



## Kağıt üretim atığı katkılı yüksek yoğunluklu polietilen (yype) kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi

### Investigation of mechanical properties of paper processing residue filled high density polyethylene (hdpe) composites

Nilay KÜÇÜKDOĞAN<sup>1\*</sup>, Serdar HALİS<sup>2</sup>, Mücahit SÜTÇÜ<sup>3</sup>, Mehmet SARIKANAT<sup>4</sup>, Yoldaş SEKİ<sup>5</sup>, Kutlay SEVER<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, İzmir, Türkiye.

kucukdogan.nilay@gmail.com

<sup>2</sup>Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye.

serdarhalis@hotmail.com

<sup>3</sup>Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, İzmir, Türkiye.

mucahit.sutcu@ikc.edu.tr

<sup>4</sup>Makina Mühendisliği Bölümü, Ege Üniversitesi, İzmir, Türkiye.

mehmet.sarikanat@ege.edu.tr

<sup>5</sup>Kimya Bölümü, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye.

yoldas.seki@deu.edu.tr

<sup>6</sup>Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, İzmir, Türkiye.

kutlay.sever@ikc.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 09.11.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 08.03.2017

doi: 10.5505/pajes.2017.27790

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

Özel Sayı Makalesi/Special Issue Article

#### Öz

Bu çalışmada, büyük oranda selüloz lifler ile inorganik katkıları (kalsit ve kil mineralleri) içeren kağıt üretim atıkları, farklı oranlarda (ağırlıkça %10-60) yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) kompozit üretiminde kullanılarak kağıt üretim atığı katkısının mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kompozitler yüksek hızlı termo-kinetik mikseri ve kalıplama prosesi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri standart test metotları kullanılarak analiz edilmiştir. Sonuçlara göre, kompozitlerin eğilme modül değerlerinin artan katkı oranıyla arttığı görülmüştür. Özellikle, eğilme dayanımının ağırlıkça %40 katkı içeren kompozitte %26.3 oranında arttığı ortaya konmuştur. Kağıt atık katkılı YYPE kompozitlerin çekme dayanımı YYPE matris ile kıyaslandığında %10-20 oranında artış görülmüştür. Sonuç olarak, sunulan çalışmada kağıt üretim atık katkıları hiçbir modifikasyon ajanı kullanılmadan kompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiş ve buna rağmen kompozitlerin mekanik özelliklerinde gelişme sağlanmıştır. Bu sayede, endüstriyel atık olarak ekonomik bir değeri olmayan kağıt üretim atığı polimer kompozit yapı içerisinde kullanılarak iyi mekanik özelliklere sahip kompozitler üretilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Yüksek yoğunluklu polietilen, Kağıt üretim atığı, Mekanik özellikler

#### Abstract

In this study, paper processing residues containing a large extent cellulosic fibrous with inorganic filler such as calcite and clay minerals were used in the manufacturing of high density polyethylene (HDPE) composite. The residues ranging from 10 to 60wt% were loaded into HDPE in order to evaluate the effect of the paper processing residue filler on mechanical properties of HDPE. The composites were produced using mixing process by a high-speed thermo-kinetic mixer and molding process. Mechanical properties of the produced composites were analyzed using standard test methods. According to results, it was observed that the flexural modulus of composites increased with increasing filler contents. Especially, the flexural strength was increased by 26.3% for the 40wt% filler content. The tensile strength of paper industry mill residues filled HDPE composites exhibited an increase of 10-20% compared to that of HDPE matrix. Consequently, in the present study, paper processing residues filler without any modifying agent was used for the production of HDPE composites having better mechanical properties compared to HDPE. Thus, paper processing residues which have no economic value and cause an environmental problem have served as a filler material for HDPE.

