

Isıl Yaşlandırmanın Yüksek Yoğunluklu Polietilen/Fındık Kabuğu Polimer Kompozitinin Fiziksel ve Aşınma Özelliklerine Etkisi

Effects of thermal aging on physical and wear properties of high-density polyethylene/hazelnut shell polymer composite

Münir TAŞDEMİR¹ 

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

Öz

Bu çalışmada; toz haline getirilmiş fındık kabukları, yüksek yoğunluklu polietilen içerisine, %5-10-15 ve 20 oranında katılarak enjeksiyon kalıplama yöntemiyle fındık kabuğu katkılı dört farklı polimer kompozit malzeme üretilmiştir. Malzemelere 15 ve 30 gün süreyle ısıtılma işlemi yapılmış ve malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Yapılan testlerin sonuçlarına göre, matris içerisinde fındık kabuğu toz oranlarının artmasıyla; limit oksijen indeksi (LOI), erime akış indeksi (MFI), ısıtılma sıcaklığı (HDT) ve Vicat yumuşama sıcaklığı değerlerinin düştüğü buna karşılık nem miktarı ve aşınma oranı değerlerinin yükseldiği tespit edilmiştir. Isıtılma süresinin artmasıyla Vicat yumuşama sıcaklığı, ısıtılma sıcaklığı, erime akış indeksi ve aşınma oranının da arttığı belirlenmiştir. Ancak ısıtılma süresinin artması ile HDPE/FK kompozitinin nem emme ve limit oksijen indeksi değerleri düşmüştür.

Anahtar kelimeler: Yüksek yoğunluklu polietilen, fındık kabuğu, aşınma, fiziksel özellikler, mekanik özellikler, ısıtılma.

Abstract

In this study, powdered hazelnut shells were added to high density polyethylene at a rate of 5-10-15 and 20%, and four different polymer composite materials with hazelnut shells were produced by injection molding. The materials were heat aged for 15 and 30 days and their physical and mechanical properties were examined. According to the results of the tests, with the increase of hazelnut shell powder ratio in the matrix; It was determined that the limit oxygen index (LOI), melt flow index (MFI), heat deflection temperature (HDT) and Vicat softening temperature values decreased, whereas moisture content and wear rate values increased. It was determined that as the the thermal aging time increased, the Vicat softening temperature, heat deflection temperature, melt flow index and wear rate also increased. However, with the increase in the thermal aging time, the moisture absorption and limit oxygen index values of HDPE / FK composite decreased.

Key words: High-density polyethylene, hazelnut shell, wear, physical properties, mechanical properties, thermal aging.

I. GİRİŞ

Fosil kaynaklarının sınırlı olması ve bunlardan yapılan ürünlerin çevreyi kirletmesi konusunda endişeler artmaktadır. Petrol kaynaklarının yerine yenilenebilir kaynaklar bulmak ve bunlardan yapılan ürünlerin sürdürülebilirliğini sağlamak günümüzde çok ilgi çekmektedir [1]. Bu amaçla yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bio-bazlı polimer kompozitler petrolden elde edilen polimerlerin yerlerini almaya başlamıştır. Bu durum polimer kompozitlerinde kullanılan sentetik liflerin yerini doğal liflerin almasına sebebiyet vermektedir. Aynı zamanda tarımsal yan ürünlerin ve atıkların karlı ürünlere dönüşümlerinin de önünü açmaktadır [2]. Yüksek yoğunluklu polietilen kendine özgü fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olması nedeniyle yüksek tonajlı olarak dünyanın her bölgesinde kullanılmaktadır. Mühendislik polimerlerine kıyasla hava koşullarına dayanımının az olması, tokluk değerinin iyi olmaması ve çatlama direncinin az olması nedenleriyle kullanımı sınırlanmaktadır. Bu dezavantajı iyileştirmek için yüksek yoğunluklu polietilenin içerisine bazı maddeler katılmış ve özellikleri geliştirilmiştir [3]. Fındık kabukları lignoselülozik karakterli malzemelerdir. Genellikle yem gibi veya yakma amaçlı düşük değerli uygulamalarda kullanılırlar. Zehirsiz olmaları, hafif olmaları ve ucuz bir atık olmaları nedeniyle fındık kabuklarının dolgu malzemesi olarak kullanım alanları vardır [4].

Dolayısıyla bazı araştırmacılar bu doğrultuda polimerlerin içerisine bu doğal tarımsal atıkları katmakta ve özelliklerini araştırmaktadırlar. Örneğin, Sutivisedsak ve arkadaşları [4] yapmış oldukları bir çalışmada polimerlere badem, antep fıstığı ve fındık kabuklarını katmışlar ve bir polimer kompoziti elde etmişlerdir. Başka bir çalışmada ise Kumar ve arkadaşları [5] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada polilaktik asit (PLA) içerisine

