



Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)/Pinna Nobilis Polimer Karışımının Özelliklerinin İncelenmesi

Investigation of Properties of High Density Polyethylene (HDPE)/Pinna Nobilis Polymer Composites

Münir TAŞDEMİR^{1*}

¹Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, İstanbul, 34722, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Özet
Polietilen Pinna Nobilis UL 94 Limit Oksijen İndisi Mekanik Özellikler	Bu çalışmada yüksek yoğunluklu polietilen içerisine %10-20-30 ve 40 oranlarında istiridye veya midye gibi kabuklu bir deniz ürünü olan pinna nobilis ilave edilerek ekstrüzyonda karışımları yapılmış ve bir polimer kompoziti elde edilmiştir. Elde edilen polimer kompozitlerinden enjeksiyon makinesinde standartlara uygun olarak çeşitli test numuneleri basılmıştır. UL 94, oksijen indeksi ve kızgın tel deneyleri yapılarak polimer kompozitinin yanma davranışları belirlenmiştir. Ayrıca elastiklik modülü, akma mukavemeti, kopma mukavemeti, % uzama değeri, Izod darbe mukavemet değeri, sertlik ve yoğunluk değerlerinin pinna nobilis oranının artmasıyla nasıl değiştiği rapor edilmiştir. Bunlara ek olarak taramalı elektron mikroskopisi ile kırık yüzey fotoğrafları çekilerek polietilen ile pinna nobilis partiküllerinin yapışması ve dağılımları belirlenmiştir.

Keywords	Abstract
Polyethylene Pinna Nobilis UL 94 Limit Oxygen Index Mechanical Properties	In this study, pinna nobilis, a shellfish such as oyster or mussel, was added into high density polyethylene in the ratio of 10-20-30 and 40%, and blends were made in extrusion and a polymer composite was obtained. Various test samples were molded from the obtained polymer composites in accordance with the standards in the injection molding machine. The burning behavior of the polymer composite was determined by conducting UL 94, limit oxygen index and glow wire tests. In addition, it has been reported how elastic modulus, yield strength, tensile strength, % elongation value, Izod impact strength value, hardness and density values change with the increase of pinna nobilis ratio. In addition to these, the adhesion and distribution of polyethylene and pinna nobilis particles were determined by taking fracture surface photographs with scanning electron microscopy.

Alıntı / Cite

Taşdemir, M. (2021). Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE)/Pinna Nobilis Polimer Karışımının Özelliklerinin İncelenmesi. *GU J Sci, Part A, 8(2)*, 208-217.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)	Makale Süreci / Article Process
M. Taşdemir, 0000-0001-8635-7251	Başvuru Tarihi / Submission Date 20.12.2020 Revizyon Tarihi / Revision Date 14.04.2021 Kabul Tarihi / Accepted Date 20.04.2021 Yayın Tarihi / Published Date 21.04.2021

1. GİRİŞ

Polimerlere, maliyetini düşürmek, sertlik değerlerini iyileştirmek, boyutsal kararlılığını sağlamak ve tokluk değerlerini iyileştirmek için çeşitli organik dolgu maddeleri katılması fikri son yıllarda büyük önem arz etmektedir (Wang et al., 2010). Büyük bir miktarda midye ve istiridye kabukları insanların kullandıkları su alanlarına atılmakta olduğundan bu kabuklara yapışan organik maddelerin ayrışması sonucu suların kötü kokmalarına sebebiyet vermektedir. Bunun dışında bu atıklar deniz kirliliğine ve deniz ürünleri sektörüne ciddi sorunlar açmaktadır (Jung et al., 2012). Midye ve istiridye gibi deniz ürünü kabuklarının uygun şekilde imha edilmesi gerekmektedir. Kabuklu deniz ürünü yetiştiricileri bu tip kabukları denize atıldıklarında suyun oksijen

seviyesinin düşmesine ve suda yaşayan mikroalglerin azalmasına sebebiyet vermektedirler. Aynı zamanda balıkların büyümesini de etkilemektedirler (Folke et al., 1989, Ward et al., 2019). Bu tip kabukların yaklaşık %95'ini kalsiyum karbonat (CaCO_3) oluşturmaktadır. Diğer kısım ise kitin, glikoprotein, glikozaminoglikan, polisakkarit ve diğer proteinlerden oluşur. *Pinna nobilis* kabuklarında kalsit ile kimyasal yapıdan benzer olan aragonit yapıda sedefli parlak bir kısım vardır. Fakat bu kısmın kristal şekli farklıdır ve kalsite nazaran daha sert olmasını sağlar (Wang et al., 2013). Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) sertlik değerinin yüksek oluşu ve çözücülere karşı olan direnci gibi özellikleri nedenleriyle evsel ve endüstriyel uygulamalarda çok kullanılan bir polimer türüdür. HDPE içerisine kalsiyum karbonat ilavesi hem polimerin maliyetini düşürmekte hem de sertlik gibi bazı değerlerin artmasına yol açmaktadır (Huang et al., 2008).

Kalsiyum karbonat talktan sonra en çok kullanılan mineral dolgu maddesidir. Uygun sertlik değerindeki kalsiyum karbonat polimer işleme makinelerinde kısa süreli arızalara neden olmamaktadır (Morales et al., 1998) Polimer kompozitlerde polimerik matris ile kalsiyum karbonat gibi dolgu maddesi arasında iyi bir yapışmanın olması çok önemlidir. Arayüzeyde yapışma kuvvetli ise elde edilen polimer kompozitinin elastiklik modül değeri, rijitliği, çekme mukavemeti ve tokluk değerleri artar. Kalsiyum karbonat gibi bir çok mineral organik dolgu maddesi inorganik matrise çok iyi yapışmazlar. Bu yüzden bu tip organik dolgu maddelerinin yüzeyleri uyumluluk maddeleri ile kaplanarak matrise olan yapışmanın artması sağlanır (Tjong et al., 2004). Bir çok türü olan polietilen kendine has mekanik ve fiziksel özellikleri ile dünyada yüksek tonajlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Mühendislik polimerleri ile kıyaslandığında tokluk, hava koşullarına dayanım ve çatlama dirençlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Dolayısıyla bu tip dezavantajları iyileştirmek için yüksek yoğunluklu polietilen içerisine dolgu maddeleri katarak özellikleri iyileştirilmektedir (Rothon, 1995; 1999, Tjong et al., 2004, Wang et al., 2009, Elleithy et al., 2011).