**Keywords:** High density polyethylene, Paper processing Residue, Mechanical properties

## 1 Giriş

Günümüzde artan endüstriyel aktiviteler önemli çevresel sorunları beraberinde getirmektedir. Farklı endüstri sektörlerinden gelen atıkların yönetimi atıkların bertaraf edilmesi, depolanması ya da uygun bulunan sektörlerde kullanılması şeklindedir. Kağıt ve selüloz endüstrisinde ortaya çıkan kağıt üretim atıklarının geri kazanımı da çok büyük önem arz etmektedir. Kağıt üretim atıkları, kaolin, talk ve kalsiyum karbonat gibi mineral içeriğinin yanı sıra selüloz fiberleri de bünyesinde bulunduran organik ve inorganik içerikli bir atıktır. Bu nedenle, polimer içerisine dolgu maddesi olarak kullanılması son derece uygundur.

Malzeme teknolojileri kapsamında, polimer kompozitler içerisinde selülozik ve inorganik yapıların kullanımına yönelik yapılan çalışmalar oldukça dikkat çekicidir. Viskoz fiberler ve mikro-kristalin selüloz partikülleri maleik anhidrit graft edilmiş YYPE matris içerisine katkılaman Pöllanen ve arkadaşları [1] mekanik, morfolojik ve termal genişleme özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Polimer uyumlaştırıcıyla katkı ve matris uyumu artırılan kompozitler de selülozun YYPE matrisin termal boyutsal kararlılığına açık bir etkisi olduğunu ayrıca, viskoz fiber ile mikro-kristalin selüloz ilavesi sayesinde YYPE matrisin çekme dayanımında önemli derecede artış sağlandığını ifade etmişlerdir [1]. Kağıt üretim atığını, ağaç lifleriyle YYPE matris içerisine farklı oranlarda takviye

eden Huang ve arkadaşları [2] reolojik, mekanik ve darbe dayanımı özelliklerini araştırmışlardır. Düşük PMS ile mekanik özelliklerde çok fazla değişiklik görülmediği, ancak PMS oranı arttıkça belli bir değerden sonra kompozit malzemenin eğilme dayanımında ve elastik modülünde azalma, darbe dayanımında da artış gözlemlendiği vurgulanmıştır [2]. Odun talaşı ve kağıt üretim atığı takviyeli YYPE'nin bazı fiziksel ve mekanik özelliklerini belirleyen ve bağlayıcı performanslarını değerlendiren Hamzeh ve arkadaşları [3] tarafından artan kağıt üretim atığı içeriği ile elastik modülünün geliştiğini ve bağlayıcı katkısı ile eğilme özelliklerinde referans numuneye göre dikkate değer iyileşme sağlandığı belirtilmiştir [3]. Son ve arkadaşlarının [4] yaptığı çalışmada ise kağıt atığı-termoplastik polimer kompozitlerin fiziksel mekanik özelliklerine kağıt atığı partikül boyutu ve ekstrüzyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Kağıt atığının partikül boyutu azaldıkça kompozitin şişme, su absorpsiyonu, çekme ve eğilme dayanımları gelişme gösterdiği ve ekstrüzyon sıcaklığındaki artışın da genel olarak çekme ve eğilme özelliklerinde pozitif etki yarattığı ifade edilmiştir [4].

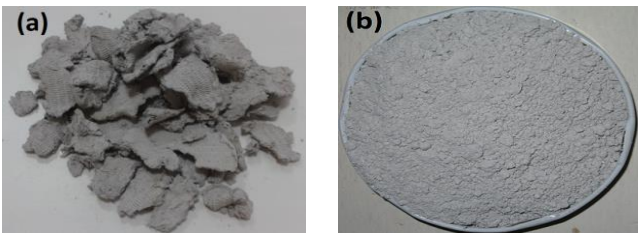
Bu çalışmada, endüstriyel bir atık olan kağıt üretim atıkları detaylı bir biçimde karakterize edilmiştir. Daha sonra, yüksek yoğunluklu polietilen matrise farklı oranlarda takviyelendirilerek kompozitler üretilmiştir. Kağıt üretim atıklarına herhangi bir modifiye işlemi uygulanmamıştır. Üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri ortaya konulmuştur.