makademya (macadama) fındık kabukları katıp elde ettikleri biopolymer kompozitinin özelliklerini incelemişlerdir. Son yıllarda polimerler; kendi kendine yağlama yeteneklerinin olması, düşük sürtünme katsayısına sahip olmaları, iyi aşınma dirençlerinin olması nedenleriyle dişliler, kamalar, tekerlekler, frenler, contalar ve burçlar gibi tribolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Katkısız polimerler bu tip uygulamalarda iyi mekanik ve aşınma özelliği sergileyemediğinden gerekli olan performansı karşılayamazlar. Polimer kompozitlerinin aşınma dirençleri, polimere katılan partiküllerin tiplerine, boyutlarına, boyut dağılımlarına, matris ile oluşturdıkları ara yüzey etkileşimine ve aşınma test koşullarına yani kayma mesafesi ve uygulanan kuvvet gibi etkenlere bağlıdır [6]. Dong ve arkadaşları [7] makademya türü fındık kabuklarını polyster içerisine katarak bir polimer kompoziti elde etmiş ve özelliklerini incelemişlerdir. Bae ve arkadaşları da [8] yapmış oldukları bir çalışmada karbon kompozit üretiminde makademya türü fındık kabukları kullanmışlardır. Balart, J. ve arkadaşları [9] ise polilaktik asit (PLA) polimerine %10-40 oranlarında değişen fındık kabukları katarak bir biyo-bazlı polimer kompoziti üretmişler ve özelliklerini incelemişlerdir. Artan fındık kabuğu ile polimer kompozitinin kristallenme derecesinin de arttığını tespit etmişlerdir. Aynı zamanda araştırmacılar fındık kabuğunun ilavesiyle kompozitin termo-boyutsal genleşme katsayısının da bir düşüş tespit etmişlerdir. Bunun sebebinin de fındık kabuklarının zincir hareketlerini engellemesinden kaynaklandığını çalışmalarında rapor etmişlerdir. Salasinska, K. [10] ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada atık polietilen ve fındık kabuğu tozlarından bina iç ve dış cephesinde kullanılabilir bir kompozit üretmişlerdir. Elde ettikleri kompozitin mekanik özellikleri, su emme ve yanma davranışları geliştirilmiştir. Zhang, Q. ve arkadaşlarının [11] yapmış oldukları çalışmada yüksek yoğunluklu polietilen içerisine yer fıstığı, pirinç ve ceviz kabuğu tozları katarak polimer kompozitleri elde etmişler ve üç kompozitin özelliklerini karşılaştırmışlardır. Pirinç kabuğu dolgulu kompozitin diğer ceviz ve yer fıstığı dolgulu olanlardan daha mukavemetli, daha pürüzsüz yüzeye sahip olmaları ve sürünme dirençlerinin daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. Mazur K. ve arkadaşları [12] odun ve keten lifleri ile ceviz kabuğu tozunu yüksek yoğunluklu polietilene katarak bu kompozitinin özelliklerini iyileştirmeye çalışmışlardır. Örneğin elastiklik modülünü %600 oranında iyileştirmişlerdir. Tufan M. ve arkadaşlarının [13] yapmış oldukları çalışmada fındık kabuklarını geri dönüştürülmüş yüksek yoğunluklu polietilen içerisine katarak bir polimer kompoziti elde etmişlerdir. Kompoziti oluşturan malzemeleri tek vidalı ekstrüzyon makinesinde karıştırmışlardır. Daha sonra test numunelerinin üretilmesinde sıcak pres sıkıştırma kalıplama kullanılmıştır. Çalışmalarında fındık kabuğu toz oranının artmasıyla eğilme ve çekme modüllerinin arttığını buna karşılık biyolojik kararlılığının, eğilme ve

çekme mukavemet değerlerinin düştüğünü belirlemişlerdir. Araştırmacılar yüksek yoğunluklu polietilen ve fındık kabukları arasındaki yapışmayı sağlamak için maleic anhidrit aşılı polietilen (MAPE) kullanmışlardır. Yıldırım, K. [14] polipropilen esaslı polimer kompozit üretiminde fındık kabuklarının değerlendirilmesi üzerine çalışmıştır. Polimer kompozitini ekstrüzyon yöntemi ile üretmiş ve sıkıştırma kalıplama yaparak numuneleri elde etmiştir. En iyi sonuçların %30 fındık kabuğu katkılı olan gruba ait olduğunu belirlemiştir.

Bu çalışmada, ülkemizde bol miktarda üretilmekte olan atık fındık kabuklarının değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Ülkemizde genelde bu seluloz bazlı kabuklar yakılmaktadır. Bunların öğütülerek toz haline getirilmesi ve yüksek yoğunluklu polietilen içerisine bir çeşit dolgu malzemesi olarak katılması sağlanmıştır. Elde edilen polimer kompozitinin farklı ısıl yaşlandırma süreleri sonuçundaki değerleri belirlenmiş ve sonuçlar rapor edilmiştir.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kompozisyon ve Malzemeler

Fındık kabuğu tozunun kompozit içerisinde oluşturacağı oranlar değiştirerek 5 farklı grup hazırlanmıştır. Aşağıda Tablo 1’ de oranlar verilmiştir. Kullanılan Petilen I 668 UV kodlu Petkim tarafından üretilen bir üründür. Yoğunluğu 0,970 g/cm³, erime akış indisi 5,2 g/10 dak. (190 °C-2,16 kg), akma mukavemeti 28,0 MPa ve çentikli Izod darbe mukavemeti ise 50 J/m’ dir. Fındık kabukları Rize’ de yaşayan yerel halktan temin edilmiştir.

Tablo 1. Karışım oranları dağılımı

Gruplar	HDPE (%)	Fındık kabuğu tozu (FK) (%)
1	100	-
2	95	5
3	90	10
4	85	15
5	80	20

2.2. Numune hazırlama

Fındık kabukları toz şeklinde partiküller üretmek için Siemens öğütücüsünde kuru olarak 30 ila 90 mikron aralığında öğütülmüştür. Şekil 1’de bu yöntemin fotoğrafları verilmiştir. Fındık kabuğu tozları Yamato ADP-31 tipi fırında matris ile karıştırılmadan önce 105 °C’ de 24 saat kurutulmuştur. Daha sonra tozlar ve HDPE granülleri Patterson marka karıştırıcısında onbeş dakika boyunca karıştırılmıştır. Bir sonraki aşamada ise Mikrosan marka çift vidalı ekstrüderde 25-30 bar basınç, 25 dev/dak dönüş hızında ve 190-220 °C arasındaki sıcaklıklarda eritilerek karışımları gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden sonra tekrar fırında 80 °C’ de 24 saat kurutuldu ve test numuneleri enjeksiyon sıcaklığı 190–220 °C, enjeksiyon basıncı 800-1000 bar ve vida dönme hızı 25 dev/dak olan bir

enjeksiyon makinesinde test numuneleri basılmıştır. Devotrans marka bir fırında ısıtma yaşlandırma yapılmıştır. Buradaki süre 15 ve 30 gün ve ısıtma yaşlandırma sıcaklığı ise 100 °C idi.