Literatürde polietilene nano boyutta kalsiyum karbonat eklenmesi ve dolayısıyla çekme mukavemeti, akışkanlığı ve boyutsal kararlılığı gibi özelliklerin iyileştirilmesi üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur. Örneğin, Lazzeria ve arkadaşlarının (Lazzeria et al., 2005) yapmış oldukları bir çalışmada polietilen içerisine nano boyutta kalsiyum karbonat eklenmesiyle polimer kompozitinin elastiklik modül değerinde %70'e varan bir artış sağlamışlardır. M.H. Chong ve arkadaşlarının (Chong et al., 2006) yapmış oldukları bir çalışmada ise kabuklu deniz ürünü olan istiridye tozlarını polietilen içerisine katarak elde ettikleri polimer kompozitinin alev geçiktirici özelliklerinin iyileştiğini ortaya koymuşlardır. İstiridye kabuğu tozlarının 800°C 'den yüksek sıcaklıklarda kalsiyum oksit ve karbondioksit ayrıldığı ve böylece üretilen karbondioksitin yangının oksijene erişimini engelleyerek yangının geçiktirilmesini sağlamaktadır. Bu geçiktirme mekanizması aynı zamanda çevre dostu bir mekanizmadır. Bir diğer çalışmada Funabashi ve arkadaşları (Funabashi et al., 2010) polibütillen süksinat (PBS) içerisine istiridye bio bazlı kalsiyum karbonat ilave etmişler ve elde ettikleri polimer kompozitinin özelliklerini incelemişlerdir.

Bu çalışmada yüksek yoğunluklu polietilen içerisine %10-20-30 ve 40 oranlarında istiridye veya midye gibi kabuklu bir deniz ürünü olan *pinna nobilis* ilave edilerek ekstürüzyonda karışımları yapılmış ve bir polimer kompoziti elde edilmiştir. Elde edilen polimer kompozitlerinden enjeksiyon makinesinde standartlara uygun olarak çeşitli test numuneleri basılmıştır. UL 94, oksijen indeksi ve kızgın tel deneyleri yapılarak polimer kompozitinin yanma davranışları belirlenmiştir. Ayrıca elastiklik modülü, akma mukavemeti, kopma mukavemeti, % uzama değeri, Izod darbe mukavemet değeri, sertlik ve yoğunluk değerlerinin *pinna nobilis* oranının artmasıyla nasıl değiştiği rapor edilmiştir. Bunlara ek olarak taramalı elektron mikroskopisi ile kırık yüzey fotoğrafları çekilerek polietilen ile *pinna nobilis* partiküllerinin yapışması ve dağılımları belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kompozisyon ve Malzemeler

Yüksek yoğunluklu polietilen içerisinde değişik oranlarda *pinna nobilis* ilavesiyle beş farklı grup hazırlanmıştır. Hazırlanan polimer karışımının oranları Tablo 1'de verilmiştir. I-668 UV kodlu yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) Petkim'den (İzmir-Türkiye) temin edilmiştir. Yoğunluğu $0,970 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Erime akış indeksi $5,2 \text{ g/10 dak. (190}^\circ\text{C-2,16 kg)}$ 'dir. Akma mukavemeti 28 MPa ve oda sıcaklığındaki Izod darbe mukavemeti ise 12 kJ/m^2 'dir. *Pinna nobilis* Ayvalık sahillerinden (Ayvalık-Türkiye) toplanmıştır.

