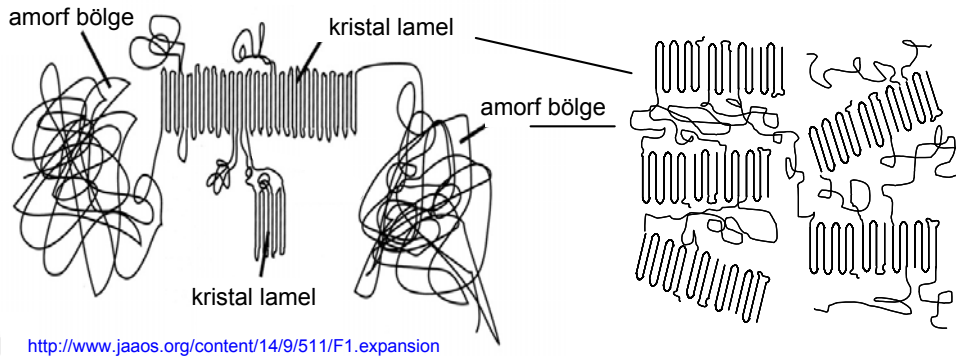


MÜHENDİSLİK PLASTİKLERİ

ULTRA YÜKSEK MOLEKÜL AĞIRLIKLIL POLİETİLEN (UHMWPE)

UHMWPE, yoğunluğu 0.930–0.935 g/cm³ arasında değişen ve molekül ağırlığı milyonlar (2-6 milyon) seviyesinde olan bir polietilen grubudur. Yüksek molekül ağırlıklarının anlamı polimer zincirlerinin kristal yapı içinde çok sıkı bir biçimde yerleştiği veya paketlenmiştir, polimer çok serttir ve termoplastik malzemeler arasında en yüksek darbe direncine sahiptir. Uzun zincirler moleküller arası etkileşimi kuvvetlendirerek yükün polimer iskeletine daha etkin bir şekilde transferine olanak verir. Bu hal, herhangi bir yüksek darbe dirençli termoplastiğe kıyasla daha dayanıklı ve sert bir yapı oluşmasını sağlar.

UHMWPE çok uzun zincirli polietilendir. Üretimde, genellikle metalosene katalizörler kullanılır.



UHMWPE’de kristal ve amorf bölgeleri gösteren şematik diyagramlar

Moleküller arasındaki Van der Waals kuvvetleri oldukça zayıftır, ancak moleküller çok uzun olduğundan molekülden moleküle büyük kayma (shear) kuvvetli taşınır. Her bir zincir diğerlerine çok miktarda Van der Waals kuvvetiyle bağlandığından tüm molekül-arası kuvvet çok yüksek olur.

UHMWPE fiberlerde zincirlerin %95'inden fazlası paralel bir düzenlenmeye yerleşirler ve kristallik seviyesi >%85'e ulaşır; bu durumda kısmen kısa moleküller arasında da kuvvetli bağlar meydana gelir. Olefin molekülleri arasındaki zayıf bağlanmalar yerel ısıl uyarmalara neden olarak bir zincirdeki kristalin düzenlenmeyi bozar, ısıl kararlılığı zayıflatır.

UHMWPE kokusuz, tatsız ve zehirli etkisi olmayan bir polimerdir. Oksitleyici asitler dışındaki tüm korozif kimyasal maddelere karşı son derece dirençlidir. Nem absorpsiyonu çok çok düşük (moleküllerde polar gruplar bulunmadığından su absorblamaz, nemlenmez), sürtünme katsayısı çok düşük, kendi-kendini yağlayıcı ve aşınmaya karşı son derece dayanıklı bir malzemedir. Sürtünme katsayısı Naylon ve Asetalden biraz daha düşük, Teflonla kıyaslanabilir seviyededir. Aşınmaya direnci Teflondan daha iyi, karbon çeliğine kıyasla ise 15 kat daha yüksektir.

UHMWPE'in ticari olarak polimerizasyonu 1950'lerde Ruhrchemie AG tarafından gerçekleştirilmiştir. Daha sonraları çeşitli firmalar tarafından toz, levha, çubuk, ve fiber ürünler pazarlanmaya başlamıştır. Toz UHMWPE aşınma ve darbeye dayanıklı olduğundan doğrudan kalıplanabilir veya şekillendirilebilir.