Kırılmış kabuklar

Toz hali



Granülatör cihazı

Şekil 1. Kırılmış fındık kabuklarının toz haline getirilmesi

2.3. Karakterizasyon

Elde edilen gruplardan testler için beş adet numune alınmıştır ve ortalamaları verilmiştir. Isıl çarpılma sıcaklığı (HDT) testi ISO 75' e göre ve Vicat yumuşama sıcaklığı ise ISO 307' e göre Ceast marka test cihazı ile yapılmıştır. Isıl çarpılma sıcaklığı testi Metod A' ya göre yapılmıştır. Eğilme mukavemeti sabiti 1,8 MPa ve numuneye silikon yağının ısıtma hızı ise saatte 120 °C alınmıştır. Numune boyutları 80x10x4 mm olup mesnetler arası mesafe de 64 mm' dir. Numuneler yatay (flatwise) olarak test edilmiş olup 0,34 mm eğim miktarındaki sıcaklıklar kayıt edilmiştir. Numunelere uygulanan yük aşağıdaki formül ile belirlenmiştir.

$$F=2.\sigma.b.h^2/3L \quad (F:1)$$

Burada, σ : Eğilme mukavemeti (MPa), b: Numune genişliği (mm), h: Numune kalınlığı (mm), L: Mesnetler arası mesafe (mm), F: Numuneye uygulanan kuvvet (N)' dur. Bu formüle göre değerler yerine konulduğunda numune üzerine 3 Newton yük uygulanmıştır.

Vicat testi metod A' ya göre yapılmıştır. Vicat testinde numuneye 10 Newton yük uygulanmış ve silikon yağının ısıtma hızı ise saatte 120 °C alınmıştır. Bu sıcaklıkta ve 10 N yük altında cihazdaki batıcı ucun numuneye 1 mm girdiği andaki sıcaklık rapor edilmiştir. Burada kullanılan numunelerin boyutu 20x20x4mm olarak alınmıştır.

Erime akış indeksi (MFI) testi ISO 1133 standardına göre Zwick 4100 marka cihaz ile yapılmıştır. Bu testte, malzeme sıcaklık ile eritilerek üzerine belirli bir yük uygulanır ve bu yük altında kılcal bir borudan 10 dakika içerisinde ne kadar malzemenin aktığı belirlenir. Burada numuneye 230 °C sıcaklık uygulanmış olup 2,16 kg yük altında akışa zorlanmıştır. Bu değerlerin seçilmesinin nedeni ise standartta yüksek yoğunluklu polietilen için kullanılan değerler olmasıdır. Belirli bir süre sonunda akan malzeme test edilmiş ve aşağıdaki formülde değerler yerine konularak MFI değeri belirlenmiştir. Burada, m: Belirli sürede (T) akan toplam numune ağırlığı (gr) ve t: Belirli süre (sn)' dir.

$$MFI=m.600/t \quad (F:2)$$

Nem ölçüm tetleri ASTM D6980' e göre Kern marka nem ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Cihaz sıcaklığa dayanıklı numune kabının içerisine koyulan ürünü önce tartar ve hafızaya alır sonra halojen lambası ile 105 °C' ye kadar ısıtma yaparak numuneyi kurutur. Cihaz ürünün kurduğunu terazideki değerlerin değişiminden anlayarak ısıtmayı durdurur ve nemli miktar ile kuru miktarı bildiği için arasındaki farkı hassas bir şekilde % nem olarak ekrana getirir. Burada kullanılan numune boyutlarının ölçüleri 10x10x4 mm' dir.

Limit oksijen indeksi testleri ISO 4589' e göre Devotrans marka LOI test cihazı ile yapılmıştır. Oksijen indeksi testi bir plastiğin ateş çekildikten sonra yanmaya devam etmesi için havada bulunması gereken minimum oksijen miktarını gösterir. Deney parçasının boyutları standartta belirtilen tip 1' e göre basılmış olup boyutlar 80x10x4 mm' dir. Bu testte üst yüzey tutuşması olan A tipi tutuşma uygulanmıştır. LOI değeri bulunana kadar yaklaşık 10-15 adet numune test edilmiştir.

Aşınma testleri DIN 53 516 standardına göre Devotrans DA5 marka tambur tipi aşınma test cihazında yapılmıştır. Bu test için numunelerin kalınlığı 7 mm ve çapları ise 15,5 mm alınmıştır. Tamburun dönüş hızı dakikada 40 devir olarak alınmıştır. Numunelere uygulanan yük (F_N) 10 N ve aşındırma mesafeleri (L) ise 20-40-60 ve 80 metre olacak şekilde uygulanmıştır. Numunelerin kütle kaybı aşındırma işleme sonrasında ölçülerek aşınma oranları aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$W_s=\Delta m/\rho.F_N.L \quad (F:3)$$

Bu formülde Δm : Kütle kaybı, ρ : Yoğunluk, F_N : Uygulanan yük ve L: Aşındırma mesafesini temsil etmektedir. Aşınma oranlarının belirlenmesinde 3 adet numune test edilmiş ve aritmetik ortalamalar verilmiştir. Darbe numunelerinden elde edilen kırık yüzeyler Polaron marka kaplama cihazında altın/paladyum alaşımı ile kaplanmıştır. 10 nm kalınlığındaki bu kaplama elektriksel yüklemeyi önlemek için yapılmıştır. Daha sonra numuneler 20 kV altında Jeol marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