Tablo 1. HDPE/PN Polimer Karışımının Oranları

Gruplar	HDPE (%)	Pinna Nobilis (PN) (%)
1	100	-
2	90	10
3	80	20
4	70	30
5	60	40

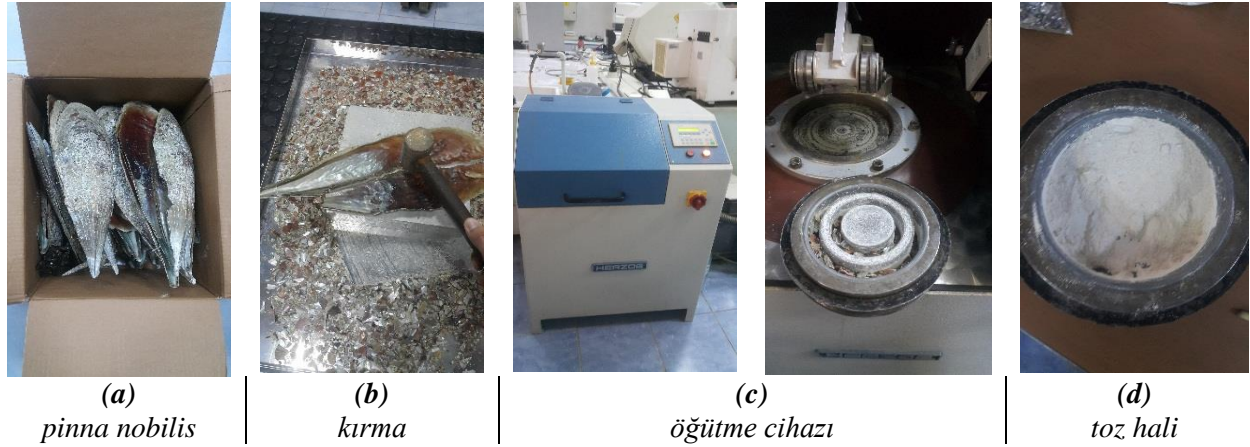
2.2. Numune Hazırlama

Denizden toplanan pinna nobilislerin yüzeyleri bıçak ile temizlenerek bir gün boyunca üzerindeki yağlardan arındırmak için tiner içerisinde bekletildi ve su ile yıkandı. Yamato vakum fırınında ADP-31 (Yamato/VWR Scientific Products, Japan) 105°C’de 6 saat boyunca kurutuldu. Daha sonra çekiç ile küçük parçalara ayrıldı ve Siemens simatic C7-621 öğütme cihazında parçacık büyüklükleri 1 mm - 38 µm aralığında olacak şekilde toz haline getirildi. Pinna nobilis fotoğrafı Şekil 1’de ve toz formuna getirilme aşamaları ise Şekil 2’de verilmiştir. Daha sonra bu tozlar HDPE ile ekstrüzyonda karışım öncesinde yine aynı kurutma fırınında bu sefer 105°C’de 24 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulma aşamasından sonra tozlar Patterson LB-5601 (Patterson-Kelley Co., USA) marka karıştırıcıda HDPE ile 15 dakika boyunca fiziksel olarak karıştırılmıştır. Daha sonra HDPE/PN polimer kompozitinin eriyik olarak karışımları Mikrosan marka (Mikrosan A.Ş. Türkiye) ters yönlere dönen çift vidalı bir ekstrüderde gerçekleştirilmiştir. Bu işlemde kullanılan sıcaklık aralığı 190-220°C, basınç 32-37 bar ve vida dönme hızı ise 25-35 dev/dak’dır. Buradan çıkan granüller enjeksiyonla kalıplama öncesinde tekrar kurutma fırınında 24 saat boyunca 105°C’de kurutulmuşlardır. Son olarak enjeksiyon makinesinde standart test numuneleri basılmıştır. Tablo 2’de ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama parametreleri verilmiştir.

Tablo 2. HDPE/PN Polimer Kompozitinin Ekstrüzyon ve Enjeksiyon Kalıplama Parametreleri

İşlem	Ekstrüzyon	Enjeksiyon
Sıcaklık (°C)	190-220	190-220
Basınç (bar)	32-37	130-150
Kalıpta bekleme süresi (sn)	-	20
Vida hızı (dev/dak)	25-35	25
Kalıp sıcaklığı (°C)	-	30-40

**Şekil 1.** Pinna Nobilis (Axiosdelta, 2020)



Şekil 2. Pinna Nobilis'in Toz Haline Getirilme Aşamaları

2.3. Karakterizasyon

HDPE/PN polimer karışımlarının elastiklik modülü, akma mukavemeti, kopma mukavemeti ve % uzama değerlerini belirlemek için çekme testleri ASTM D638 standardına göre Zwick Z010 marka çekme test cihazında (Almanya) çekme hızı 50 mm/dak olacak şekilde yapıldı. Test oda sıcaklığında gerçekleştirildi ve her grup için 5 numune test edilerek ortalamaları verildi. Durometre sertlik değerleri ASTM D2240'a göre Zwick marka test cihazında gerçekleştirildi. Burada on adet ölçüm yapılarak ortalamaları verildi. Kırılma davranışlarını belirlemek için çentikli Izod darbe testleri ASTM D256 standardına göre Zwick B5113 marka darbe test cihazında gerçekleştirildi. Bu testte 6 adet numune test edilerek ortalamaları verildi. Polimer karışımının yoğunlukları ise ISO 2781 test standardına göre yapıldı. Üç numune test edilerek ortalamaları verildi. Limit oksijen indeksi testleri ISO 4589 test standardına göre Devotrans limit oksijen indeksi belirleme cihazında gerçekleştirildi. Bu testte her grup için beş adet numune kullanıldı. UL-94 yanma testleri ASTM D3801 standardına göre üç numune ortalaması alınarak yapıldı. Kızgın tel deneyi ise IEC 60695-2-11 metoduna göre üç numune ortalaması alınarak yapıldı. Mikro yapı incelemeleri için kırık yüzeyler elektriksel sarji önlemek için 10 nm kalınlığında altın (Au) (%80)/Paladyum (Pd) (%20) alaşımı ile Polaron SC 7620 cihazında (Gala Instrumente GmbH, Almanya) kaplandı. Son olarak kırık yüzey fotoğrafları JEOL-JSM 5910 LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazı ile (JEOL Ltd., Japan) 2,5-5 ve 10 kV altında incelendi.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. HDPE/PN polimer kompozitinin fiziksel ve mekanik test deney sonuçları

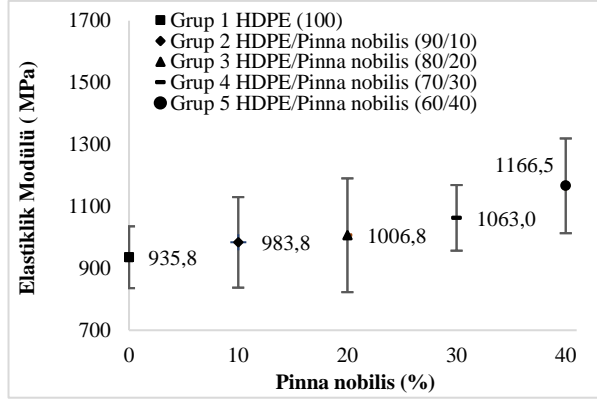
Yüksek yoğunluklu polietilene pinna nobilis ilevesiyle oluşturulan polimer kompozitinin elastiklik modül değerleri Şekil 3-A'da verilmiştir. Şekilden Pinna nobilis oranının artışıyla birlikte elastiklik modül değerinin de arttığı görülmektedir. Pinna nobilis %10-20-30 ve 40 oranlarında katıldıklarında sırasıyla elastiklik modül değerlerinin 984-1007-1063-1167 MPa oldukları görülmektedir. Saf HDPE'nin elastiklik modül değeri ise 936 MPa'dır. Maksimum elastiklik modül değerini %40 Pinna nobilis ilaveli grup vermiştir. Saf HDPE ie bu değer kıyaslandığında %25 oranında bir artış olduğu belirlenmiştir. Hai-Yan Li ve arkadaşları (Li et al., 2016) bir tür kabuklu deniz ürünü olan Mytilus edulis'i polipropilen içerisine katmışlar ve mekanik özelliklerini inceledikleri zaman elastiklik modül değerinin arttığını belirlemişlerdir. Bu sonuç buradaki çalışmadan elde edilen sonuç ile paralellik göstermektedir. Şekil 3-B'ye baktığımızda pinna nobilis ilavesinin akma mukavemeti değerlerini nasıl etkilediği görülmektedir. Burada ise yüksek yoğunluklu polietilen matris içerisinde pinna nobilis oranının artışıyla kompozitin akma mukavemet değerlerinin düştüğü görülmektedir. Pinna nobilis %10-20-30 ve 40 oranlarında katıldıklarında sırasıyla akma mukavemeti değerleri 25-23-20 ve 18 MPa oldukları grafikten görülmektedir. En düşük akma mukavemet değerini %40 pinna nobilis ilaveli grup vermiştir. Saf HDPE'nin akma mukavemet değeri ise 26 MPa'dır. Bu iki değeri birbiri ile kıyasladığımızda akma mukavemeti değerinin %31 oranında düştüğü anlaşılmaktadır. Hai-Yan Li ve arkadaşları (Li et al., 2016) Polipropilen/Mytilus edulis polimer kompozitinin akma mukavemet değerinin ve akma uzama miktarının artan Mytilus edulis ile düştüğünü belirlemişlerdir. Yao ve arkadaşlarının (Yao et al., 2013) yapmış oldukları bir çalışmada ise istiridye kabuklarının polipropilen içerisine katıldığında polimer kompozitinde istiridye kabuk oranının artmasıyla çekme mukavemet değerinin düştüğünü belirlemişlerdir. Dolayısıyla bu iki çalışmadan

