



# Kahramanmaraş Sütçü İmam University Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 10.10.2023  
Kabul Tarihi : 21.11.2023

Received Date : 10.10.2023  
Accepted Date : 21.11.2023

## LİGNİN İLAVESİNİN CAM ELYAF TAKVİYELİ POLİAMİD 6/POLİAMİD 610 KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

### INVESTIGATION OF THE EFFECT OF LIGNIN ADITION ON THE PROPERTIES OF GLASS FIBER REINFORCED POLYAMIDE 6/POLYAMIDE 610 COMPOSITES

Bedriye ÜÇPINAR DURMAZ<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0002-4446-6086)

Elnura ARTYKBAEVA<sup>1</sup> (ORCID: 0000-0003-0579-7605)

Ayşe AYTAÇ<sup>\*1,2</sup> (ORCID: 0000-0002-9566-7881)

<sup>1</sup> Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye

<sup>2</sup> Kocaeli Üniversitesi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Kocaeli, Türkiye

\*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Ayşe AYTAÇ, aaytac@gmail.com

#### ÖZET

Bu çalışmada PA6 ve PA610 harmanlanmış ve bu karışıma özelliklerini iyileştirmek amacı ile cam elyaf (GF) ve lignin (LL) eklenmiştir. Kompozitler ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama yöntemleriyle hazırlanmış ve morfolojik, ısıl (diferansiyel taramalı kalorimetre-DSC, termogravimetrik analiz-TGA) ve yanmazlık (sınırlayıcı oksijen indeksi-LOI, dikey yanma testi-UL-94, konik kalorimetre), özellikleri incelenmiştir. GF takviyeli kompozitte iyi bir arayüzey etkileşimi ve homojen dağılım gözlenirken, LL'nin matris ile etkileşiminin zayıf olduğu görülmüştür. GF matrisin ısıl karalılığını iyileştirmiş ve kalıntı miktarını yükseltmiştir. GF/LL kompozitlerinde ise LL ısıl dayanımı düşürse de kütle kayıp hızını yavaşlatmış ve kalıntı miktarını artırmıştır. GF ve LL ilavesi ile matrisin erime noktasında belirgin bir değişim olmazken LL kristalizasyon sıcaklığını düşürmüş ve dolayısıyla matrisin kristalinitesini büyük oranda azaltmıştır. Matrisin LOI değeri ve UL-94 sınıflandırmasında GF ilavesi ile bir gelişim olmazken, LL'nin yanma süresini belirgin bir şekilde kısalttığı gözlenmiştir. PA6/PA610'a eklenen GF ve LL matrisin maksimum ısı salınım hızı, toplam ısı salınım değerlerinde önemli ölçüde düşüş sağlayarak kompozitin yanmazlık özelliğini geliştirmiştir. Sonuç olarak bu çalışma GF takviyeli PA kompozitleri için ligninin etkin bir alev geciktirici olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Cam elyaf, lignin, poliamid, yanmazlık

#### ABSTRACT

In this study, PA6 and PA610 were blended and glass fiber (GF) and lignin (LL) were added to improve the properties. Composites were prepared by extrusion and injection molding and morphological, thermal (differential scanning calorimetry-DSC, thermogravimetric analysis-TGA) and flame retardancy (limiting oxygen index-LOI, vertical burning test-UL-94, cone calorimetry) properties were examined. While a good interfacial interaction and homogeneous dispersion were observed in the GF reinforced composite, the interaction of LL with the matrix was found to be weak. GF, improved the thermal stability of the matrix and increased the char residue. In GF/LL composites, although LL decreased the thermal resistance, it slowed down the mass loss and increased the char residue. While there was no significant change in the melting point of the matrix with the addition of GF and LL, LL reduced the crystallization temperature and therefore greatly reduced the crystallinity of the matrix. LOI and UL94 classification of the matrix did not change by adding GF. But LL significantly shortened the burning time. GF and LL improved the flame retardancy of the matrix by significantly reducing the total heat release and peak heat release rate values. In conclusion, this study showed that lignin is a promising flame retardant for GF reinforced PA composites.