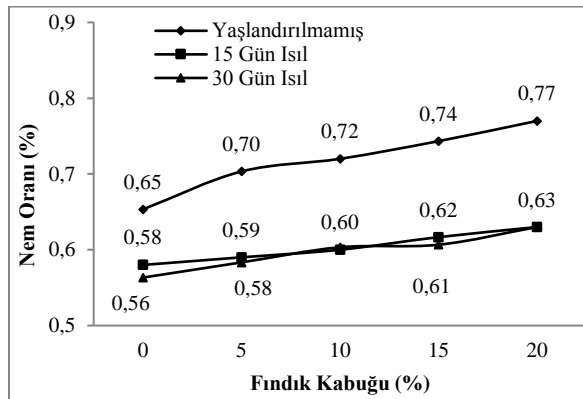
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Fiziksel Özellikler

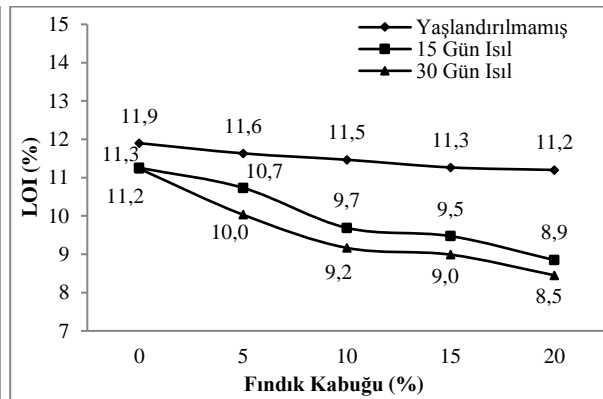
Isıl yaşlandırma süresinin ve fındık kabuklarının oranının artışıyla nem emme değerlerinin nasıl değiştiğini gösteren grafik Şekil 2-A' da verilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi HDPE polimerine fındık kabuğu tozlarının ilavesiyle kompozitin nem emme oranı artmıştır. Örneğin ısıl yaşlandırma yapılmamış dört farklı numunenin nem emme oranları sırasıyla % 0,70 - 0,72 - 0,74 ve 0,77' dir. Saf HDPE baktığımızda bu değer % 0,65 olduğu görülmektedir. Saf HDPE 'nin nem emme değerini en fazla toz katılan grup ile (%20 fk) karşılaştırdığımızda bu değer %18 oranında arttığı anlaşılmıştır. 15 günlük ısıl yaşlandırma uygulanmış gruplarda nem emme değerlerinin (fındık kabuğu tozu oranı %5, 10, 15 ve 20) sırasıyla % 0,59 - 0,60 - 0,62 ve 0,63 olduğu görülmektedir. Saf HDPE'nin emme değeri ise %0,58' dir. Saf HDPE'nin nem emme değerini %20 fındık kabuğu tozu katkılı grup ile karşılaştırıldığında bu değer %9 oranında arttığı görülmüştür. Diğer taraftan, 30 günlük ısıl yaşlandırmaya uygulanmış kompozitin nem emme değerlerinin (fındık kabuğu tozu oranı %5, 10, 15 ve 20) sırasıyla % 0,58 - 0,60 - 0,61 ve 0,63 olduğu ve saf HDPE'nin nem emme değerinin ise % 0,56 olduğu grafikte görülmektedir. Burada da saf HDPE' nin nem emme değerini %20 fındık kabuğu tozu ilaveli grubun değeri ile karşılaştırıldığında bu değer %13 oranında arttığı görülmektedir. Sonuç olarak, ısıl yaşlandırma süresinin artmasıyla (15'den 30 güne çıkması) HDPE/fındık kabuğu tozu polimer kompozitlerinin nem emme değerlerinin düştüğü görülmüştür. Akbaş, S. ve arkadaşlarının [15] yapmış oldukları bir çalışmada değişik oranlardaki fındık kabuklarını

polipropilen matris içerisine katıp bir polimer kompoziti oluşturmuşlar ve elde ettikleri kompozitin içerisinde fındık kabuğu tozlarının oranlarının artması ile yüzde kalınlık artışı ve su emme oranlarında artış olduğunu belirlemişlerdir. Stokke, D. ve arkadaşlarının [16] yapmış oldukları bir çalışmada da benzer sonuçların var olduğu görülmüştür. Su emme ve nem emme mikrarının artması fındık kabuğunun hidrofilik yapısından kaynaklanmaktadır.