elde edilen sonuçlar ile bu çalışmada elde edilen değerler arasında bir paralellik vardır. Şekil 3-C'ye baktığımızda pinna nobilis ilavesinin çekme mukavemeti değerlerini nasıl etkilediği görülmektedir. Yüksek yoğunluklu polietilen matris içerisinde pinna nobilis oranının artışıyla kompozitin kopma mukavemet değerlerinin önce bir miktar yükseldiği sonra ise düştüğü görülmektedir. Pinna nobilis %10-20-30 ve 40 oranlarında katıldıklarında sırasıyla kopma mukavemeti değerleri 20-21-19 ve 16 MPa oldukları grafikten görülmektedir. Saf HDPE'nin kopma mukavemet değeri yaklaşık 12 MPa'dır. En yüksek kopma mukavemeti değerini %20 pinna ilaveli grup vermiştir. Bu iki değeri birbiri ile kıyasladığımızda kopma mukavemet değerinin %75 oranında arttığı anlaşılmaktadır. Şekil 3-D'ye baktığımızda pinna nobilis ilavesinin % uzama değerlerini nasıl etkilediği görülmektedir. Yüksek yoğunluklu polietilen içerisinde pinna nobilis oranının artmasıyla % uzama değerlerinin düştüğü görülmektedir. Pinna nobilis %10-20-30 ve 40 oranlarında katıldıklarında sırasıyla % uzama değerleri 7-5-2 ve 1 olarak ölçülmüştür. Saf yüksek yoğunluklu polietilenin % uzama değeri ise %91'dir. En düşük uzama mikrarını %40 oranında pinna nobilis ilaveli grupta olduğu grafikten görülmektedir. Bu iki değeri birbiri ile kıyasladığımızda uzama değerinin %98 oranında düşmüş olduğu tespit edilmiştir. Hai-Yan Li ve arkadaşları [16] Polipropilen/Mytilus edulis polimer kompozitinin % uzama değerinin artan Mytilus edulis ile düştüğünü belirlemişlerdir. Yao ve arkadaşlarının (Yao et al., 2013) yapmış oldukları bir çalışmada ise istiridye kabuklarının polipropilen içerisine katmışlar ve elde ettikleri polimer kompozitinde istiridye kabuk oranının artmasıyla % uzama değerinin düştüğünü belirlemişlerdir. Dolayısıyla bu iki çalışmadan elde edilen sonuçlar ile bu çalışmada elde edilen değerler arasında bir paralellik vardır. Şekil 3-E'ye baktığımızda pinna nobilis oranının artışıyla polimer karışımının Izod darbe değerlerinin nasıl değiştiği görülmektedir. Grafikten karışımdaki pinna nobilis oranının artışıyla kompozitin Izod darbe mukavemet değerlerinde bir düşüşün olduğu anlaşılmaktadır. Pinna nobilis %10-20-30 ve 40 oranlarında katıldıklarında sırasıyla Izod darbe mukavemeti değerleri 7,3-6,6-5,4 ve 5,1 kJ/m² olduğu görülmekte. En fazla düşüş %40 pinna nobilis ilaveli grupta olmuştur. Saf HDPE'nin Izod darbe değeri ise 14,7 kJ/m²'dir. Bu iki değeri birbiri ile kıyasladığımızda Izod darbe mukavemet değerinde %65 oranında bir düşüş tespit edilmiştir. Şekil 3-F'de ise pinna nobilis ilavesinin artışıyla polimer kompozitinin sertlik değerlerinin nasıl değiştiği görülmektedir.

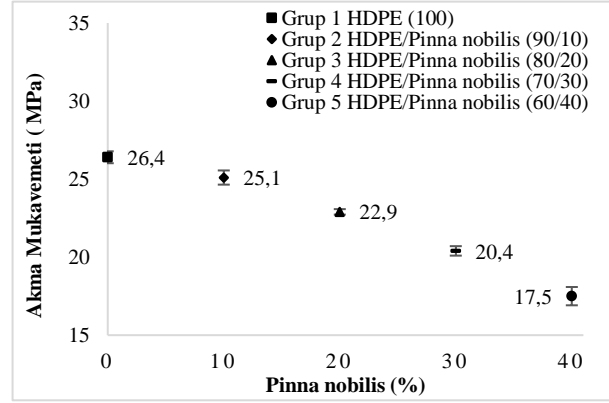
Burada ise pinna nobilis ilavesi sertlik değerlerinin artmasına sebebiyet vermiştir. Pinna nobilis %10-20-30 ve 40 oranlarında katıldıklarında sırasıyla sertlik değerleri 59-59,8-60 ve 61,4 Shore D'dir. En yüksek sertlik değeri %40 pinna ilaveli gruba aittir. Saf HDPE'nin sertlik değeri ise 58,7 Shore D'dir. Bu iki değeri birbiriyle kıyasladığımızda pinna ilavesiyle sertlik değerinin %5 oranında arttığı belirlenmiştir. Şekil 3-G'de pinna nobilis ilavesinin karışımın yoğunluğunu nasıl değiştirdiğini gösteren grafik verilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi karışımda pinna nobilis oranının artmasıyla yoğunlukta arttığı görülmektedir. Pinna nobilis %10-20-30 ve 40 oranlarında katıldıklarında sırasıyla yoğunluk değerlerinin 1,0058-1,082-1,1053 ve 1,2082 g/cm³ olduğu görülmekte. En yüksek artış %40 pinna nobilis ilaveli gruba aittir. Saf HDPE'nin yoğunluğu ise 0,9560 g/cm³'tür. Bu iki değeri birbiri ile kıyasladığımızda yoğunluğun %26 oranında arttığı anlaşılmaktadır.