UHMWPE'nin erime noktası 144-152 °C, kırılmanın sıcaklığı <-150 °C dolayındadır; fiberlerin kullanım sıcaklığınının 80-100 °C'nin üstüne çıkmaması önerilir.; fiber yüzeyi kaygandır. Ester, amid, hidroksil gibi gruplar içermediğinden suya, neme, pek çok kimyasal maddeye, UV ışınlarına ve mikro organizmaya karşı dayanıklıdır. UHMWPE gerilme yükü altında tutulduğunda, yükün uygulanma süresi boyunca krep (creep) etkisi nedeniyle deforme olur. Örneğin, oriyente edilmiş bir UHMWPE fiber 2.4 GPa gibi yüksek bir yüke dayanabilir; bu özelliği ile yüksek kuvvetli çeliklerle kıyaslanabilir seviyededir, düşük karbonlu çeliklerde bu değer ancak 0.5 GPa dolayındadır. UHMWPE'in endüstrideki uygulama alanları çok çeşitlidir; tipik bazı örnekler aşağıdaki tablo-1'de özetlenmiştir.

UHMWPE imalat endüstrinde de çeşitli amaçlarla kullanımı olan bir mühendislik plastiğidir. Örneğin, PVC pencere ve kapı üretiminde PVC esaslı malzemeyi yumuşatmak için gerekli ısıyı kararlı tutmada ve çeşitli şekillerdeki PVC profiller için şekil/odacığı dolgu maddesi olarak; yataklar ve hidrolik sızdırmazlık malzemesi, su içinde yapılan orta derecelerdeki mekanik işlerde; yağ hidrolikleri, pnömatik ve yağsız uygulamalarda kullanılmaktadır. Aşınmaya dayanıklılığı çok iyidir, fakat yumuşak yüzeyler arasında daha iyi sonuçlar verir. Tel/kablo üretiminde genellikle primer tabakanın üstü, mekanik koruma sağlaması amacıyla UHMWPE izolasyon malzemesiyle kaplanır.

Tablo-1: UHMWPE'nin Endüstriyel Uygulamaları

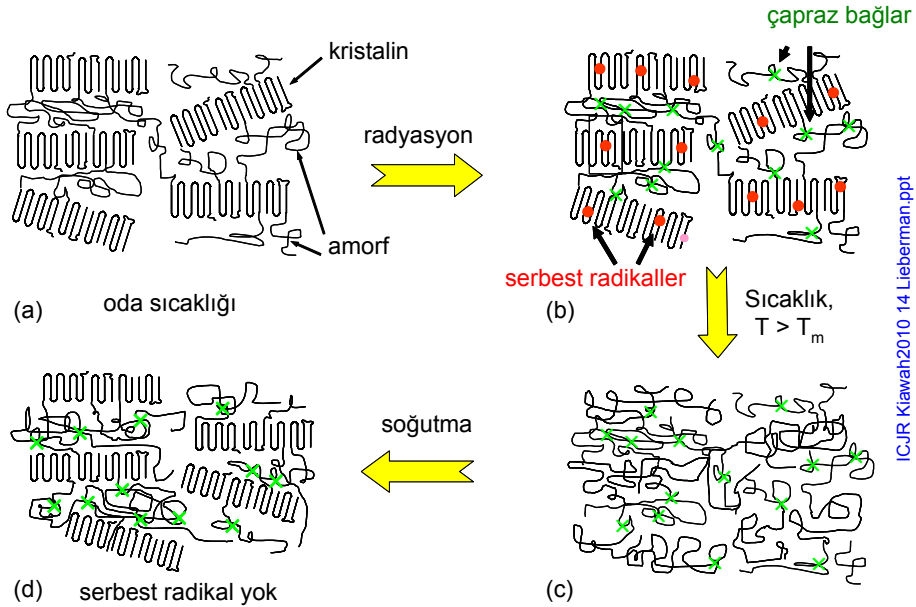
Endüstri Dalı	Ana Özellikler	Uygulama
Yiyecek ve paketleme endüstrisi makineleri	Yiyecek hijyeni, kendi-kendine yağlama, korozyona dayanıklılık ve ses giderme	Yıldız tekerlek, sonsuz vida, kılavuz ray, dişli tekerlek, kızak, bafıl, yiyecek işleme fabrikası ön kaplama levhaları, çarpma levhası, v.s.
Konstrüksiyon makineleri	Kendi-kendine yağlama, sürtünmeye ve darbeye dayanıklılık	Buldozer kepçe kaplaması, ekskavatör kepçe kaplaması, damperli kamyon kasa kaplaması, v.s.
Kağıt üretim makineleri	Sürtünmeye ve darbeye dayanıklılık	Kasa sızdırmazlık malzemesi, piston pimi kılavuz silindiri, raspa, musluk, silme paneli, emme odacığ kabı, kılavuz levha, v.s.
Tekstil makineleri	Darbeye dayanıklılık	Absorber panel bağlayıcı, toplayıcı saplama, v.s.
Kimyasal madde makineleri	Sürtünmeye ve kimyasal maddelere dayanıklılık	Valf, conta, dolgu maddesi, dişli tekerlek, kayış, nozul, aks, zivana transmisyon dişlisi, metal yüzey desteği, boru, flanş, karıştırıcı fan koruyucu, makine aletlerinin kaplaması, v.s.
Genel makineler	Kendi-kendine yağlama, sürtünmeye ve darbeye dayanıklılık	İmpeller kasnağı, burç, zivana, aks kolu aralayıcı halka, sızdırmazlık halkası, kızak kılavuz levhası çekme kolu, v.s.
Maden makineleri	Sürtünmeye ve darbeye dayanıklılık	Bilyalı değirmen kaplaması, yüzdürme makinesi impelleri, kaplama levhası, kesme makinesi kaplaması, filtreli pres levhası kızağı, v.s.