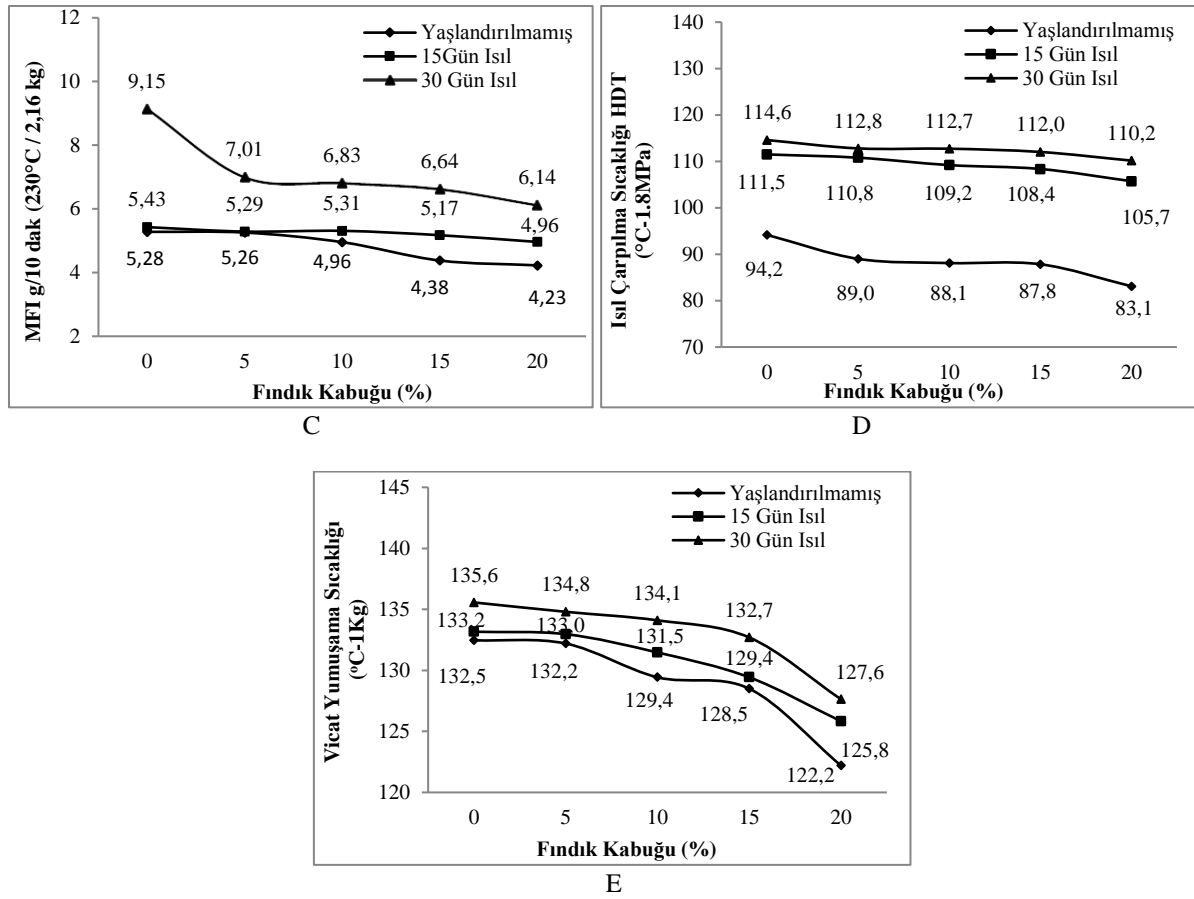
HDPE kompozitinde fındık kabuğu tozunun oranının ve ısıl yaşlandırma süresinin artışıyla limit oksijen indeksi değerlerinin nasıl değiştiğini gösteren grafik Şekil 2-B' de verilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi HDPE polimerine fındık kabuğu tozlarının ilavesiyle kompozitin limit oksijen indeksi değerleri düşmüştür. Şekilden de görüldüğü gibi ısıl yaşlandırma yapılmamış grup için limit oksijen indeksi değerleri sırasıyla % 11,6 - 11,5 - 11,3 ve 11,2 olarak ölçülmüştür. Saf HDPE'nin limit oksijen indeksi değeri ise % 11,9' dur. Bu değeri %20 fındık kabuğu tozu ilaveli grup ile karşılaştırıldığında değer %6 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Benzer durum 15 ve 30 günlük ısıl yaşlandırma uygulanmış gruplarda da görülmüştür. Fakat burada ısıl yaşlandırma süresinin artmasıyla limit oksijen indeksi değerlerinin bir miktar düştüğü de tespit edilmiştir. Limit oksijen indeksi bir polimerin yanmaya devam etmesi için ortamda bulunması gereken minimum oksijen miktarını gösteren değerdir. Dolayısıyla burada fındık kabuklarının ilavesiyle kompozitin LOI değerlerinde düşüş olmuştur. Yani daha az oksijen seviyelerinde bile yanmaya devam etmiştir. Bu da selüloz bazlı fındık kabuklarının daha kolay tutuşmalarından kaynaklanmaktadır.



A



B



Şekil 2. HDPE/fındık kabuğu tozu polimer kompozitinin fiziksel özellikleri (100°C' de yaşlandırma)

HDPE kompozitinde fındık kabuğu tozunun oranının ve ısıl yaşlandırma süresinin artışıyla erime akış indeksi değerlerinin nasıl değiştiğini gösteren grafik Şekil 2-C' de verilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi HDPE polimerine fındık kabuğu tozlarının ilavesiyle kompozitin erime akış indeksi değerleri düşmüştür. Yani malzeme fındık kabuğu tozlarının ilavesiyle akışkanlık özelliğini bir miktar kaybetmiştir. Malzemenin az veya çok akışkan olması kalıplama işleminde önem arz etmektedir. Çok akışkan yani MFI' yı yüksek malzemeler enjeksiyon işlemine daha uygundur. Az akışkan malzemelerde genelde ekstrüzyon işleminde tercih edilirler. Polimerlere çeşitli katkı maddeleri katılarak akışkanlıkları ayarlanabilir. Tekrar grafiğe dönecek olursak, örneğin ısıl yaşlandırma yapılmamış kompozitin MFI değerleri sırasıyla 5,26 - 4,96 - 4,38 ve 4,23 g/10 dak. olarak ölçülmüştür. Saf HDPE'nin erime akış indeksi değeri ise 5,28' dir. Saf HDPE'nin erime akış indeksi değerini %20 fındık kabuğu tozu ilaveli grup ile karşılaştırıldığında bu değer %20 oranında azaldığı anlaşılmaktadır. Benzer durum 15 ve 30 günlük ısıl yaşlandırma uygulanmış gruplarda da görülmüştür. Fakat burada ısıl yaşlandırma süresinin artması akışkanlığı yükseltmiştir. Yani kompozit ısıl yaşlandırma süresinin artmasıyla daha kolay akış özelliği kazanmıştır.