3.2. HDPE/PN polimer kompozitinin limit oksijen indeksi testi deney sonuçları

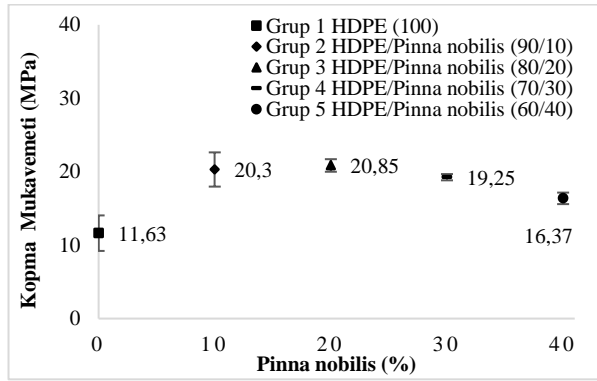
Limit oksijen indeksi testi bir polimerin yanmaya devam etmesi için ortamda bulunması gereken minimum oksijen oranının belirlemesi temeline dayanır. Yüksek yoğunluklu polietilen içerisinde pinna nobilis tozlarının oranının artışıyla limit oksijen indeksi değerlerinde bir düşüş olduğu Şekil 4'te görülmektedir. 1. Gruba ait (saf HDPE) limit oksijen indeksi değerinin %13,9 olduğu, buna karşılık %40 pinna nobilis ilaveli 5. grubun limit oksijen indeksi değerinin ise %12,7 olduğu görülmektedir. Bu iki değeri birbiri ile kıyasladığımızda limit oksijen indeksi değerinin %9 oranında azaldığı anlaşılmaktadır.



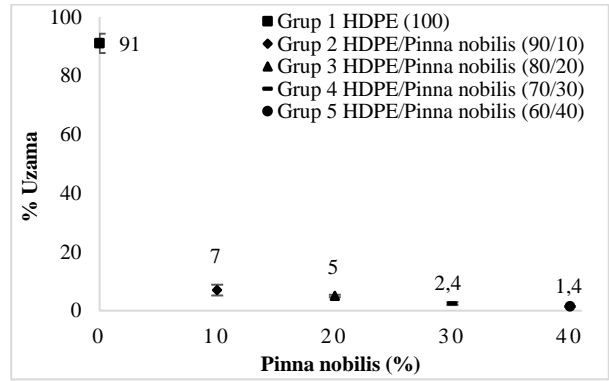
(A)



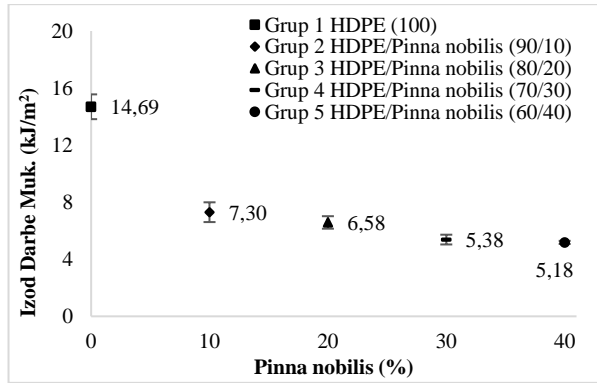
(B)



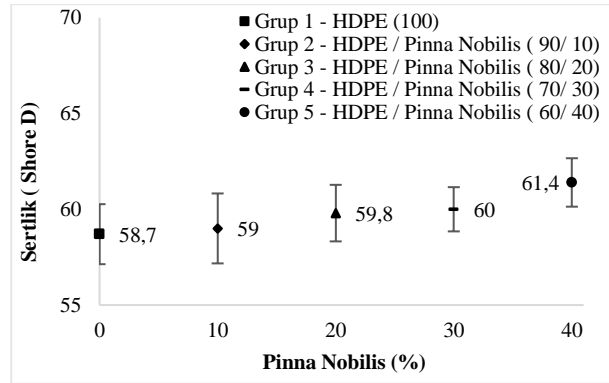
(C)



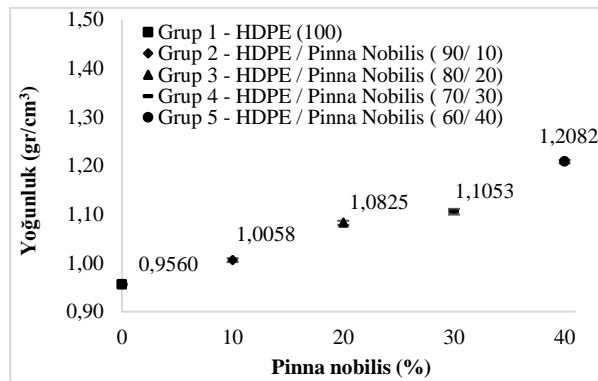
(D)



(E)

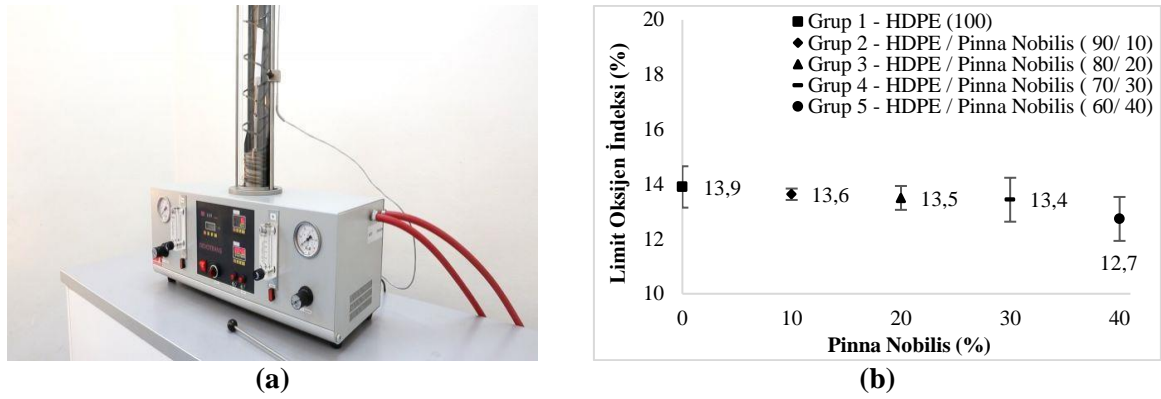


(F)



