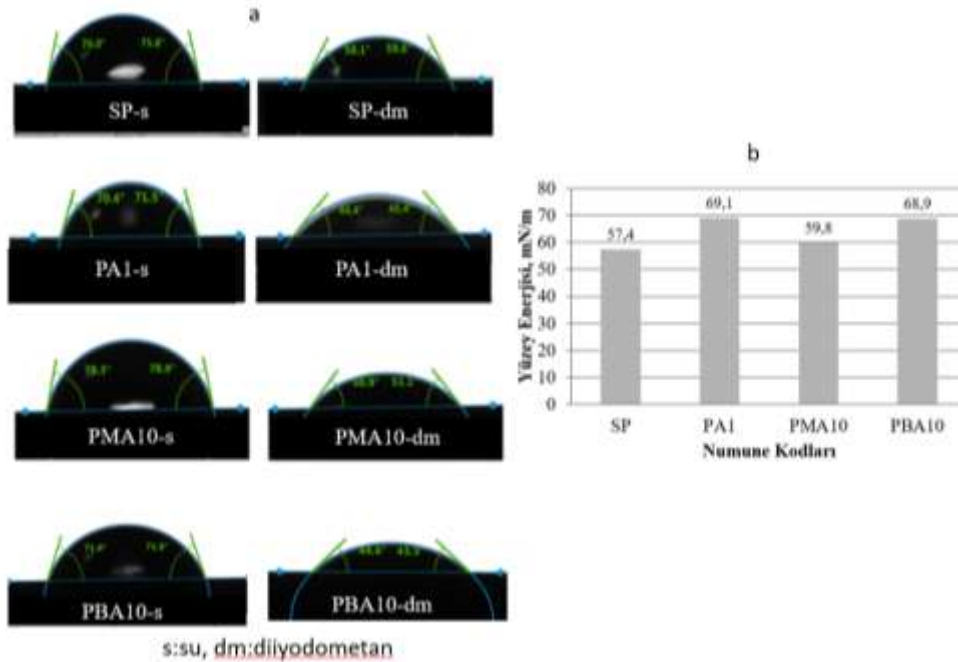
Tablo 3. Geliştirilen kompozit malzemelerin antibakteriyel test sonuçları

Mikroorganizma Türü	Numune Kodları	Kontrol Örneğindeki Sayım (cfu/mL ^a)	Yüzey Uygulamasından Sonraki Sayım (cfu/mL)	Yüzde Azalma
Staphylococcus aureus (ATCC 6538)	SP	270000	255000	5.56
	PA1	270000	250000	7.41
	BPA10	270000	182000	32.59
	PMA10	270000	145000	46.30
Pseudomonas aeruginosa (ATCC 15442)	SP	190000	173000	8.95
	PA1	190000	171000	9.47
	BPA10	190000	142000	25.26
	PMA10	190000	127000	33.16

Saf polimer yüzeyin yüzey enerjisi 57.4 iken sadece porselen atığı takviyeli kompozitin 69.1 ve porselen atığı ve ağ. %10 borik asit takviyeli kompozitin 68.9 olup benzer değerlerde, porselen atığı ve ağ. %10 misvak katkılı kompozit yüzey ise 59.8 ile en düşük yüzey enerjisine sahiptir. Saf polimer yüzey ile PMA10 kodlu numune benzer yüzey enerjilerine sahip olmalarına rağmen, misvak takviyeli kompozit daha iyi antibakteriyel etki göstermektedir (Tablo 3). Bu durum misvak fiberinin kimyasal yapısında antibakteriyel etki sağlayan ajanlardan kaynaklanmaktadır [37,38].

4. Sonuç ve Öneriler

Polyester matrisli hibrit kompozitlerin proses edilebilirliği güç olsa da misvak ilavesi, mekanik özelliklere özellikle darbe direncine ve antibakteriyel etkiye olumlu katkı sağladığı bulunmuştur.