## 2 Malzeme ve metot

### 2.1 Hammaddeler

Geri dönüşüm kağıt üretimi atıkları Viking Kağıt ve Selüloz San. ve Tic. AŞ firmasından tedarik edilmiştir. Kağıt üretim atıkları, öncelikle kurutma içerisinde 60 °C sıcaklıkta 72 sa. süreyle kurutulmuştur. Atık ham malzeme ağırlıkça %50-60 neme sahip olduğu belirlenmiştir. Yassı topraklar halinde olan kağıt üretim atıkları kesmeli öğütücü (Retch SM100) ile 1500 dev/dk. çalışma şartlarında yaklaşık 250µm boyutuna indirgenmiştir (bkz. Şekil 1).

Polimer matris malzemesi olarak kullanılan YYPE, 0.965g/cm<sup>3</sup> (23 °C'de) yoğunluğa ve 5.5 g/10 dk. erime akış hızına sahiptir ve PETKİM AŞ. firmasından tedarik edilmiştir.



Şekil 1: Kağıt üretim atığı. (a): Kesme işlemi öncesi ve (b): Sonrası.

### 2.2 Kompozitlerin üretilmesi

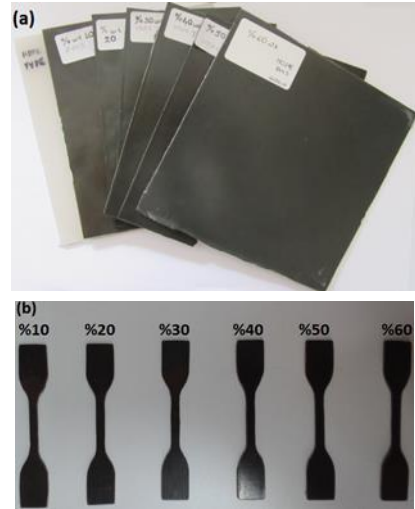
YYPE matrisli kompozitlerin üretilmesinde kullanılan yüksek hızlı termo-kinetik mikserde farklı yüzde ağırlık oranlarında besleme yapılmıştır. Bu oranlar yüzdesel olarak Tablo 1'de verilmiştir.

Kompozit malzeme üretilmeden önce kullanılan ham malzemeler 70 °C'de 1 sa. etüv içerisinde tutularak nem uzaklaştırılmıştır. Nem giderme işlemi sonrasında bileşenler

mikser içerisinde karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Yüksek hızlı kinetik mikserden hamur kıvamında alınan malzeme 150mmx150mmx2mm nominal boyutlarında metal kalıp içerisinde konulduktan sonra sıcaklık ve basınç kontrollü sıcak-soğuk pres kullanılarak plakalar Şekil 2-a'da görüldüğü gibi üretilmiştir. ASTM D3039 [5] standartlarına uygun şekilde hazırlanan çekme test numunelerinden örnekler Şekil 2-b'de görülmektedir.

Tablo 1: Üretilen kompozitlerin bileşim oranları.

Bileşenler(%)	Kompozit Oranları						
Kağıt üretim atığı	0	10	20	30	40	50	60
YYPE matris	100	90	80	70	60	50	40



Şekil 2: (a) Kompozit plakalar, (b): Çekme test numuneleri.

### 2.3 Kağıt üretim atıklarının karakterizasyonu

#### 2.3.1 X-ray difraksiyonu (XRD)

Kağıt üretim atık tozlarının kristalografik analizleri Bruker D2 Phaser, X-ışını kırınımı cihazıyla CuKα radyasyon ile 2θ tarama modunda 30kV'da çalıştırılmıştır. Tarama dedektörü 2θ=5° ve 80° arasında veri toplamıştır.

#### 2.3.2 Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Kağıt üretim atık tozlarının, FTIR spektrumu Thermo scientific FTIR-spektrofotometre model ID1 ile 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte gerçekleştirilmiştir.

#### 2.3.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Kağıt üretim atık tozlarının taramalı elektron mikroskobu (Philips XL30S FEG) kullanılarak morfolojik yapıları incelenmiştir. Öncelikle incelenecek numunelerin yüzeyleri kaplama cihazında (Emitech K550X) nano boyutlarda altın kaplanmıştır.

