

THE EFFECT OF THE THERMOPLASTIC STARCH ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE) BASED POLYMER COMPOSITES

İlkay ATAR^{1}, İbrahim Halil BAŞBOĞA¹, Kadir KARAKUŞ¹, Fatih MENGELOĞLU^{1,2}*

¹Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman End. Müh. Böl. Kahramanmaraş

²Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri, Malzeme Müh. Böl. Kahramanmaraş

*Corresponding Author; E-mail: iatar@ksu.edu.tr

Received: 1 November 2016; Accepted: 27 December 2016

In this study, high density polyethylene (HDPE) as a polymer matrix, thermoplastic starch as organic filler and maleic anhydride grafted polyethylene (MAPE) as coupling agent were used. Polymer composites were manufactured using injection molding method. Specific gravity, tensile strength, tensile modulus, flexural strength, flexural modulus and elongation at break of the manufactured polymer composites were investigated. According to statistical analysis, tensile strength, elongation at break and impact strength of the composites were decreased with increasing thermoplastic starch loading. However, specific gravity, flexural strength, flexural modulus and tensile modulus were increased with thermoplastic starch loading. The mechanical properties of the polymer composites were improved with the addition MAPE in the manufacturing.

Key Words: High density polyethylene, Thermoplastic starch, Polymer composite, Injection molding, Mechanical properties.

YÜKSEK YOĞUNLUKLU POLİETİLEN (YYPE) ESASLI POLİMER KOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNE TERMOPLASTİK NİŞASTA ORANININ ETKİSİ

Bu çalışmada, polimer matris olarak yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), organik dolgu maddesi olarak termoplastik nişasta (TPN) ve uyumlaştırıcı olarak maleik anhidritle muamele edilmiş polietilen (MAPE) kullanılmıştır. Polimer kompozitler enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin yoğunluğu, çekme direnci, çekmede elastikiyet modülü, eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü ve kopmada uzama değerleri incelenmiştir. Elde edilen istatistik sonuçlarına göre YYPE matrisi içerisine TPN'nin eklenmesi ile örneklerin çekme direnci, kopmada uzama ve darbe direnci değerlerini azalttığı fakat yoğunluğu, eğilme direnci, eğilmede elastikiyet ve çekmede elastikiyet modüllerini arttırdığı gözlenmiştir. Üretime MAPE'nin ilave edilmesiyle polimer kompozitin mekanik özellikleri iyileşmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yüksek yoğunluklu polietilen, Termoplastik nişasta, Polimer kompozit, Enjeksiyon Kalıplama, Mekanik özellikler

1. Giriş

Polimer kompozitler iki ya da daha fazla materyalin bir araya getirilmesiyle oluşturulan malzemelerdir. Çoğu zaman kompozitler kendisini oluşturan malzemelerin olumlu özelliklerini alır ve daha iyi bir malzeme elde edilir. Bu şekilde oluşturulan kompozitler, polimer malzemelere göre maliyeti daha düşük, çevreye daha az zararlı, dış hava koşullarına, mantara ve böceğe karşı daha dayanıklı, boyut stabilitesinin ve istenen boyut ve şekilde üretilebilmeleri yönünden avantajlara sahip olur [1], [2].

Polimer kompozit malzemelerin maliyetlerini düşürmek ve mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için çeşitli dolgu maddeleri kullanılır. Önceleri dolgu maddesi olarak kalsiyum karbonat, cam elyafı ve kil gibi inorganik maddeler kullanılmıştır. Fakat bu materyallerin hem maliyetleri yüksek hem de sert yüzeylere sahip olmalarından dolayı üretimlerinde makineleri aşındırmaktadır. Bu sebeple farklı dolgu maddeleri aranmasına gidilmiş ve organik maddelerin kullanımına yönelinmiştir. Bu organik maddeler ucuz, yoğunluğu düşük, yenilenebilir, işlenmesi kolay olduğundan termoplastik kompozitlerde kullanılması uygun görülmüştür [3].

Bu organik dolgu malzemelerinden biride nişastadır. Nişasta α -D-1-4 glikozid bağlar içeren anhidroglikoz ünitelerinden oluşan bir organik maddedir. Nişasta yaklaşık olarak %20-45 kristalin yapıya sahip yarı kristal bir malzemedir. Dolgu maddesi olarak nişasta ilk poliolefinler (PP ve PE) için kullanılmıştır. Daha sonra birçok çalışmada nişasta aynı amaçlarla poliolefinler içerisinde kullanılmıştır [4], [5].