Çapraz Bağlı UHMWPE

Çapraz bağlanma, polietilen moleküllerinin zincirleri arasındaki moleküler bağlardır. Çapraz bağlanmayla malzemede kompleks üç-boyutlu bir düzenlenme meydana gelir, polietilen zincirlerin birbirlerinden uzaklaşması veya ayrılması çok zorlaşır, dolayısıyla malzemenin aşınma direnci artar.

Çapraz bağlı UHMWPE üzerindeki çalışmalar 1990'lı yıllarda başlamıştır. UHMEPE malzemenin çapraz bağlı hale dönüştürülmesi iki aşamada gerçekleştirilir; ışınlandırma, ve ışınlandırılmış malzemenin ergitilmesi.

Işınlandırma moleküller arasında çapraz bağlar oluşmasını sağlar. Birinci jenerasyon çapraz bağlı UHMWPE (Şekil-b), normal UHMWPE'nin (Şekil-a) gama ışınlarıyla (veya elektron demetiyle) ışınlandırılmasıyla üretilmiş ve yapışmaya, aşınmaya ve yaşlanmaya karşı direncinin arttığı saptanmıştır; ancak, üründe oksitlenmeye neden olabilecek serbest radikaller kaldığı gözlenmiştir.



UHMEPE'nin radyasyonla çapraz bağlanması; (a) normal UHMWPE, (b) birinci jenerasyon UHMWPE, (c) ergimiş çapraz bağlı UHMWPE, (d) ikinci jenerasyon UHMWPE

Ergitme işlemi, çapraz bağlar oluşumunda tüketilmeyen serbest radikallerin giderilmesi amacıyla uygulanır; ergimiş malzemede polietilen zincirleri serbestçe hareket ederek, malzeme içinde yeniden düzenlenirken serbest radikaller birbirleriyle birleşerek ilave çapraz bağlar meydana getirirler. Ergitilmiş malzemenin soğutulmasıyla üretilen ve İkinci jenerasyon çapraz bağlı UHMWPE (Şekil-d) olarak adlandırılan ürün, önceki geliştirilmiş özelliklerin yanında oksitlenmeye karşı da dayanıklı hale getirilmiş, mekanik özellikleri, ve kırılmaya dayanıklılığı artırılmıştır.

ÖRNEKLER

UHMWPE Borular

UHMWPE borular aşınmaya dayanıklıdır; aşınma değeri aynı çalışma koşullardaki eşitli çeliklere karşı 2-16 kat daha yüksektir. Hafif ve kuvvetlidirler. Güneş altında kullanıldığında 50 yıl, yer altında 100 yıl dayanıklıdır.

Yüzeyi çok düzgün olduğundan ve kendi-kendine yağlama özelliğinden dolayı UHMWPE borular, teflon da dahil, diğer tüm boru hatlarına kıyasla fevkalade anti-scaling (pul pul kabarma) özelliği gösterirler.

Aşınmaya karşı çok dirençli olduğundan yaşam ömrü dolayısıyla bakım ve değiştirme masrafları çok azdır. Kimyasal maddelere, korozyona ve deniz suyuna dayanıklıdır. Darbe direnci çok yüksektir. Kokusuzdur, renksizdir ve zehirli değildir, bakteri üretmez, karbon emisyonu çok düşüktür ve çevreyi kirlilemez.