### 2.4 Kompozitlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi

#### 2.4.1 Mekanik testler

Analiz ve testlerin gerçekleştirilmesi için üretilen kompozitlerden ASTM D3039 ve D790 standartlarına uygun şekilde numuneler çıkarılmıştır [5]-[6].

##### 2.4.1.1 Çekme testleri

Polimer kompozitlere, ASTM D3039 standardına uygun olarak çekme test cihazı (Shimadzu AGS-X Series) kullanılarak çekme testleri yapılmış ve çekme mukavemeti, elastik modülü ve

yüzde (%) uzama değerleri belirlenmiştir. Çekme testleri oda sıcaklığında 5mm/dakika çekme hızında, en az beş numune ile gerçekleştirilmiştir.

#### 2.4.1.2 Üç nokta eğilme testleri

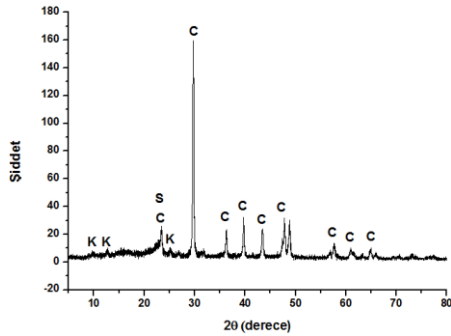
Üç nokta eğilme testi, universal çekme cihazında (Shimadzu AGS-X Series) eğilme test aparatı kullanılarak ASTM D790 standardına uygun olarak yapılmıştır. Üç nokta eğilme testleri oda sıcaklığında 1mm/dakika hızında, en az beş numune ile gerçekleştirilmiştir.

### 3 Sonuçlar

#### 3.1 Kağıt üretim atıklarının karakterizasyonu

##### 3.1.1 X-Ray difraksiyonu (XRD)

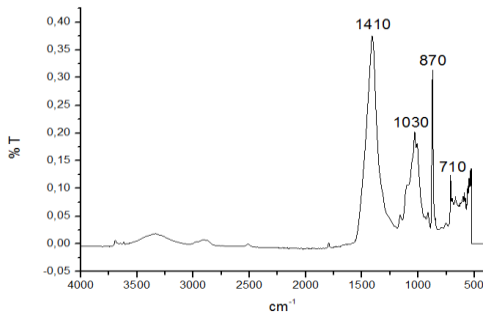
Kağıt üretim atıklarının XRD grafiği Şekil 3'de görülmektedir. Kağıt üretim atığının, XRD paterninin de kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) mineralinin, selüloz ve bazı zayıf piklerde kaolinit-montmorillonit olduğu görülmektedir [7]-[9]. Ayrıca, kristalinite oranı yaklaşık %60'dır.



Şekil 3: Kağıt üretim atığı XRD patterni (C:Kalsit, K:kaolinit-montmorillonit, S:Selüloz).

##### 3.1.2 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

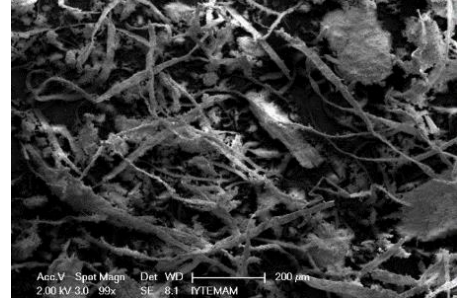
Kağıt üretim atıklarına ait FTIR spektrumu Şekil 4'te verilmiştir. Kalsite ait pikler 1410, 870 ve 710 $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde karakteristik olarak görülmektedir [10]-[11]. Selülozun C-O gerilme titreşimine ait pik 1030 $\text{cm}^{-1}$  de görülmektedir. Selülozun O-H gruplarına ait karakteristik yayvan band 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  aralığında yer almaktadır [12]. Sonuç olarak kağıt atıklarındaki selüloz ve kalsit varlığı FTIR analizi ile ortaya konmuştur.



Şekil 4: Kağıt üretim atıklarının FTIR spektrumu.

##### 3.1.3 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Toz haline getirilmiş kağıt üretim atıklarının mikro-yapı görüntüsü Şekil 5'te görülmektedir.