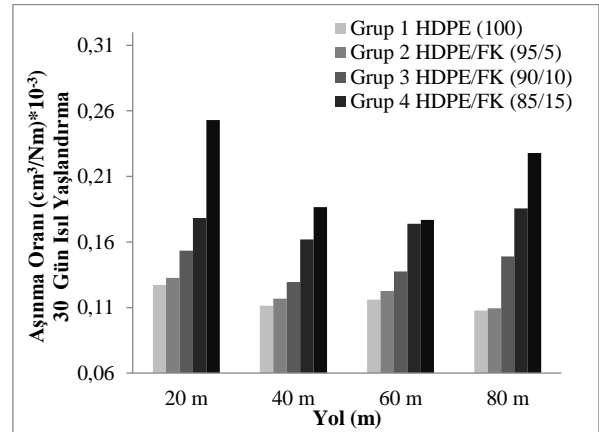
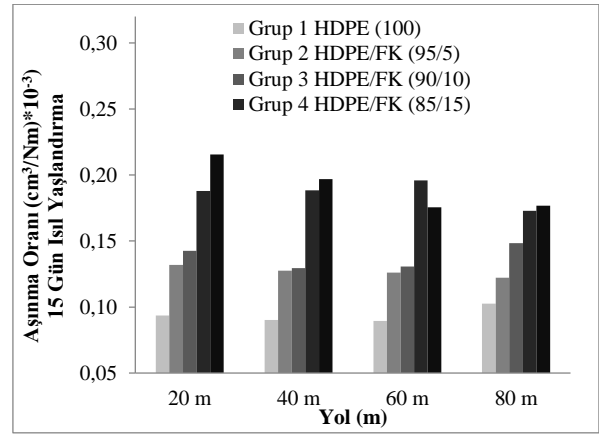
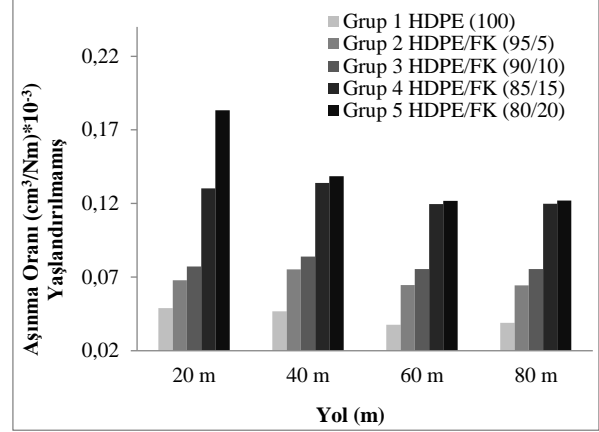
HDPE kompozitinde fındık kabuğu tozunun oranının ve ısıl yaşlandırma süresinin artışıyla ısıl çarpılma sıcaklığı değerlerinin nasıl değiştiğini gösteren grafik Şekil 2-D' de verilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi HDPE polimerine fındık kabuğu tozlarının ilavesiyle kompozitin ısıl çarpılma sıcaklığı değerleri düşmüştür. Örneğin ısıl yaşlandırma yapılmamış grupta değerler sırasıyla 89 - 88,1 - 87,8 ve 83,1 °C olarak ölçülmüştür. Saf HDPE' nin ısıl çarpılma sıcaklığı değeri ise 94,2' dir. Saf HDPE'nin ısıl çarpılma sıcaklığı değerini %20 fındık kabuğu tozu ilaveli grup ile karşılaştırıldığında bu değer %12 oranında azaldığı anlaşılmaktadır. Benzer durum 15 ve 30 gün ısıl yaşlandırma yapılmış gruplarda da görülmüştür. Buradan çıkan sonuç fındık kabukları tozlarının oranının polimer kompoziti içerisinde artmasıyla polimer kompozitinin daha düşük sıcaklıklarda eğilmeye başlamasıdır. Sıcaklığa maruz kalacak uygulamalarda bu durum istenmez. Düşük ısıl çarpılma sıcaklığı malzemenin çekme mukavemetinin de düşük olduğunu gösterir. Örneğin düşük yoğunluklu polietilenin ısıl çarpılma sıcaklığı düşük dolayısıyla çekme mukavemeti de düşüktür. Buna karşılık ısıl çarpılma sıcaklığı yüksek olan polikarbonatın çekme mukavemeti de yüksektir [17].

HDPE kompozitinde fındık kabuğu tozunun oranının ve ısıl yaşlandırma süresinin artışıyla Vicat yumuşama sıcaklığı değerlerinin nasıl değiştiğini gösteren grafik Şekil 2-E' de verilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi

HDPE polimerine fındık kabuğu tozlarının ilavesiyle kompozitin Vicat yumuşama sıcaklığı değerleri düşmüştür. Örneğin ısı yaşlandırma yapılmamış grubun değerleri sırasıyla 132,2 - 129,4 - 128,5 ve 122,2 °C olarak ölçülmüştür. Saf HDPE'nin Vicat yumuşama sıcaklığı değeri ise 132,5' dir. Bu değeri %20 fındık kabuğu tozu ilaveli grup ile karşılaştırıldığında değerlerin %8 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Benzer durum 15 ve 30 gün ısı yaşlandırma yapılmış gruplarda da görülmüştür. Vicat deneyi kompozitin kaç derecede yumuşamaya başladığını belirlemek için kullanılır. HDT için söylenenler Vicat yumuşama değerleri için de söylenebilir. Burada da fındık kabukları tozlarının miktarının polimer kompoziti içerisinde artışı polimer kompozitinin daha düşük sıcaklıklarda yumuşamaya başlamasına sebebiyet vermiştir. Bunun sebebinin fındık kabuğunun selulozik yapısından ve uyumluluk maddesi kullanılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.2. Aşınma Özellikleri