Şekil 13. Hazırlanan kompozitlere ait (a) temas açısı görüntüleri, (b) yüzey enerjileri

Borik asit tabakalı ve boşluklu yapısı nedeniyle fiziko-mekanik özellikleri olumsuz etkilerken antibakteriyel özelliğe olumlu katkı sağlamıştır. Porselen atığı dolgu fazı olarak hibrit kompozitlerin daha ekonomik yolla üretimini sağlamakta ve fiziko-mekanik ve antibakteriyel özelliklere olumsuz etkisi gözlenmemiştir. Misvak ve borik asit ilaveleriyle hidrofobik özellik sağlanamasa da yüzeylerin antibakteriyel özelliklerinde gelişme sağlanmıştır. Hibrit polimer matrisli kompozitler, hafiflik, yüksek spesifik mukavemet ve modül başta olmak üzere diğer yapılan katkılara bağlı olarak fonksiyonel özellikleri ile bir çok uygulamada (sağlık gereçleri, ağız içi protezler, kaplama malzemeleri, medikal parçalar vb.) kullanım potansiyellerinin olabileceği değerlendirilmiştir.

Çıkar Çatışması

Yazar, çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar

- [1]. Perov, B.V., Khoroshilova, I.P., “Hybrid composite materials”, Polymer Matrix Composites, Springer, Netherlands, (1995).
- [2]. Sano, T., Randow, C., Kim, C.-S., “Introduction”, Hybrid and Hierarchical Composite Materials”, Springer International Publishing, Switzerland, (2015).
- [3]. Açıkbaş, G., Özcan, S., Çalış Açıkbaş, N., “Production and characterization of a hybrid polymer matrix composite”, Polymer Composites, 2018, 39(11): 4080-4093.
- [4]. Taşgın, Y., “Katalizör olarak katılan bor oksit ve borik asidin polyester üzerindeki etkilerinin mekanik ve mikroyapı açısından incelenmesi.” Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2018, 30(2): 303-311.
- [5]. Al-Oqla, F. M., Sapuan, S., “Natural fiber composites”, Materials Selection for Natural Fiber Composites, Woodhead Publishing, United Kingdom, (2018).
- [6]. Bahçe, H., Temiz, Ş., “Investigation of Ballistic Behavior of Agricultural Waste Doped Hybrid Composite Plates in Vacuum Infusion Method”, El-Cezeri, 2019, 6(3): 881-893.
- [7]. Akpınar, S., Evcin, A., “Silan Modifiye Mermer Toz Atıklarının Epoksi Polimer Özelliklerine Etkilerinin Araştırılması”, El-Cezeri, 6(3): 712-725.
- [8]. Acikbas, G., Calis Acikbas, N., Ikizek, E., Ozel, M., Eker, A.S., “Characterization of green epoxy matrix composites filled with ceramic wastes”, 2nd International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science(ISITES2014), Karabük, 597–606, 2014.
- [9]. Yaman Islak, B., Açıkbaş, G., Çalış Açıkbaş, N., “Epoksi Matrisli Kompozitlerde Katı Yağlayıcı İlavesinin Sürtünme Kaybının Azaltılmasına Etkisinin İncelenmesi”, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2019, 8(1): 583-592.
- [10]. Açıkbaş, G., “Interfacial and physico-mechanical properties of walnut shell fiber reinforced polyester matrix composites. Materials Testing, 2018, 60(5): 510-518.
- [11]. Wambua, P., Ivens, J., Verpoest, I., “Natural fibres: can they replace glass in fibre reinforced plastics?”, Composites science and technology, 2003, 63(9): 1259-1264.
- [12]. Joshi, S.V., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Arora, S., “Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?” Composites Part A: Applied science and manufacturing, 2004, 35(3): 371-376.
- [13]. Sher, H., Al-Yemeni, M. N., Masrahi, Y. S., & Shah, A. H., “Ethnomedicinal and ethnoecological evaluation of *Salvadora persica* L.: A threatened medicinal plant in Arabian Peninsula” J. Med. Plants Res., 2010, 4(12): 1209-1215.
- [14]. Darout, I.A., Christy, A.A., Skaug N., Egeberg, P.K., “Identification and quantification of some potentially antimicrobial anionic components in miswak extract”, Ind. J. Pharmacol., 2000, 32: 11-14.
- [15]. Dutta, S., Shaikh, A., “The active chemical constituent and biological activity of *Salvadora persica* (Miswak)”, Int. J. Curr. Pharmaceut. Rev. Res, 2012, 3(1): 1-14.