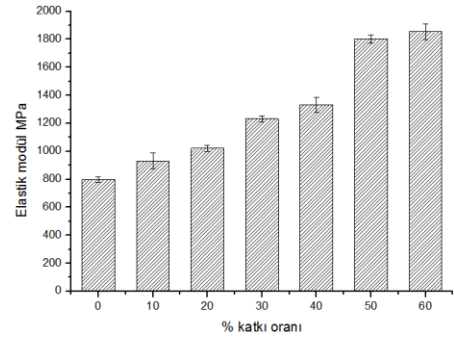


Şekil 5: Kağıt üretim atıklarının mikro-yapı genel SEM görüntüsü.

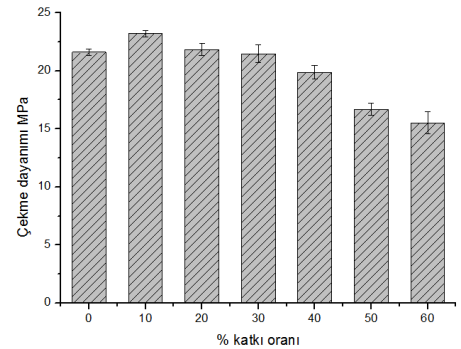
Mikro-yapı da selüloz lifleri ve ince inorganik yapılar görülmektedir. Selüloz fiberlerin kalınlıkları 5-25  $\mu\text{m}$  aralığındadır. Mikro-yapı da yer alan inorganik partiküller ise 10  $\mu\text{m}$  civarındadır.

#### 3.2 Kompozitlerin mekanik özellikleri

Kağıt üretim atıklarının, YYPE matrisin mekanik özelliklerine etkisi Şekil 6-7'de gösterilmektedir.



Şekil 6: Kompozitlerin elastik modül değerleri.



Şekil 7: Çekme dayanımı.

##### 3.2.1 Çekme test sonuçları

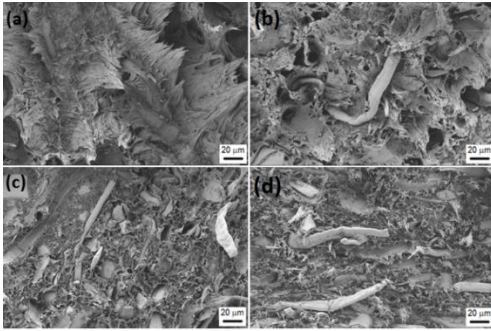
Üretilen kompozitlere uygulanan çekme test sonuçları Şekil 6 ve 7'de sunulmaktadır.

YYPE matrise eklenen katkı oranının artması, Şekil 6'da görüldüğü gibi, kompozitlerin elastik modül değerinde artışa sebep olmuştur. Elde edilen sonuçlar, önceki çalışmalarla [13], [14] iyi bir uyum içerisindedir. Artan katkı oranı, YYPE matrisin özelliklerini geliştirmiştir. Bununla birlikte, matris malzeme ile kompozitlerin elastik modül değerleri kıyaslandığında %20'den %225'e kadar artış olduğu görülmektedir. Fakat YYPE matrise %50-60 oranlarında katkı malzemesinin eklenmesiyle elde edilen kompozitler ise gevrek davranış sergilemektedir.



Kompozitlerin çekme dayanımları, Şekil 7'de görüldüğü gibi, %10 katkı oranına sahip kompozitin çekme dayanımında artış sağladığı açıkça görülmektedir. Bununla birlikte, %20 ve %30 katkı oranına sahip kompozitlerin çekme dayanımları YYPE matrisin çekme dayanımına oldukça yakın olduğu verilen grafikte görülmektedir. Ayrıca, %30'dan sonraki kağıt atık katkı oranlarına sahip kompozitlerin çekme dayanım değerlerindeki azalmalar daha belirgindir.