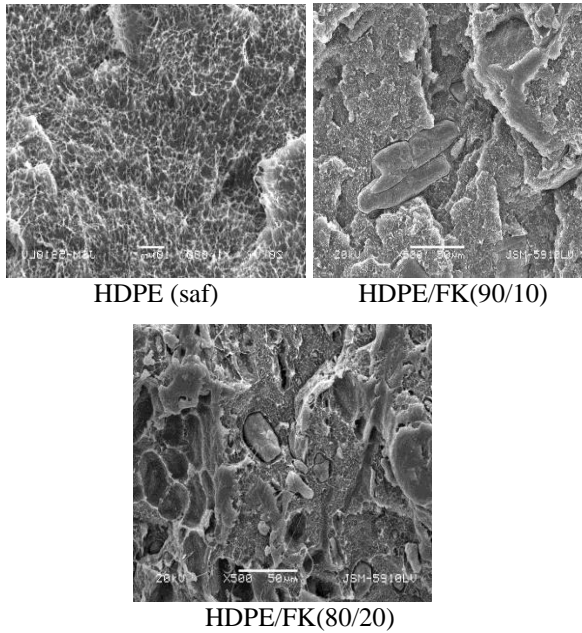
Bu testin yapılmasının amacı malzemenin sürtünme, kazıma gibi etkiler nedeniyle malzemeden kopan parçanın miktarının belirlenmesi prensibine dayanır. Malzemelerde aşınma davranışlarını ölçmek için bir çok deney düzeneği geliştirilmiştir. Bu çalışmada tambur tipi aşındırma test cihazı kullanılmıştır. Aşınma oranı formülüne (F:3) baktığımızda bu değere kütle kaybının yoğunluğunun, aşındırma mesafesinin ve uygulanan yükün etkin olduğu görülmektedir. Açıkcası aşınma davranışlarının belirlenmesi karmaşık bir işlemdir. Bu çalışmada HDPE matrisi içerisine katılan fındık kabuğu tozlarının oranlarının ve ısı yaşlandırma sürelerinin artışı ile aşınma oranlarındaki değişimler belirlenmiştir. Bu tambur tipi aşındırıcıda kullanılan zımpara kağıdı #60 numaralı kağıt olup numunelere 10 Newton yük uygulanmıştır. Tamburun dönme hızı ise 0,32 m/sn'dir. Aşındırma mesafeleri ise 20-40-60 ve 80 metredir. Aşınma oranı gösteren grafikler Şekil 3' de verilmiştir. Şekilden de anlaşıldığı gibi HDPE matrisi içerisindeki fındık kabuğu tozlarının oranlarının artmasıyla aşınma oranlarında arttığı görülmektedir. Benzer durumun ısı yaşlandırma süresinin artmasıyla da olduğu anlaşılmaktadır. Aşınma mesafesinin 20 metreden 80 metreye çıkması ile kütle kaybı (Δm) artmıştır. Matris içerisindeki fındık kabuğu toz oranının %5' ten %20' ye çıkmasıyla da kütle kaybının (Δm) arttığı tespit edilmiştir. Bunun sebebinin fındık kabukları ve matris arasında bir uyumluluk maddesinin kullanılmaması ve fındık kabuklarının rijit yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3. HDPE/fındık kabuğu tozu polimer kompozitinin aşınma oranları

3.3. Mikroyapı Özellikleri

Saf HDPE, HDPE/fındık kabuğu tozu (90/10) ve HDPE/fındık kabuğu tozu (80/20) örneklerinin SEM görüntüleri Şekil 4' te verilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi matris ve fındık kabuğu tozları net olarak gözükmemektedir. Tozların matrise yapışma yeteneği ve homojen olarak dağılması herhangi bir polimer kompozitinin özelliklerini anlamada çok yardımcı olmaktadır [18]. Şekil 4' ten de anlaşıldığı gibi, bazı fındık kabuğu parçacıklarının matrise olan zayıf bağlanmalarından dolayı hafifçe dışarıya doğru çıktıkları görülmektedir. Bazılarının ise HDPE matrisinin içerisine gömülü oldukları görülmektedir. Bazı çalışmalarda yüksek oranlarda dolgu kullanımı ara yüzeyde daha az yapışmanın olduğunu ortaya koymaktadır. Bazı araştırmacılar yapmış oldukları çalışmalarda matris ile dolgu malzemesi arasında yapışmanın artırılması veya kalıplama kolaylığı sağlamak için çeşitli maddeler kullanmışlardır. Örneğin, Kızıldaş ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada [19] poli (etilen tereftalat) (PET) ve poli (trimetilen tereftalat) (PTT) polimerlerine mikro kristal selüloz katıp bir polimer kompoziti elde etmişlerdir. Yağlayıcı (lubricant) olarak kompozite struktol ticari isimli bir malzeme kompozitin daha kolay kalıplanması için işlem kolaylaştırıcı olarak katılmıştır. Zhang, X. ve arkadaşları ise [20] yapmış oldukları bir çalışmada polipropilen/mikro kristalin selüloz polimer kompozitlerinde polipropilen ile selüloz arasındaki yapışmanın artırılması kompozite maleik anhidrit aşılı polipropilen (PP-g-MA) ve metil akrilik asit glisidil ester aşılı PP (PP-g-GMA) katmışlardır. Bizim yapmış olduğumuz bu çalışmada herhangi bir arayüzey uyumluluk maddesi ve yağlayıcı kullanılmamıştır.