**Keywords:** Glass fiber, flame retardancy, lignin, polyamide

ToCite: ÜÇPINAR DURMAZ, B., ARTYKBAEVE, E., AYTAÇ, A., (2024). LİGNİN İLAVESİNİN CAM ELYAF TAKVİYELİ POLİAMİD 6/POLİAMİD 610 KOMPOZİTLERİNİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27(1), 213-221.

## GİRİŞ

Kısa elyaf takviyeli termoplastik kompozitler kolay işlenebilirlik, düşük üretim maliyeti, hafiflik ve yüksek dayanım gibi avantajları sayesinde metal malzemelere alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır (Zhong vd., 2020). Çeşitli elyaf türleri arasında cam elyaf (GF) diğer elyaf türlerine göre düşük maliyeti, uyarlanabilir oluşu ile dikkat çekmektedir. Kolaylıkla erişilen ham maddeler ile kolayca üretilebilmektedir. Kullanılan hammaddeler ve bunların kullanım oranlarına bağlı olarak farklı türlerde GF (A-Glass, E-Glass) elde edilebilmekte ve böylece ihtiyaca göre farklı GF takviyeli kompozitler (GFTP) üretilebilmektedir. GFTP kompozitleri denizcilik, havacılık uygulamalarından otomotiv, elektrik, ses ve ısı yalıtımı, spor ekipmanları ve kalıplanmış parçalara kadar giderek artan bir kullanım alanı bulmaktadır (Rajak vd., 2021).

Kompozitlerde matris malzemesi olarak termoplastik kullanımı da seri üretime uygunluk, kolay, hızlı, temiz ve düşük maliyetli üretim gibi avantajlar sağlamaktadır. Çeşitli termoplastikler arasında poliamidler (PA6, PA66, PA610, PA12) iyi ısıl dayanımları, mekanik özellikleri ve kolay işlenebilirlikleri ile dikkat çeken yarı kristalin mühendislik polimerleridir. Genel olarak tekstil, otomotiv, inşaat, ambalaj ve mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Otaegi vd, 2018). Endüstriyel olarak kullanılan PA'ların çoğu petrol türevli olmasına rağmen günümüzde yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyo bazlı PA (PA410, PA610, PA11) türleri de pazarda yerini almıştır (Safari vd., 2021). Bununla birlikte, poliamidlerin mekanik özelliklerindeki sınırlamalar, yüksek su emilimi ve kolay yanabilmesi gibi bazı özelliklerinin yetersiz olması dezavantaj oluşturmaktadır (Turkmen vd., 2017). Bu nedenle PA'ların özellikleri farklı polimerler ve katkı maddeleri kullanılarak geliştirilmektedir. Polimer harmanlama; düşük maliyetle istenen uygulama için ayarlanabilir özelliklere sahip çok çeşitli mevcut malzemelerden yeni malzemeler oluşturmaya izin verir (Moran vd., 2016; Shi, 2016). Buradan yola çıkılarak daha önceki çalışmamızda (Artykbaeva vd., 2022) farklı oranlarda PA6/PA610 karışımları geleneksel eriyik harmanlama ile hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar harmanlama ile PA6'nın nem çekme oranının düştüğünü, termo-mekanik ve ısıl özelliklerin gelişme sergilediğini göstermiştir. Elde edilen bu özellikleri geliştirilmiş PA6/PA610 karışımının yüksek performans gerektiren uygulamalarda kullanımının önünü açmak adına en iyi özellikleri sergileyen karışım oranı (60/40) farklı oranlarda (%10-40) GF ile takviye edilmiştir. Beklenildiği gibi artan GF miktarı ile nem çekicilik daha da düşerken mekanik ve termo-mekanik özellikler artış sergilemiştir. %30 GF ilavesi en yüksek çekme dayanımını sağlarken, depo/kayıp modülü ve nem çekicilik gibi özellikler açısından da %40 GF'ye yakın değerler elde edilmiştir.