Polimer kompozitlerin üretiminde kullanılan termoplastikler yüksek veya düşük yoğunluklu polietilen (PE), Polivinil klorür (PVC), Polistiren (PS) ve Polipropilen (PP) gibi materyallerdir. YYPE en çok kullanılan plastiklerden biridir. YYPE petrolden elde edilen, nispeten düz bir zincir yapısına sahip, yoğunluğu $0.94-0.96 \text{ gr/cm}^3$ olan, yarı saydam veya renkli özelliklere sahip bir polimerdir. Çoğunlukla basınçlı borularda, varil, şişe, bidon, oyuncak ve elektrikli eşya üretiminde kullanılmaktadır.

Polimer kompozitlerde matris olarak kullanılan YYPE'nin hidrofobik özellikte ve dolgu maddesi olarak kullanılan organik maddelerin hidrofilik yapıda olması sebebiyle kompozitlerin üretiminde bu materyaller arasında zayıf bir bağlanma oluşmaktadır. Bundan dolayı plastik ve dolgu maddelerinin bir birine bağlanmasını arttırmak için birçok uyumlaştırıcı kullanılmaktadır. Bunlar arasında maleik anhidrit (MAPE) en yaygın olarak kullanılan uyumlaştırıcı olduğu görülmektedir [6].

Bu çalışmanın amacı enjeksiyon kalıplama yöntemiyle yüksek yoğunluklu polietilen esaslı polimer kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine termoplastik nişasta oranının etkisini araştırmaktır. Ayrıca uyumlaştırıcı olarak kullanılan MAPE'nin de polimer kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir.

2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada matris olarak yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), dolgu maddesi olarak termoplastik nişasta ve uyumlaştırıcı olarak maleik anhidritle muamele edilmiş polietilen (MAPE) kullanılmıştır. Üretilen kompozitlerin matrisini oluşturan YYPE (Yoğunluk: 0.96 g/cm^3 , Tm: $134 \text{ }^\circ\text{C}$, MFI/230 $^\circ\text{C}/ 2.16= 0,36 \text{ g/10 dk}$) Petkim Petrokimya A.Ş. den satın alınmıştır. Dolgu maddesi olarak kullanılan nişasta İstanbul'da bulunan Pendik Nişasta fabrikasından temin edilmiştir. Uyumlaştırıcı MAPE ise Clariant firmasından satın alınmıştır. Tablo 1'de MAPE'nin özellikleri verilmiştir.

Tablo 1. Uyumlaştırıcı Kimyasalın Özellikleri

Özellikler	Maleik Anhidritle Muamele edilmiş Polietilen (MAPE)
Görünüş	Beyaz Toz
Yumuşama Noktası	123 °C
Asit Değeri	43 mg KOH/g
23 °C'de Yoğunluk	0,99 g/cm ³
140 °C'de Viskozite	300 mPa.s

Yüksek yoğunluklu polietilen esaslı polimer kompozitlerin üretim reçetesi Tablo 2'de sunulmuştur. Dokuz farklı polimer kompozit üretilmiştir. Kompozit malzemeler enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretilmiştir.

Termoplastik nişasta elde etmek için plastikleştirici olarak gliserol kimyasalı kullanılmıştır. %80 nişasta ve %20 gliserol karıştırılarak bir gün bekletildikten sonra termoplastik nişasta elde edilmiştir. YYPE, termoplastik nişasta ve MAPE üretim reçetesinde verilen oranlarda bir araya getirilerek yüksek devirli karıştırıcıda homojen hale getirilmiştir. Homojen karışım daha sonra tek vidalı ekstruder makinesinden (170-180-185-190-200 °C) geçirilerek çıkan eriyik malzeme küçük parçalara kesilmiş ve suda soğutulmuştur. Elde edilen peletler kırıcıdan geçirilerek küçük boncuk haline getirilmiş. Bunlar 103 °C sıcaklıktaki etüvde 12 saat süreyle kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan malzemeler enjeksiyon makinesinde test örnekleri boyutlarında üretilmiştir. Üretimde enjeksiyon makinesi vida hızı:40rpm, sıcaklık:185-200 °C, enjeksiyon basıncı: 100 MPa ve enjeksiyon hızı:80 mm/sn olarak ayarlanmıştır. Üretimi tamamlanan örnekler test edilmeden önce sıcaklığı 20°C ve bağıl nemi % 65 olan iklimlendirme dolabında kondisyonlanmaya bırakılmıştır. Örneklerin yoğunluğu, eğilme direnci, çekme direnci ve darbe direnci testleri sırasıyla ASTM D 792, ASTM D 790, ASTM D 638 ve ASTM D 256 standartlarına göre yapılmıştır [7-10].