UHMWPE borular pek çok endüstri kolunda taşıma, nakliye, temizlik ve atık boruları gibi çok çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır; örneğin, elektrik güç fabrikası, gemi endüstrisi, kimya endüstrisi, metallurji endüstrisi, yiyecek endüstrisi, kömür endüstrisi, konstrüksiyon endüstrisi gibi.



<http://www.seekpart.com/company/109019/products/201281095911603527.html>

UHMWPE Levhalar

UHMWPE sert ve sıkı (yoğun) bir termoplastiktir; hafiftir, aşınmaya kimyasal maddelere, korozyona dayanıklıdır, kendi-kendine yağlayıcıdır, kolaylıkla işlenebilir.

UHMWPE levhaların sürtünme katsayısı, tüm mühendislik plastiklerine kıyasla çok düşüktür. Fevkalade aşınmaya direnci UHMWPE levhaların kanal ve hopper kaplamada, kızak yapımında ve aşınma blokları olarak kullanılmasına olanak verir.

UHMWPE levhalar yiyecek üretim ortamlarında, konveyörler veya üretim hatlarıyla bağlantılı büyük hacimli konteynerlerde kullanılır.

Nem çekme özelliği çok düşük olduğundan UHMWPE levhaların önemli bir kullanım alanı da denizcilik sektörüdür.

Düşük sıcaklıklarda işlenebilir özelliği nedeniyle UHMWPE sentetik buz levhaların üretiminde kullanılmaktadır. Sentetik buz üzerinde patenle kayılabilen bir yüksek teknoloji mühendislik polimeridir; yapısal görünümü beyaz bir plastik levhaya benzer. Levhalar dev paneller şeklindedir, düzgün ve dikişsiz, üzerinde güvenli bir kayma sağlayacak şekilde yerleştirilebilir; patenler, gerçek buz üzerinde olduğu kadar rahatlıkla kayar. Levhanın yüzeyine kaydırıcı bir malzeme püskürtülür.



UHMWPE Fiberler

UHMWPE fiberler, yüksek modüllü polietilen (HMPE) veya yüksek performans polietilen (HPPE) fiberler olarak da tanımlanır; 1990'lı yılların başında geliştirilmiştir. Bilinen üç yüksek teknoloji ve yüksek performans fiberinden (karbon fiber, aramid fiber ve UHMWPE fiber) biri olan UHMEPE fiberler, molekül ağırlığının, moleküller arası bağlanmaların, oriyantasyon derecesinin ve kristalinitesinin çok yüksek olması nedeniyle bu üç fiberden en kuvvetli olanıdır.

UHMWPE fiberler çelikten 15 kat daha güçlüdür; yüksek güç, yüksek sıcaklık kararlılığı, bozulma veya çürümeye karşı yüksek direnç gösterirler. Kullanım alanları arasında savunma sanayi (kurşun geçirmez malzemeler gibi), okyanus ve balıkçılıkla ilgili alanlar, fiziksel alanlar, v.s. sayılabilir.

Bazı takviyeli fiberlerin fiziksel özelliklerinin kıyaslanması.

Fiber	Spesifik Gravite	Spesifik Kuvvet	Gerilme Kuvveti	Gerilme Modülü	Uzama, %
Fiberglas (E-glass)	2.6	192	500.10 ³ psi	12.10 ³ psi	4.9
Karbon fiber (Magnamite AS-4D)	1.8	333	600.10 ³ psi	35.10 ³ psi	1.6
Aramid (Kevlar 49)	1.4	410	575.10 ³ psi	19.10 ³ psi	2.8
UHMWPE (Spectra 1000)	0.97	435	422.10 ³ psi	16.10 ³ psi	2.9