Diğer yandan bu kompozitlerde özellikle PA6'nın düşük sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI) ile kolayca yanması yangın riskini beraberinde getirmektedir. PA'ların yanması sırasında yaydığı ısının fazlalığı, yanma hızının yüksekliği, yoğun duman salınımı ve eriyik damlamalarının fazla olması sebebiyle alevin çok kolay yayılmasına neden olduğu bilinmektedir (Chen vd., 2006; Yan vd., 2022). Dahası sürekli GF/PA6 kompozitlerinin GF'nin "mum fitili etkisi" nedeniyle saf PA6'dan bile daha yanıcı olduğu bildirilmiştir (Yan vd., 2022). Bu nedenle GF takviyeli PA6/PA610 kompozitlerin alev geciktirici özelliklerinin iyileştirilmesi yeni uygulamalarda daha geniş kullanımın önünü açabilir. Polimerik kompozitlerin alev geciktirici performansının iyileştirilmesi için çeşitli silikon, fosfor, nitrojen bazlı alev geciktiriciler, metal bileşikleri ve karbon nano dolgular gibi halojeniz çevre dostu katkıları yapıya eklenebilmektedir (Yan vd., 2022). Bunların yanı sıra yenilenebilir kaynaklardan elde edilen halloysit, yumurta kabuğu, muz kabuğu ve lignin gibi bazı katkıları da alev geciktirici olarak kullanılabilir (Koruyucu & Balaban, 2021; Mandlekar vd., 2017; Marsset vd., 2020; Özdemir & Özgan, 2023).

Biyokütleden selülozdan sonra en çok bulunan ikinci polimer olan lignin yenilenebilirlik, kolay ulaşılabilirlik ve düşük maliyet avantajları ile ilgi çekmektedir. Endüstriyel lignin kağıt ve kağıt hamuru endüstrilerinin bir yan ürünü olarak karşımıza çıkmakta ve dünya genelinde miktarının 100 milyon ton/yıl olduğu tahmin edilmektedir (Fabbri vd., 2023; Mandlekar vd., 2017). Son yıllarda lignin yapısal özellikleri, reaktif fonksiyonel gruplarının varlığı, yüksek karbon içeriği ve buna bağlı yüksek kömür oluşturma kapasitesi gibi özellikleri sayesinde polimerlerde özellikle ısıl dayanımı ve alev geciktiriciliği artırmak için kullanılmaya başlanmıştır (Cayla vd., 2019; Mandlekar vd., 2017).

Bu çalışma kapsamında, yukarıda da özetlendiği gibi daha önceki çalışmamızda iyi özellikler sergilediği belirlenen ağırlıkça %30 GF içeren PA6/PA610/GF kompozitlerinin alev geciktiricilik ve ısıl dayanımlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yapıya ağırlıkça %5-7,5-10 sodyum lignosülfonat (LL) eklenerek kompozitler hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin morfolojik, ısıl ve yanmazlık özellikleri incelenmiştir.

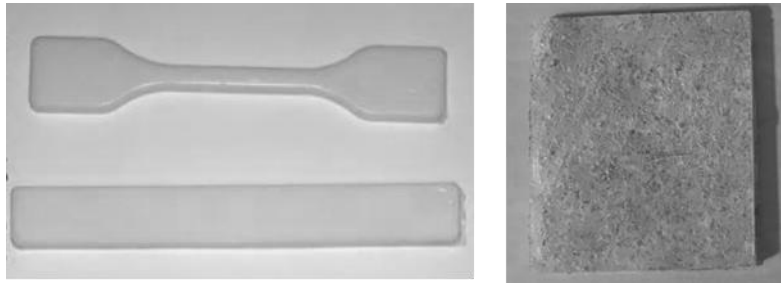
## MALZEME VE YÖNTEM

### Malzemeler

Bu çalışmada, ekstrüzyon ve enjeksiyona uygun NYLEM® 6 (EMAŞ A.Ş., Bursa/Türkiye) PA6 ve PA610 (EPSAN, Bursa/Türkiye) kullanılmıştır. PA6 1,12 g/cm<sup>3</sup> bağıl yoğunluk ve 220 °C erime sıcaklığına sahip iken PA610'un bağıl yoğunluğu 1,07 g/cm<sup>3</sup> ve erime sıcaklığı 220 °C'dir. Cam elyaf (PA2, GF) 11 µm ortalama lif çapı, 4,5 mm lif uzunluğunda Şişecam İstanbul/Türkiye'den temin edilmiştir. Kömürleşme ajanı olarak kullanılan 1,28 g/cm<sup>3</sup> yoğunluk ve %3,38 toplam sülfür oranına sahip LL Aker Kimya İstanbul/Türkiye'den tedarik edilmiştir.