Kağıt üretim atığı katkılı YYPE kompozitlere uygulanan çekme testleri sonrasında, numunelerin kırılma yüzeyleri SEM analizi ile incelenmiştir (bkz. Şekil 8). Kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM görüntülerinde kompozit içerisindeki selüloz fiberler ve partikül formunda inorganikler görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, yapı içerisindeki selüloz lifleri ve inorganik katkı bileşenlerinin dağılımı açık bir şekilde görülmektedir ve katkı oranının artması ile yapı içerisindeki kağıt üretim atığı bileşenlerinin yoğunluğunun da arttığı gözlemlenmektedir. Selüloz liflerin kompozitin presleme yönüne dik olarak yönelimde bulunduğu, inorganik katkıların ise homojene yakın bir biçimde dağıldığı, ayrıca, çekme testi sırasında kopan polimer matrisle aynı doğrultuda fiberlerinde koptuğu görülmektedir. Mevcut bu durumun çekme mukavemetini artırıcı etki gösterdiği test sonuçlarından da anlaşılmaktadır.



Şekil 8: (a): %10, (b): %20, (c): %40 ve (d): %60 kağıt üretim atığı katkılı YYPE kompozitlerin çekme kırılma yüzeylerinin SEM görüntüleri (1000X).

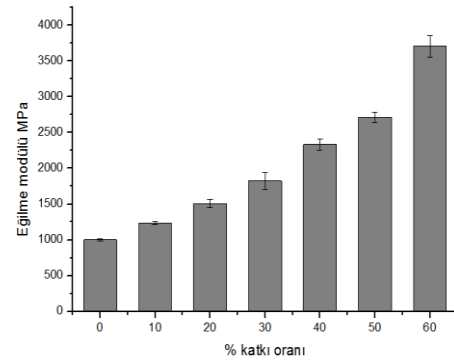
### 3.2.2 Eğilme test sonuçları

Kompozitlere uygulanan üç nokta eğilme test sonuçları Şekil 9 ve 10'da sunulmuştur. YYPE matrise eklenen katkı oranının artmasıyla eğilme modülünde artış görülürken, ağırlıkça %10-40 katkı oranına sahip kompozitlerin eğilme dayanımında artış görülmektedir. Kâğıt üretim atığının bünyesinde yer alan selülozik lifler çekme dayanımını arttırmada önemli rol oynarken, inorganik partiküller sayesinde eğilmeye karşı polimer matrisin dayanımını arttırdığı gözlemlenmektedir.

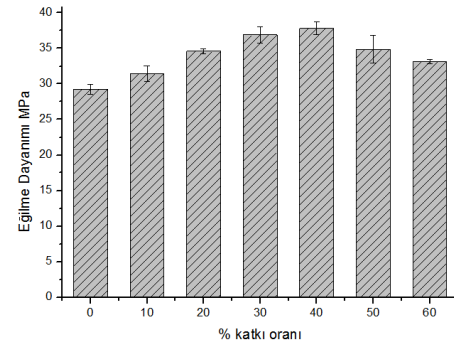
Partikül boyutunun polimer kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisi literatürde yer alan birçok çalışmada değinilmiştir [12]-[16]. Cho ve ark. çalışmasında farklı partikül boyutlarının (15 nm ile 50 µm aralığında) kompozitlerin mekanik özelliklerine etkisini incelemişler ve en yüksek çekme dayanımını değerlerini 5-10 µm partikül boyutlarında elde etmişlerdir [16]. Mevcut çalışmada, kullanılan kâğıt üretim atığının bünyesinde yer alan inorganik partiküllerin boyutlarının <10 µm olması, YYPE kompozitlerin mekanik özelliklerini olumlu yönde etkilemiştir. Katkı oranlarının (%50-60) artmasıyla YYPE kompozit içerisinde adhezyon davranışı zayıflamaktadır ve bunun sonucu olarak da

kompozitin mekanik özellikleri düşüş sergilemektedir. Yapılan deneysel çalışmada elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışmaları desteklemektedir.