Dişliler

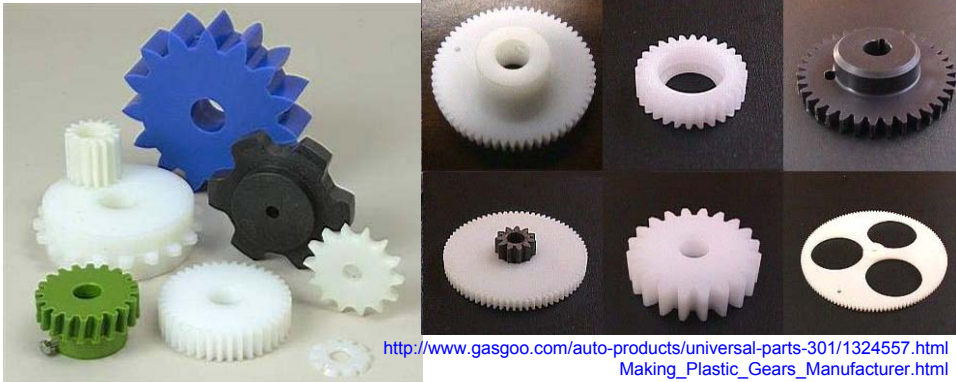
UHMWPE dişliler molekül ağırlıkları 3 milyonun üstünde, aşınma indeksi ve sürtünme katsayısı çok düşük malzemelerdir. Aşınmaya karşı direnci fevkalade yüksektir; örneğin, normal çelik alaşımlardan 7 kat, paslanmaz çelikten 27 kat, fenolik reçinelerden 18 kat, naylon 6'dan 6 kat, normal polietilenden 4 kat daha yüksektir. Darbeye dayanıklılık yönünden diğer mühendislik plastikleri içinde en fazla dayanıklı olanıdır.

UHMWPE dişlilerin kimyasal kararlılığı çok yüksektir, korozyona uğramaz, yüksek sıcaklıklarda bazı zayıf asitler dışında asitlere karşı dayanıklıdır. Yapısında mumsu kısımlar bulunduğundan -kendi-kendine yağlama özelliği çok iyidir. Sürtünme katsayısı çok düşüktür.

UHMWPE dişlilerin düşük çalışma performanslar çok yüksektir, Yüksek darbe direnci ve anti-aşınma özeliği -269°C 'da bile değişmez.; mutlak sifıra yakın sıcaklıklarda çalışabilen yegane mühendislik plastiğidir. Sürtünme katsayısı çok düşük olduğundan ve polar bir malzeme olmadığından yüzeyi son derece pürüzsüzdür ve fevkalade yapışmama özelliğine sahiptir.

UHMWPE zincirlerinde doymamış gruplar yok gibidir, bu özelliği malzemenin yorulmasının ve çevresel gerilmeyle kırılma direncinin çok yüksek olmasını sağlar. Yer altına kullanılan UHMWPE dişlilerin kullanım süresi 50 yıla kadar çıkar.

UHMWPE dişlilerin birim ağırlığı çelik malzemeye kıyasla 1/8 kadardır; bu özelliği yükleme taşıma, indirme ve montaj işlerini çok kolaylaştırır. UHMWPE dişliler enerji ve gürültüyü absorblayabilir statik elektriğe karşı dirençlidir, elektronlara karşı kalkan gibi davranır, suyu itici özelliği gösterir.

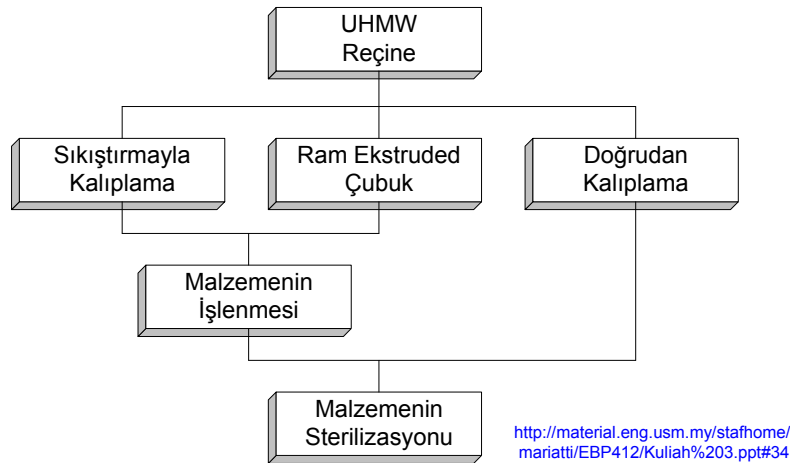


Medikal Uygulamalar

UHMWPE 40 yılı aşkın bir süredir tıpta çeşitli amaçlarla, örneğin kalça kemiği ve bel kemiği implant uygulamalarda kullanılmaktadır. UHMWPE üzerindeki ilk klinik çalışmalar, 1962 yılında Sir John Charnley tarafından başlatılmış, 1970'li yıllarda yapay kalça ve diz uygulamaları üzerinde çalışılmıştır. Karşılaşılan bazı zorluklar ve sıkıntıların giderilmesi klinik performansın sağlanabilmesi ancak 1990'lı yılların sonlarında yüksek derecede çapraz bağlı UHMWPE üretiminin gerçekleştirilmesiyle aşılabılmıştır. Aynı malzemeden yapılan fiberlerin klinik uygulamalarına 1998 yılında başlamıştır.