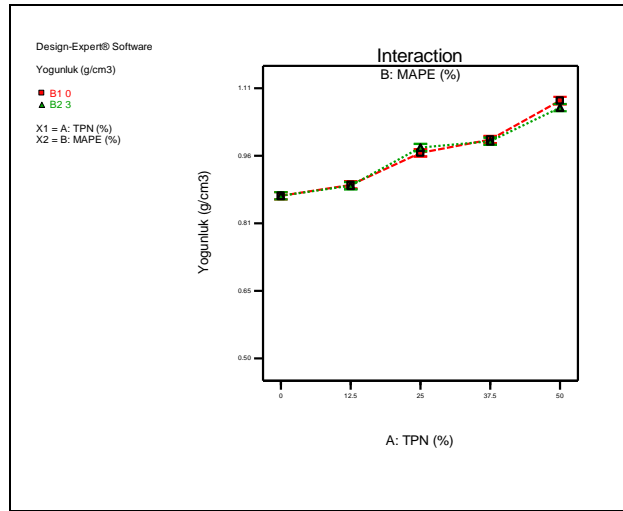
Tablo 2: Kompozitlerin Üretim Reçetesi

Kod	YYPE (%)	Termoplastik Nişasta (%)	MAPE (%)
E0	100	0	0
E1	87.5	12.5	0
E2	84	12.5	3
E3	75	25	0
E4	72	25	3
E5	62.5	37.5	0
E6	59.5	37.5	3
E7	50	50	0
E8	47	50	3

Bu çalışmada üretilen deneme gruplarına ait veri analizlerinde Desing Expert® Version 7.0.3. istatistik paket programı kullanılmıştır. Faktörlerin etkilerini belirlemek amacıyla ANOVA testi uygulanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