Şekil 4. Yaşlandırılmamış HDPE/fındık kabuğu tozu polimer kompozitinin mikroyapı fotoğrafları

IV. SONUÇLAR

Atık fındık kabuklarının HDPE matrisli kompozitlerde potansiyel bir dolgu malzemesi olarak kullanımı bu çalışmada ortaya konulmuştur. Dolayısıyla bu çalışma ile fındık kabuğu oranının ve ısıl yaşlandırma sürelerinin değişmesiyle birlikte elde edilen polimer kompozitinin limit oksijen indeksi, erime akış indeksi, ısıl çarpılma sıcaklığı, Vicat yumuşama sıcaklığı, aşınma oranları ve morfolojilerini nasıl etkilendiği ortaya konmuştur. HDPE matrisi içerisinde Fındık kabuğu toz oranının artmasıyla birlikte; limit oksijen indeksi, erime akış indeksi, ısıl çarpılma sıcaklığı ve Vicat yumuşama sıcaklık değerleri düşmüş buna karşılık nem emme miktarı ve aşınma oranı değerleri ise artmıştır. Diğer taraftan ısıl yaşlandırma süresinin artmasıyla da; erime akış indeksi, ısıl çarpılma sıcaklığı, Vicat yumuşama sıcaklığı ve aşınma oranı değerleri yükselmiş buna karşılık nem emme miktarı ve limit oksijen indeksi değerleri ise düşmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Zini, E., and Scandola, M., (2011) Green composites: an overview, *Polymer Composites*, 32 (12), 1905–1915.
- [2] Mukherjee, T., and Kao, N., (2011) PLA based biopolymer reinforced with natural fibre: a review, *Journal of Polymers and the Environment*, 19 (3) 714–725.
- [3] Yerleşen, U., Taşdemir, M., (2015) Effect of zinc oxide and zinc borate on mechanical properties of high density polyethylene, *Romanian J. of Materials*, 45 (3), 240-243.
- [4] Sutivisedsak, N., Cheng, H.N., Burks, C.S., Johnson, J.A., Siegel, J.P., Civerolo, E.L., Biswas, A., (2012). Use of nutshells as fillers in polymer composites, *J polymer Environ*, 20, 305-314.
- [5] Kumar, R., Ofosu, O., and Anandjiwala, R.D., (2013), Macadamia Nutshell Powder Filled Poly Lactic Acid Composites with Triacetin as a Plasticizer, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 7(5) 541–548.
- [6] Zulkifli, N.I., Samat, N., Anuar, H., and Zainuddin, N. (2015). Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites, *Mater. Des.* 69, 114-123.
- [7] Dong, C., Davies, I.J., (2012). Flexural properties of macadamia nutshell particle reinforced polyester composites, *Compos. Part B-Eng.* (43), 2751-2756.
- [8] Bae, J.S., and Su, S., (2013), Macadamia nut shell-derived carbon composites for post combustion CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 19, 174–182.
- [9] Balart, J.F., Garcia-Sanoguera, D., Balart, R., Boronat, T., Sanchez-Nacher, L., (2016), Manufacturing and properties of biobased thermoplastic composites from poly(lactid acid)

- and hazelnut shell wastes, *Polymer composites*, 39, 848-857.
- [10] Salasinska, K., Ryszkowska, J., (2012), Natural fibre composites from polyethylene waste and hazelnut shell: Dimensional stability, physical, mechanical and thermal properties, *Composite Interfaces*, 19(5), 321-332.
- [11] Zhang, Q., Li, Y., Cai, H., Lin, X., Zhang, J., (2019), Properties comparison of high density polyethylene composites filled with three kinds of shell fiber, *Results in Physics*, 12, 1542-1546.
- [12] Mazur, K., Jakubowska, P., Romanska, P., Kuciel, S., (2020), Green high density polyethylene (HDPE) reinforced with basalt fiber and agricultural fillers for technical applications, *Composites Part B: Engineering*, 202.
- [13] Tufan, M., and Ayrilmis, N. (2016). Potential use of hazelnut husk in recycled high-density polyethylene composites, *BioResources*, 11(3), 7476-7489.
- [14] Yildirim, K. (2020). Evaluation of Hazelnut Shells in Polypropylene Based Polymer Composite Production. *International Journal of Science and Society*, 2(4), 40-45.
- [15] Akbaş, S., Güleç, T., Tufan, M., Tařciođlu, C., Peker, H., (2013) Findık kabuklarının polipropilen esaslı polimer kompozit üretiminde değerlendirilmesi, *Artvin Çorum Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 14 (1), 50-56.
- [16] Stokke DD, Gardner DJ (2003) Fundamental Aspects of Wood as a Component of Thermoplastic Composites, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 9, 2, 96-104
- [17] Taşdemir, M., (2018) Plastik malzemelerin test teknikleri, Seçkin kitap, ISBN 978-975-02-4729-3, sayfa: 79-85, Ankara
- [18] Mathew, A. P., Oksman, K., Sain, M., (2005) Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC), *J. Appl. Pol. Sci.* 97(5), 2014-2025.
- [19] Kızıltas, A., Gardner, D.J., Han, Y., Yang, H.S., (2010). Determining the mechanical properties of microcrystalline cellulose (MCC) filled PET/PTT blend composites, *Wood Fiber Sci.* 42(2), 165-176.
- [20] Zhang, X., Shen, J., Yang, H., Lin, Z., Tan, S., (2011). Mechanical properties, morphology, thermal performance, crystallization behavior, and kinetics of PP/microcrystal cellulose composites compatibilized by two different compatibilizers *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 24(6), 735-753.