(G)

Şekil 3. HDPE/Pinna Nobilis Polimer Kompozitinin Mekanik ve Fiziksel Özellikleri



Şekil 4. a) Limit Oksijen İndeksi Test Cihazı, b) Elde Edilen Değerlerin Grafiksiz Gösterimi

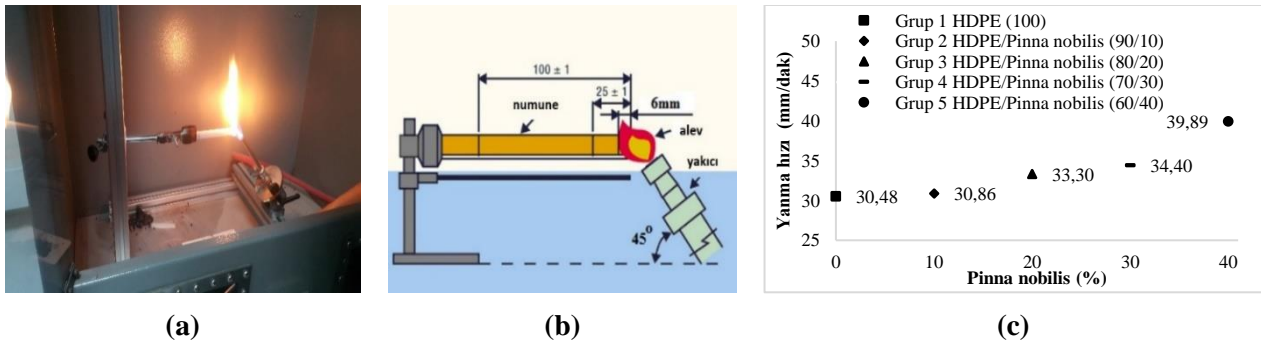
3.3. HDPE/PN polimer kompozitinin yatay yanma (HB) testi deney sonuçları

Yanma testinde numune cihaza yatay olarak yerleştirilir ve 30 saniye boyunca alev tutulur. Buradaki alev boyu ise 20 mm'dir. Herhangibir tutuşma veya yanma var ise not edilir. Eğer numune 100 mm'den önce söner ise veya 3-13 mm et kalınlığındaki numuneler 40 mm/dak'dan daha az yanarsa ve 3 mm'den küçük et kalınlığındaki numuneler 75 mm/dak'dan daha az yanar ise numune HB sınıfında sayılır. Bu en düşük (en düşük alev geçiktiricilik) UL94 yanma seviyesidir. Bu çalışmada altı adet numune test edildi ve ortalamaları verildi. Yüksek yoğunluklu polietilen içerisine pinna nobilis tozlarının ilavesiyle oluşturulan karışımların yatay yanma kriterleri Tablo 3'te ve yanma hızı grafiği ise Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'ten de anlaşıldığı gibi matris içerisine pinna nobilis tozlarının oranlarının artışıyla yanma hızında bir artış olduğu görülmektedir. Grafikten saf HDPE'nin yanma hızının 30,48 mm/dak olduğu buna karşılık %40 pinna nobilis ilaveli grubun yanma hızı değerinin ise 39,89 mm/dak olduğu görülmektedir. Bu iki grubu kendi arasında kıyasladığımızda yanma hızının %31 oranında arttığı anlaşılmaktadır. Kalsiyum karbonat bazlı bir malzeme olan pinna nobilis ilavesi ile yanma hızının artması değil düşmesi bekleniyordu. Fakat burada yanma hızının arttığı tespit edildi. Bunun matris ve pinna nobilis arasında adezyonu sağlayacak bir uyumluluk maddesi kullanılmadığından olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 3. Yatay Yanma Kriterleri

Gruplar	Numune boyutları (mm) uzunluk x genişlik x kalınlık	Mesafe (mm)	Yanma zamanı (dak) (75 mm'lik mesafe)	Yanma oranı (mm/dak)	Sınıf
1	125 x 13 x 3	75	2.46	30.48	HB
2	125 x 13 x 3	75	2.43	30.86	HB
3	125 x 13 x 3	75	2.25	33.30	HB
4	125 x 13 x 3	75	2.18	34.40	HB
5	125 x 13 x 3	75	1.88	39.89	HB

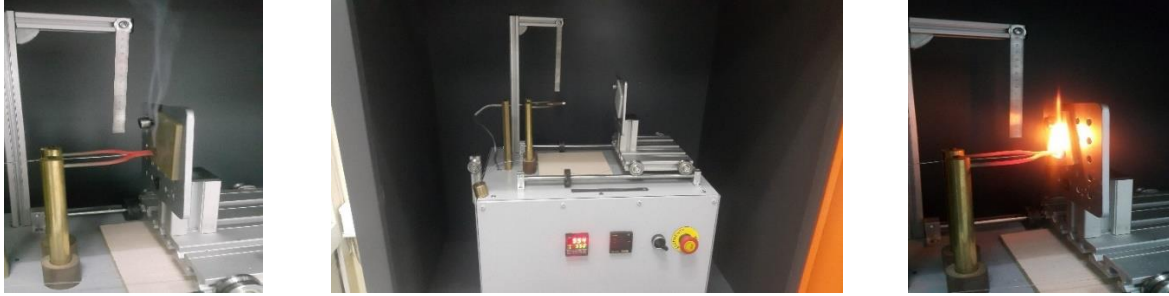
Alev yüksekliği: 20 mm. Alev uygulama süresi (25 mm'lik bölgeye uygulanır): 30 sn



Şekil 5. HDPE/Pinna Nobilis Polimer Kompozitinin a) Deney Esnasında Çekilen Fotoğrafi, b) Düşey Yanma Test Düzenliği, c) Yanma Hızı Grafiği