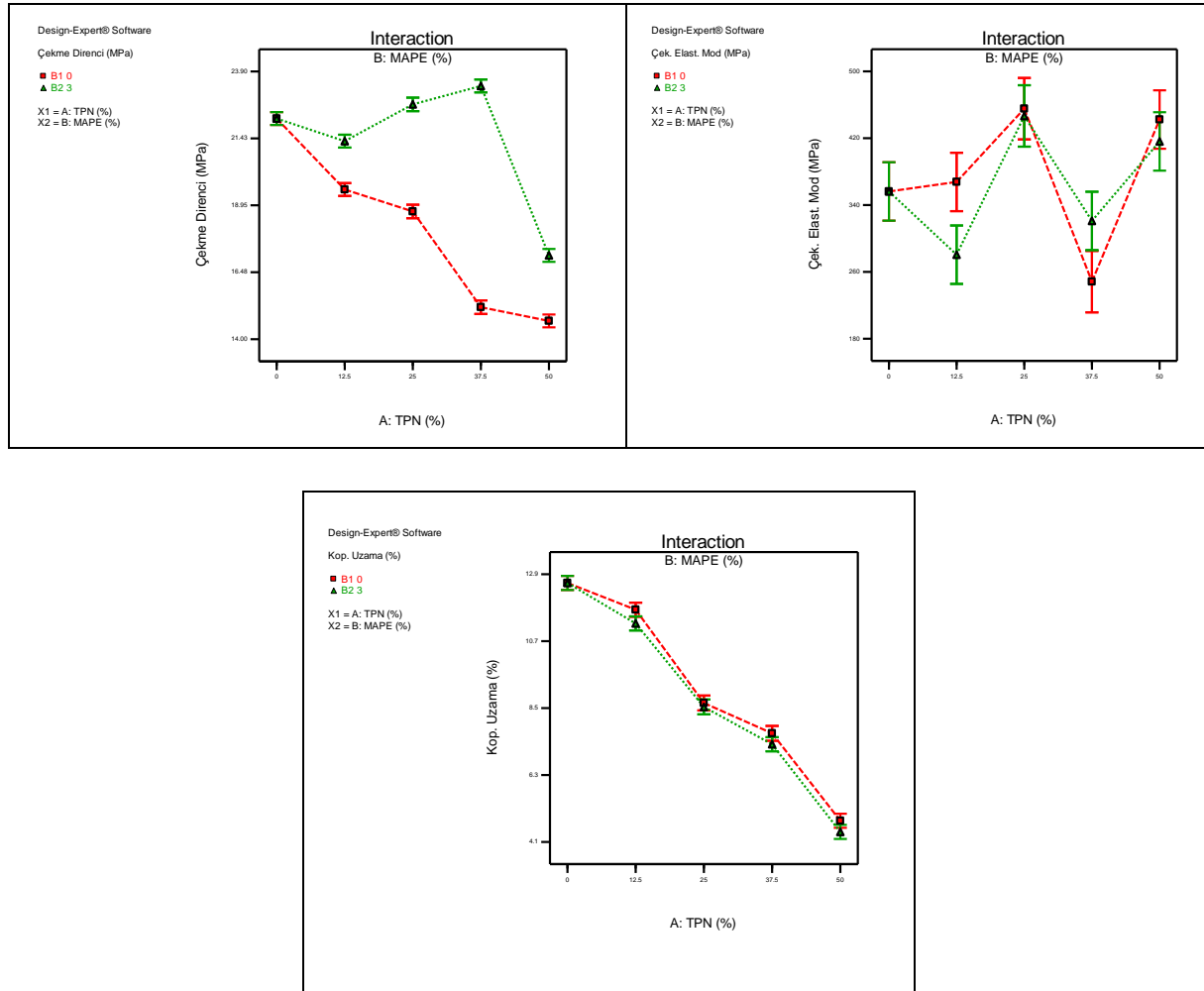
YYPE matrisi içinde termoplastik nişasta kullanım oranı ve MAPE'nin etkisi araştırılmıştır. Şekil 1'de üretilen örneklerin yoğunluk etkileşim grafiği verilmiştir. Grafikteki X eksenini termoplastik nişasta kullanım oranını gösterirken Y eksenini ölçülen değerleri göstermektedir. Kırmızı renkli çizgiler MAPE'nin % 0, yeşil renkli çizgiler MAPE'nin %3 oranında üretime katılan örnekleri temsil etmektedir. Örneklerin yoğunluk değerleri 0,84 – 1,14 gr/cm³ değerleri arasında değişmektedir. İstatistik analiz sonucunda yoğunluk üzerine termoplastik nişasta kullanım oranı ve MAPE'nin varlığı önemli oranda etkili olmuştur (P<0,0001). Örneklerin yoğunlukları YYPE içerisine katılan TPN oranı arttıkça ve %3 MAPE eklenmesiyle arttığı görülmüştür. Polimer kompozitlere çeşitli dolgu maddelerinin eklenmesiyle yoğunluklarının arttığı birçok çalışmada da bildirilmiştir [11]. Bu artışın nedeni termoplastik nişastanın yoğunluğunun YYPE'nin yoğunluğundan daha yüksek olmasından dolayı olabilir.