- [16]. Mohammed, S.G., “Comparative study of in vitro antibacterial activity of miswak extracts and different toothpastes”, *American J. of Agricul Biolog. Sci.*, 2013, 8(1): 82-88.
- [17]. Savaş, S., “Misvak’ın Abratif Aşınma Özellikleri ve Diş Hekimliği Protez Kaide Malzemelerinde Takviye Fazı Olarak Kullanımı”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 2018, 18.3: 1043-1057.
- [18]. Khalaf, H.A.-R., “Effect of siwak on certain mechanical properties of acrylic resin”, *Journal of Oral Research*, 2013, 1(1): 39-49.
- [19]. Oleiwi, J.K., Salih, S.I., Fadhil, H.S., “Effect of siwak and bamboo fibers on tensile properties of self-cure acrylic resin used for denture applications”, *Journal of Material Sciences and Engineering*, 2017, 6(5): 1-6.
- [20]. Lueck, E., “Antimicrobial food additives: characteristics, uses, effects”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, (1997).
- [21]. Quarles, W., “Boric Acid, Borates and Household Pests”, *The IPM Pract.*, 2001, 23(3):1-12.
- [22]. Baker, S.J., Ding, C.Z., Akama, T., Zhang, Y.K., Hernandez, V., Xia, Y., “Therapeutic potential of boron-containing compounds”, *Future Med Chem*, 2009, 1(7): 1275-1288.
- [23]. Nielsen, F.H., Meacham, S.L., “Growing evidence for human health benefits of boron”, *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*, 2011, 16(3): 169-180.
- [24]. Yakıncı, Z.D., Kök, M., “Borun sağlık alanında kullanımı”, *İnönü Üniversitesi Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksek Okulu Dergisi*, 2016, 4(1): 36-44.
- [25]. Kuru, R., Yarat, A., “Bor ve sağlığımıza olan etkilerine güncel bir bakış”, *Clin Exper Health Sci*, 2017, 7(3): 107-115.
- [26]. İlhan, Z., Ekin, İ.H., Gülaydın, Ö., “Antimicrobial Activity of Boric Acid Solution Against *Listeria monocytogenes* and *Staphylococcus aureus*”, *Van Vet J*, 2019, 30(3): 163-166.
- [27]. Calis, Acikbas, N., Yaman, B., Acikbas, G., “Influence of vacuum application on the tribological properties of porcelain waste reinforced epoxy composites”, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2018, 6(1): 55-69.
- [28]. Atabey, İ.İ., Bayer Ozturk, Z., “Seramik Sağlık Gereci Atıklarının Geopolimer Harç Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması”, *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, (2021) 13(1): 212-219.
- [29]. Young, T., “III. An essay on the cohesion of fluids”, *Philosophical transactions of the royal society of London*, 1805, 95: 65-87.
- [30]. Fowkes, F.M., “Attractive forces at interfaces”, *Industr.&Engin. Chem.*, 1964, 56(12): 40-52.
- [31]. Owens, D.K., Wendt, R.C., “Estimation of the surface free energy of polymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741-1747.
- [32]. Kaelble, D.H., “Dispersion-polar surface tension properties of organic solids”, *The Journal of Adhesion*, 1970, 2(2): 66-81.
- [33]. Özcan, S., Açıkbaş, G., Çalış, Açıkbaş, N., “Induced superhydrophobic and antimicrobial character of zinc metal modified ceramic wall tile surfaces”, *Applied Surface Science*, 2018, 438: 136-146.
- [34]. Calis, Acikbas, N., Acikbas, G., “Epoxy matrix composites containing urea formaldehyde waste particulate filler”, *Waste and Biomass Valorization*, 2017, 8(3): 669-678.
- [35]. Açıkbaş, G., Göçmez, H., “Effect of Vitreous China Sanitaryware Waste Amount on Polyester Matrix Composite Properties”, *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 2017, 5(3): 138-145.
- [36]. Wu, X., Zheng, L., Wu, D., “Fabrication of superhydrophobic surfaces from microstructured ZnO-based surfaces via a wet-chemical route”, *Langmuir*, 2005, 21(7): 2665-2667.
- [37]. Chaurasia, A., Patil, R., Nagar, A., “Miswaik in oral cavity—An update”. *J Oral Biol Craniofac Res.*, 2013, 3(2): 98-101.
- [38]. Sofrata, A.H., Claesson, R.L.K., Lingström, P.K., Gustafsson, A.K., “Strong antibacterial effect of miswak against oral microorganisms associated with periodontitis and caries” *Journal of Periodontology*, 2008, 79(8): 1474-1479.