### Deneysel Yöntem ve Karakterizasyon

Ekstrüzyon prosesi öncesinde nemi almak için tüm malzemeler 80 °C 'de 12 saat boyunca vakumlu etüvde kurutulmuştur. Tüm kompozitler 240 °C'de 3 dk karıştırma süresi ve 100 rpm karıştırma hızında laboratuvar ölçekli ekstrüderde (Xplore 15 cc Micro-compounder) eriyikten harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Ekstrüdere beslemeden önce bileşenler kuru halde Tablo 1'de verilen oranlarda karıştırılarak 10 gr kuru karışım hazırlanmış ve ardından bu kuru bileşenler besleme hunisi yardımı ile ekstrüder kovanına beslenmiştir. Karıştırma süresi sonunda oluşan eriyik haldeki karışımlar 10 bar enjeksiyon basıncına sahip laboratuvar ölçekli bir enjeksiyon kalıplama makinesi (Xplore 12 cc Injection Molder) kullanılarak kalıplanmıştır. Kalıp sıcaklığı ve hazırlanan eriyik karışım sıcaklığı sırasıyla 30 °C ve 240 °C olarak ayarlanmıştır. Kalıplama sonucunda ISO 180 standartlarına uygun darbe test numuneleri elde edilmiştir (Şekil 1). Hazırlanan numunelerin bileşimleri ve isimlendirme Tablo 1'de görülmektedir.



Şekil 1. Üretilen PA6/PA610 Örneklerinin Görüntüsü

Tablo 1. Hazırlanan Numunelerin Bileşim Oranları ve İsimlendirme

Numune	PA6/PA610 (%/%)	GF (%)	LL (%)
60-40	60/40	-	-
30GF	70(60/40)	30	-
30GF/5LL	65 (60/40)	30	5
30GF/7.5LL	62,5 (60/40)	30	7,5
30GF/10LL	60 (60/40)	30	10

Kompozitlerin morfolojik özellikleri FESEM (QUANTA 400F Field Emission) cihazı ile incelenmiştir. Görüntüleme numunenin çekme testi sonucu oluşan kopma yüzeyinden yapılmıştır. Görüntüleme öncesi numunelerin yüzeyleri altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

Üretilen kompozitlerin ısı davranışı Mettler Toledo DSC 1 Star diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazında azot gazı atmosferinde incelenmiştir. İlk olarak, 25-260 °C aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılan örnekler, bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra, 260 °C'den 25°C'ye 10 °C/dk soğutma hızı ile soğutulmuştur. Daha sonra 260 °C'ye kadar ikinci bir ısıtma işlemi uygulanmıştır. Elde edilen DSC termogramlarından örneklerin erime sıcaklığı (T<sub>m</sub>), kristalizasyon sıcaklığı (T<sub>c</sub>), erime entalpisi (ΔH<sub>f</sub>, J/g) değerleri okunmuş ve % kristalinite (X<sub>c</sub>) değerleri aşağıdaki denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{(\omega)(\Delta H_f^*)} * 100 \quad (1)$$

Denklemden; ΔH<sub>f</sub> her örnek için erime entalpisini, ω polimerin ağırlık fraksiyonunu, ΔH<sub>f</sub>\* ise % 100 kristalin haldeki polimerin erime entalpisini ifade etmektedir. ΔH<sub>f</sub>\* PA6 için 230 J/g, PA610 için 254 J/g'dir (Arboleda-Clemente, Ares-Pernas, García-Fonte, & Abad, 2016; Pagacz, Raftopoulos, Leszczyńska, & Pielichowski, 2016).