Şekil 1. Üretilen Örneklerin Yoğunluk Etkileşim Grafiği

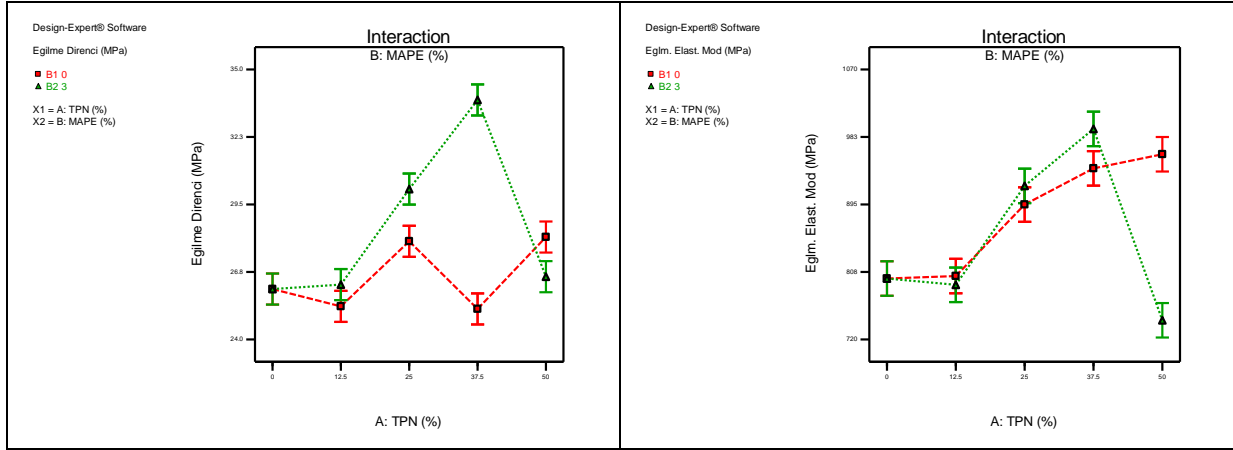
Üretilen Örneklerin Çekme Direnci, Çekmede Elastikiyet Modülü ve Kopmada Uzama Etkileşim Grafiği Şekil 2'de verilmiştir. İstatistik analiz sonucuna göre çekme direnci üzerine termoplastik nişasta kullanım oranı ve MAPE'nin varlığı önemli oranda etkili olduğu görülmüştür (P<0,0001). Örneklerin çekme direnci değerleri 14,03-23,88 MPa arasında değişmektedir. Çekme direnci değeri MAPE eklenmemiş örneklerde TPN oranı arttıkça bir azalma görülmüştür. % 3 MAPE eklenmiş örneklerde TPN oranı % 12,5 ten 37,5'e kadar artmakta, % 50 katıldığında ise keskin bir düşüş görülmektedir. Dolgu maddesi oranının artması polimer matris ve termoplastik nişasta arasındaki bağlanmanın zayıflamasına neden olduğu ve çekme direnci değerini düşürdüğü düşünülmektedir [12], [13]. MAPE'nin polimer matris ve dolgu maddesi arasındaki bağlanmaya olumlu etki ettiği görülmüştür. Örneklerin çekmede elastikiyet modülü değerleri 182,01-473,07 MPa arasında değişmektedir. Çekmede elastikiyet modülü değeri üzerine dolgu maddesi kullanım oranı etkili iken (P<0,0001) MAPE kullanımı etkili olmadığı görülmüştür (P=0,4522). Kopmada uzama değerlerine bakıldığında ise dolgu maddesi kullanım oranı ve MAPE'nin önemli oranda etkili olduğu belirlenmiştir. Kopmada uzama değerleri 4,28-12,89 (%) arasında bulunmuştur. Polimer kompozitlerde dolgu maddesi oranı arttıkça kopmada uzama değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Polimer matris içerisine MAPE eklenmesiyle kopmada uzama değerlerinin düştüğü görülmüştür. Bu

düşüş polimer matris içerisinde dolgu maddesi eklenmesiyle örneklerin daha kırılğan hale gelmesinden dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir [6].



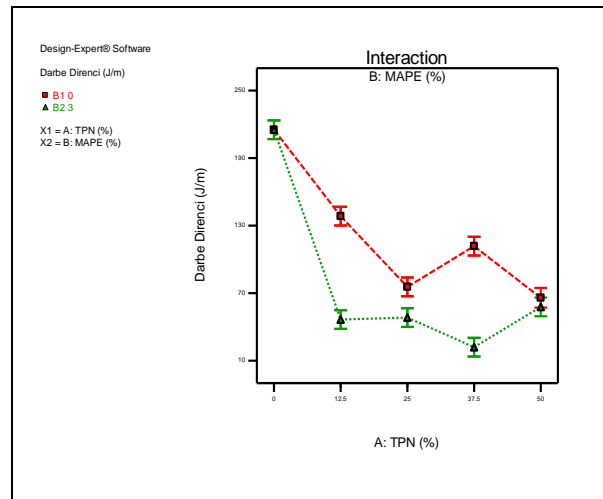
Şekil 2. Üretilen Örneklerin Çekme Direnci, Çekmede Elastikiyet Modülü ve Kopmada Uzama Etkileşim Grafiği

Şekil 3'te örneklerin eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü etkileşim grafiği gösterilmiştir. Yapılan istatistik analiz sonucuna göre eğilme direnci üzerine dolgu maddesi oranı ve MAPE'nin önemli oranda etkili olduğu görülmüştür ($P < 0,0001$). Üretilen örneklerin eğilme direnci değerleri 24,22-34,56 MPa arasında değişmektedir. Polimer matrise % 3 MAPE eklenmesi eğilme direnci değerlerini artırmıştır. MAPE eklenmiş örneklerde dolgu maddesi oranı arttıkça eğilme direnci değeri de artmaktadır. Eğilmede elastikiyet modülü değerine bakıldığında dolgu maddesi oranı ve MAPE'nin önemli oranda etkili olduğu görülmüştür ($p < 0,0001$). Örneklerin eğilmede elastikiyet modülü değerleri 743,07-1060,31 MPa arasında değişmektedir. Polimer matris içerisinde dolgu maddesi oranı arttıkça ve % 3 MAPE eklenmesiyle eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin de arttığı görülmüştür.