3.4. HDPE/PN polimer kompozitinin kızgın tel testi deney sonuçları

IEC 60695-2-11:2014(*Fire hazard testing - Part 2-11: Glowing/hot-wire based test methods - Glow-wire flammability test method for end-products*) test metoduna göre yapılan kızgın tel deneyi genellikle elektrik-elektronik sektöründe kullanılan plastik parçaların yanma davranışlarını belirlemek için uygulanan bir test yöntemidir. Yani elektriksel uygulamalarda tercih edilen bir test tekniğidir. Yüksek ısı veya endüksiyon ortamında plastik malzemenin dayanımı ölçülür. Değişik sıcaklıklardaki kızaran tel plastik numuneye 30 saniye boyunca 1 newton kuvvet ile değdirilir. Bu süre içerisinde alevin oluşup oluşmadığı, alevin boyu, alevin kaç saniyede söndüğü ve plastik parçada bir damlamanın olup olmadığı gibi durumlar not edilir. Eğer numune 30 saniye içerisinde alev almıyor veya alev alan numune 30 saniye içerisinde sönyorsa numune testi geçmiş kabul edilir. Tablo 4'te yüksek yoğunluklu polietilen içerisinde pinna nobilis ilavesiyle oluşturulan karışımın kızgın tel deney sonuçları verilmiştir. Tablodan da anlaşıldığı gibi 550 ve 600°C'de yapılan testlerde plastik parçalar alev almamış fakat 650°C'de yapılan testlerde ise plastik parçaların alev aldıkları görülmektedir. Yüksek yoğunluklu polietilen içerisinde pinna nobilis oranının artışıyla 650°C'de yapılan testlerde numunelerdeki alev boyunun artışı ve 30 saniye içerisinde sönmeyeceği tablodan anlaşılmaktadır. Şekil 6'da kızgın tel deney düzeneği verilmiştir.



Şekil 6. Kızgın Tel Deney Düzeneği (fotoğraflar Münir Taşdemir tarafından çekilmiştir)

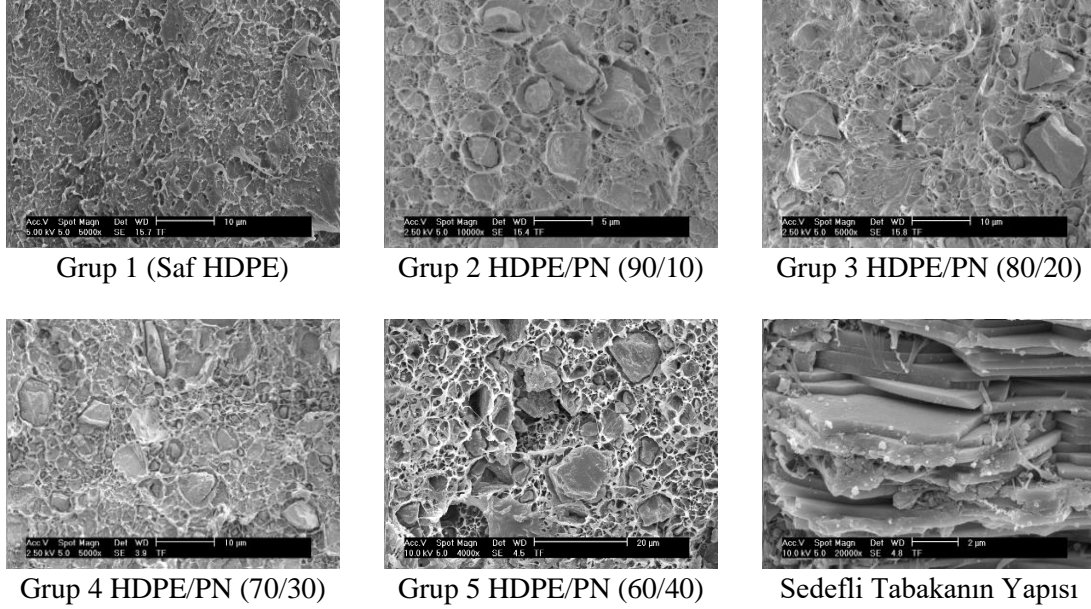
Tablo 4. Kızgın Tel Deney Sonuçları

Grup	Kızgın Telin Sıcaklığı (°C)	Alev Oluşturdu mu?	30 saniye içerisinde söndü mü? Damlama var mı?
1	550	Hayır	Hayır
	600	Hayır	Hayır
	650	Evet (1,5 cm alev boyu)	Sönmedi/Hayır
2	550	Hayır	Hayır
	600	Hayır	Hayır
	650	Evet (2,5 cm alev boyu)	Sönmedi/Hayır
3	550	Hayır	Hayır
	600	Hayır	Hayır
	650	Evet (3,5 cm alev boyu)	Sönmedi/Hayır
4	550	Hayır	Hayır
	600	Hayır	Hayır
	650	Evet (4 cm alev boyu)	Sönmedi/Hayır
5	550	Hayır	Hayır
	600	Hayır	Hayır
	650	Evet (8 cm alev boyu)	Sönmedi/Hayır

Baskı kuvveti: 1 N Maksimum penetrasyon derinliği: 7 mm
Uygulama süresi: 30 sn Numune ölçüleri (mm): 70 x 70 x 10

3.5. HDPE/PN polimer kompozitinin mikroyapı analizleri

Şekil 7’de yüksek yoğunluklu polietilen içerisine pinna nobilis ilavesiyle oluşturulan polimer kompozitinin SEM ile çekilmiş mikroyapı fotoğrafları verilmiştir. Fotoğraflardan da anlaşıldığı gibi matris ve pinna nobilis partikülleri açıkça gözükmemektedir. Pinna nobilis partikülleri matris içerisinde homojen olarak dağılmışlardır.