Hem çekme hem de eğilme test sonuçları dikkate alındığında polimer matrise katkılanan kağıt üretim atığının, saf YYPE malzemenin mekanik özelliklerinde iyileştirmeler sağladığı ortaya konmuştur. Kağıt üretim atıklarının YYPE matrisin içine yüklenmesi ile YYPE'nin çekme dayanımı, elastik modülü, eğilme dayanımı ve eğilme modül değerlerinde artış sağlandığı görülmüştür. Katkı malzemesi ile YYPE matris arasındaki etkileşimin geliştirilmesi için uyumlaştırıcı ajan kullanılmadan elde edilen bu sonuçlar kağıt üretim atığının etkinliğini ortaya koymaktadır. Gelecek çalışmalarda, daha yüksek mekanik değerler elde edebilmek amacıyla, YYPE matris uyumlaştırıcı ajan kullanımı ya da kağıt atıklarının yüzey modifikasyonu yapılması önerilebilir.



Şekil 9: Eğilme modülü.



Şekil 10: Eğilme dayanımı.

## 4 Teşekkür

Bu çalışmada, kâğıt üretim atıklarının tedarik edildiği Viking Kağıt ve Selüloz AŞ.'ye teşekkür ederiz.

## 5 Kaynaklar

- [1] Pöllänen M, Suvanto M, Pakkanen TT. "Cellulose reinforced high density polyethylene composites-Morphology, mechanical and thermal expansion properties". *Composites Science and Technology*, 76, 21-28, 2013.
- [2] Huang HB, Du HH, Wang WH, Shi JY. "Characteristics of Paper Mill Sludge-Wood Fiber-High density polyethylene composites". *Polymer Composites*, 33, 1628-1634, 2012.
- [3] Hamzeh Y, Ashori A, Mirzaei B. "Effect of Waste Paper Sludge on the Physico-Mechanical Properties of High density polyethylene-Wood Flour Composites". *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 120-124, 2011.

- [4] Son J, Kim HJ, Lee PW. "Role of Paper Sludge Particle Size and Extrusion Temperature on Performance of Paper Sludge-Thermoplastic Polymer Composites". *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 2709-2718, 2001.
- [5] ASTM D3039. "Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials". ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- [6] ASTM D790. "Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials". ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- [7] Zhao H, Kwak JH, Zhang ZC, Brown HM, Arey BW, Holladay JE. "Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis". *Carbohydrate Polymers*, 68(2), 235-241, 2007.
- [8] Kontoyannis Christos G, Nikos V. "Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy". *Analyst*, 125.2, 251-255, 2000.
- [9] Sakharov BA, Drits VA. "Mixed-layer kaolinite-montmorillonite: A comparison of observed and calculated diffraction patterns". *Clays and Clay Minerals*, 21(1), 15-17, 1973.
- [10] Reig FB, Adelantado, JG, Moreno MM. "FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method". *Application to Geological Samples, Talanta*, 58(4), 811-821, 2002.
- [11] Shahwan T, Zünbül B, Tunusoğlu Ö, Eroğlu AE. "AAS, XRPD, SEM/EDS, and FTIR characterization of Zn 2+ retention by calcite, calcite-kaolinite, and calcite-clinoptilolite minerals". *Journal of Colloid and Interface Science*, 286(2), 471-478, 2005.
- [12] Kılınç AC. et al. "Manufacturing and characterization of vine stem reinforced high density polyethylene composites". *Composites Part B: Engineering*, 91, 267-274, 2016.
- [13] Yang X, Weihong W, Haibing H. "Resistance of paper mill sludge/wood fiber/high-density polyethylene composites to water immersion and thermotreatment". *Journal of Applied Polymer Science*, 132(11), 2015.
- [14] Salmah HI, Bakar AA. "A comparative study on the effects of paper sludge and kaolin on properties of polypropylene/ethylene propylene diene terpolymer composites". *Iranian Polymer Journal*, 14(8), 705-713, 2005.
- [15] Soucy J, Koubaa A, Migneault S, Riedl B. "The potential of paper mill sludge for wood-plastic composites". *Industrial Crops and Products*, 54, 248-256, 2014.
- [16] Cho J, MS, Joshi, CT, Sun. "Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles". *Composites Science and Technology* 66(13), 1941-1952, 2016.