UHMWPE'nin yapay bağlantı parçalarına uygulanmasında karşılaşılan önemli bir sıkıntı aşınma sorunları olmuştur; malzemelerin kayma yüzeyleri arasında oluşan aşınma tanecikleri (< 1 mikro çapında) zamanla bağlantı parçasında kayıplara neden olacağını göstermiştir. Bu durum, karşılıklı yüzeylerin sürtünmeyi azaltacak ince bir polimer film tabakasıyla kaplanmasıyla, veya aşınmaya dayanıklı özellikler içeren yüksek çapraz bağlı UHMWPE ile giderilebilmiştir.

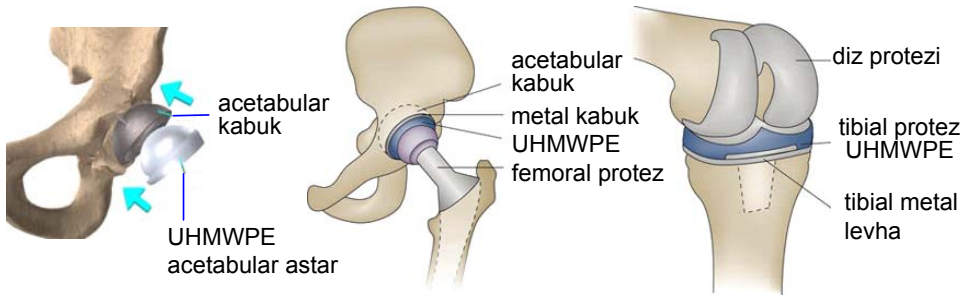
UHMWPE termoplastik bir polimer olmasına karşın, genel termoplastiklerin fabrikasyon metotlarıyla işlenemez. UHMWPE kristalin ergime sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda ergitildiğinde kauçuksu bir hal alır, fakat akışkan olmaz. İşlenebilmesi için gerekli sıcaklık kombinasyonu, basınç ve zamanın çok iyi dengelenmesi gerekir. Uygun metotlar ram ekstrüzyon, sıkıştırma ile kalıplama ve doğrudan sıkıştırma ile kalıplamadır. Yöntemlerde hedef, UHMWPE taneciklerin tamamıyla sinterleşebilmesi için uygun sıcaklık ve gerekli basıncın uygulanabilmesidir.



UHMWPE'nin yapay bağlantı parçalarına uygulanmasında karşılaşılan önemli bir sıkıntı aşınma sorunları olmuştur; malzemelerin kayma yüzeyleri arasında oluşan aşınma tanecikleri (< 1 mikro çapında) zamanla bağlantı parçasında kayıplara neden olacağını göstermiştir. Bu durum, karşılıklı yüzeylerin sürtünmeyi azaltacak ince bir polimer film tabakasıyla kaplanmasıyla, veya aşınmaya dayanıklı özellikler içeren yüksek çapraz bağı UHMWPE ile giderilebilmiştir.

Yüksek performanslı implantların elde edilmesi için UHMWPE'nin bazı özelliklerinin geliştirilmesi gerekir:

- Yüksek sıcaklık (250 °C) ve yüksek basınç (2800 atm.) uygulayarak degradasyona (bozunma) uğramadan kristalinitesinin %80'nin üzerine çıkarılması
- Vakumda veya inert bir gaz içinde düşük dozda gama-ışını ile malzemede çapraz bağlanmaların oluşturulması
- Sonra, oksijensiz bir ortamda bekletilmesi; veya, vakumda veya inert bir gaz içinde ergime noktasının altında bir sıcaklıkta bekletilmesi, yani soğutulması
- Parçalanmasını (kraking) önlemek amacıyla uygun bir miktarda e-vitamini ilave edilmesi.



http://www.uml.edu/Images/History_of_Plastics_tcm18-49575.ppt

http://www.nature.com/nrrheum/journal/v7/n10/fig_tab/nrrheum.2011.128_F1.html

Yapay kalça ve diz UHMWPE bağlantılarının şematik görünümleri