Şekil 7. HDPE/PN Polimer Kompozitinin Mikroyapı Fotoğrafları

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada yüksek yoğunluklu polietilene değişik oranlarda pinna nobilis ilavesiyle oluşturulan polimer kompozitinin elastiklik modülü, akma mukavemeti, kopma mukavemeti, % uzama miktarı, Izod darbe direnci, sertlik değeri, yoğunluk değerindeki değişimler belirlenmiştir. Bunların dışında yanma davranışlarını belirlemek için limit oksijen indeksi, kızgın tel ve UL94 yanma deneyleri uygulanmış olup pinna nobilis partiküllerin dağılımları ise SEM mikroyapı analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; Yüksek yoğunluklu polietilen içerisinde pinna nobilis oranının artmasıyla akma mukavemeti, % uzama değeri ve Izod darbe mukavemeti değerleri düşmüştür. Kopma mukavemeti değeri ise bir miktar arttıktan sonra pinna nobilis oranının daha da artmasıyla birlikte düşüş göstermiştir. Yüksek yoğunluklu polietilen içerisinde pinna nobilis oranının artmasıyla elastiklik modül, sertlik ve yoğunluk değerleri yükselmiştir. Yüksek yoğunluklu polietilen içerisinde pinna nobilis oranının artmasıyla UL 94 testinde yanma hızı değeri artmıştır. Kızgın tel deneyinde elde edilen sonuçlara göre polimer kompozitine uygulanan sıcaklığın artışıyla yanabilirlik artmıştır. Pinna nobilis partikülleri matris içerisinde homojen olarak dağılmışlardır.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Bu araştırma makalesinde çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR

- Axiosdelta (2020). (Accessed:20/12/2020) axiosdelta.gr/en/2020/01/24/pinna-nobilis-critically-endangered-2020
- Chong, M. H., Chun, B. C., Chung, Y. C., & Cho, B.G. (2006). Fire-retardant plastic material from oyster-shell powder and recycled polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 99(4) 1583-1589. doi:[10.1002/app.22484](https://doi.org/10.1002/app.22484)
- Elleithy, R., Ali, I., Ali, M. A., & Al-Zahrani, S. M. (2011). Different factors affecting the mechanical and thermo-mechanical properties of HDPE reinforced with micro-CaCO₃. *J. of Reinforced Plastics and Composites*, 30(9), 769-780. doi:[10.1177/0731684411400111](https://doi.org/10.1177/0731684411400111)

- Folke, C., & Kautsky, N. (1989). The role of ecosystems for a sustainable development of aquaculture. *Ambio*, 18, 234-243.
- Funabashi, M., Ninomiya, F., Flores E. D., & Kunioka, M. (2010). Biomass Carbon Ratio of Polymer Composites Measured by Accelerator Mass Spectrometry. *Journal Polymer Environmet*, 18, 85-93. doi:[10.1007/s10924-010-0166-3](https://doi.org/10.1007/s10924-010-0166-3)
- Huang, J. W. (2008). Isothermal crystallization of high density polyethylene and nanoscale calcium carbonate composites. *J. App. Poly.Sci.*, 107(5), 316-3172. doi:[10.1002/app.27503](https://doi.org/10.1002/app.27503)
- Jung, J. H., Lee, J. J., Lee, G. W., Yoo, K. S., & Shon, B. H. (2012). Reuse of Waste Shells as a SO₂/NO_x Removal Sorbent. *Material Recycling - Trends and Perspectives*, 12, 301-322. doi:[10.5772/33887](https://doi.org/10.5772/33887)
- Lazzeria, A., Zebarjadb, S.M., Pracellac, M., Cavalierd, K., & Rosam, R. (2005). Filler toughening of plastics. Part 1-The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO₃/HDPE nanocomposites. *Polymer*, 46, 827-844. doi:[10.1016/j.polymer.2004.11.111](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.111)
- Li, H. Y., Tan, Y. Q., Zhang, L., Zhang, Y. X., Song, Y. H., Ye, Y., & Xia, M. S. (2012). Bio-filler from waste shellfish shell: preparation, characterization, and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 256-262. doi:[10.1016/j.jhazmat.2012.03.028](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.028)
- Morales, E., & White, J. R. (1998). Residual streses and molrcular orientation in particulate-filled polypropylene. *J. Mater Sci*, 23, 3612. doi:[10.1007/BF00540503](https://doi.org/10.1007/BF00540503)
- Rothon, R. N., (1999). Mineral Fillers in Thermoplastics: Filler Manufacture and Characterisation. *Mineral Fillers in Thermoplastics I*, 139, 67-107. doi:[10.1007/3-540-69220-7_2](https://doi.org/10.1007/3-540-69220-7_2)
- Rothon, R. N. (1995). Particulate-Filled Polymer Composites, Longman Scientific and Technical: Harlow.
- Tjong, S. C., Li, R. K. Y., & Cheung, T. (2004). Mechanical behavior of CaCO₃ particulate-filled β-crystalline phase polypropylene composites. *Polym Eng Sci.*, 37, 166-172. doi:[10.1002/pen.11657](https://doi.org/10.1002/pen.11657)
- Wang, H. Y., Kuo, W. T., Lin, C. C., & Po-Yo, C. (2013). Study of the material properties of fly ash added to oyster cement mortar. *Construction and Building Materials*, 41, 532-537. doi:[10.1016/j.conbuildmat.2012.11.021](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.021)
- Wang, Z., & Wang, X. (2010). Rheology and Dispersion Behavior of Highly Filled Propylene-Ethylene Copolymer/Calcium Carbonate Composites. *Polymer-Plastics Tech. and Eng.*, 49(7), 637-642. doi:[10.1080/03602551003664578](https://doi.org/10.1080/03602551003664578)
- Wang, Y., Shi, J., Han, L., & Xiang, F. (2009). Crystallization and mechanical properties of T ZnOw/ HDPE composites. *Mater Sci Eng A*, 220, 501-510. doi:[10.1016/j.msea.2008.09.061](https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.09.061)
- Ward, J. E., Zhao, S., Holohan, B. A., Mladinich, K. M., Griffin, T. W. Wozniak, J., & Shumway, S. E. (2019). Selective Ingestion and Egestion of Plastic Particles by the Blue Mussel (*Mytilus edulis*) and Eastern Oyster (*Crassostrea virginica*): Implications for Using Bivalves as Bioindicators of Microplastic Pollution. *Environ. Sci. Technol.*, 53(15), 8776-8784. doi:[10.1021/acs.est.9b02073](https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02073)
- Yao, Z. T., Chen, T., Li, H. Y., Xia, M. S., Ye, Y., & Zheng, H. (2013). Mechanical and thermal properties of polypropylene (PP) composites filled with modified shell waste. *Journal of Hazardous Materials*, 262(15), 212-217. doi:[10.1016/j.jhazmat.2013.08.062](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.062)