Şekil 3. Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü Etkileşim Grafiği

Üretilen kompozitlerin darbe direnci etkileşim grafiği Şekil 4’te gösterilmiştir. İstatistik analiz sonucuna göre darbe direnci değerleri üzerine dolgu maddesi oranı ve MAPE ilavesinin önemli oranda etkili olduğu bulunmuştur. Üretilen örneklerin darbe direnci değerleri 17,83-245,2 J/m arasında değişmektedir. Polimer matris içerisinde dolgu maddesi oranının artması ve MAPE ilave edilmesi darbe direnci değerlerini düşürmüştür. Polimer kompozit içerisinde dolgu maddesi ve MAPE miktarı arttıkça malzeme daha kırılğan olmaktadır ve darbe direnci değerini düşürmektedir.



Şekil 4. Darbe Direnci Etkileşim Grafiği

4. Sonuç ve Öneriler

Yüksek yoğunluklu polietilen matrisi içinde dolgu maddesi olarak termoplastik nişasta ve uyumlaştırıcı olarak MAPE kullanılarak kompozit örnekler üretilmiştir. Üretilen örneklerin fiziksel (yoğunluk) ve mekanik (çekme, eğilme ve darbe direnci) özellikleri belirlenmiştir. Bulunan sonuçlar doğrultusunda; dolgu maddesi olarak kullanılan TPN’nin eklenmesi ile örneklerin çekme direnci, kopmada uzama ve darbe direnci değerlerini genel olarak azalttığı fakat eğilme direnci, eğilmede elastikiyet ve çekmede elastikiyet modülü değerlerini arttırdığı gözlenmiştir. Üretimde termoplastik nişasta oranı arttıkça örneklerin yoğunluğunun da arttığı tespit edilmiştir. Polimer matrisine MAPE eklenmesiyle örneklerin yoğunluğu, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin arttığı görülmüştür. Uyum sağlayıcı olarak kullanılan MAPE’nin polimer ve TPN arasında bağlanmayı

iyileştirdiği ve mekanik özelliklerin arttığı belirlenmiştir. Bu çalışmayla polimer kompozit üretimde termoplastik nişastanın kullanılabilmesi gösterilmiştir. Üretilen bütün örnekler standartlarda istenen değerleri sağlamıştır.

5. Kaynaklar

- [1] Karakuş, K., Üniversitemizdeki polietilen ve polipropilen atıkların polimer kompozit üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş, (2008)
- [2] Donmez Çavdar, A., *et al.*, Effect of boric acid and borax on mechanical, fire and thermal properties of wood flour filled high density polyethylene composites, *Measurement* 60 (2015), 6–12.
- [3] Karakuş, K., Nişasta esaslı biyolojik olarak bozunabilen odun polimer kompozitlerin üretimi ve mikro hücre yöntemiyle köpüklendirilmesi, Doktora Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş (2012).
- [4] Raj, B., *et al.*, Structure-property relation in low-density polyethylene-starch immiscible blends, *European Polymer Journal*, 37 (5) (2001), 943-948.
- [5] Franco C.R., *et al.*, Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre, *Polymer Degradation and Stability*, 86 (1) (2004), 95-103.
- [6] Mengeloglu, F., Karakuş, K., Thermal degradation, mechanical properties and morphology of wheat straw flour filled recycled thermoplastic, *Sensors*, 8 (2008), 500-519.
- [7] Anonim, Standard Test Method for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, ASTM D 792, *Annual Book of American Society for Testing and Materials (ASTM) Standards*, Philadelphia (2007).
- [8] Anonim, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM D 790, *Annual Book of American Society for Testing and Materials (ASTM) Standards*, Philadelphia (2003).
- [9] Anonim, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM D 638, *Annual Book of American Society for Testing and Materials (ASTM) Standards*, Philadelphia (2001).
- [10] Anonim Standard Test Methods for Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials, ASTM D 256, *Annual Book of American Society for Testing and Materials (ASTM) Standards*, Philadelphia (2000).
- [11] Mengeloglu, F., Karakuş, K., Mechanical properties of injection-molded foamed wheat straw filled HDPE biocomposites: The effects of filler loading and coupling agent contents, *Bioresources*, 7 (3) (2012), 3293-3305.
- [12] Mani, R., Bhattacharya, M., Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters, *European Polymer Journal*, 37 (3) (2001), 515-526.
- [13] Wu, C.S., Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite, *Polymer Degradation and Stability*, 80 (1) (2003), 127–134.