Mettler Toledo TGA-1 Star termogravimetrik analiz (TGA) cihazı yardımı ile kompozitlerin ısı kararlılıkları değerlendirilmiştir. TGA 5-10 mg aralığında numunenin 25°C'den 700 °C'ye 10 C/dk ısıtma hızında azot atmosferinde ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin kütlelerinin %5 ( $T_{d5}$ ) ve %50'sini ( $T_{d50}$ ) kaybettikleri bozunma sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklıkları ( $T_{max}$ ) ve 700 °C'deki kalıntı oranları belirlenmiştir.

GF ve LL katkılarının polimerik matrisin yanma davranışı üzerindeki etkilerini belirlemek amacı ile UL-94 ve LOI testleri kullanılmıştır. UL-94 dikey yanma testi ASTM D3801 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Test düzeneğine dikey olarak yerleştirilen numunenin alt ucundan bir alev beki yardımı ile alev uygulanmış ve numunenin damlama/yanma durumu ve yanma süreleri kaydedilmiştir. Her bileşim için 5 numune test edilerek ateşlemeden sonraki ortalama ilk söndürme süresi ( $t_1$ ) ve ikinci söndürme süresi ( $t_2$ ) raporlanmış ve UL-94 testi V sınıflandırmasına göre örnekler sınıflandırılmıştır.

Kompozitleri tutuşturmak için gereken minimum oksijen konsantrasyonunu belirlemek için LOI değerleri TS EN ISO 4589-2 standardına göre Mares Analyzer (M-LOI-01) cihazı ile ölçülmüştür. Standarda uygun numuneler cihazın O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gaz karışımı beslenen silindirik bacasına dikey şekilde yerleştirilerek numunenin üst ucundan alev uygulanmıştır. Numune tutuşana kadar gaz karışımının miktarı ayarlanmış ve tutuştuğu %O<sub>2</sub> oranı kaydedilerek, yanma süreleri ölçülmüştür. Her bileşimden 5 numune test edilmiştir.

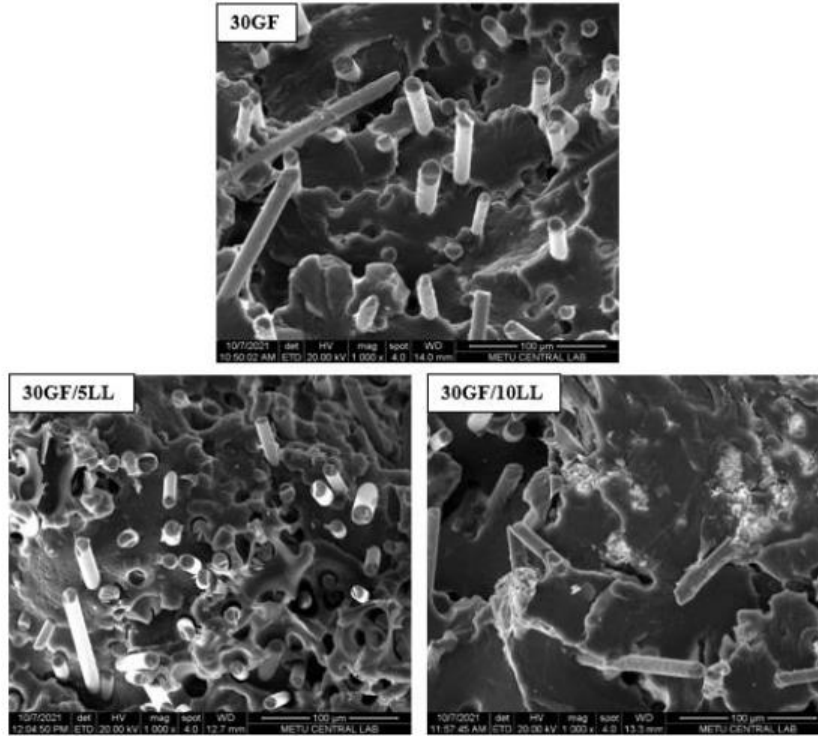
Isı salınım testleri konik kalorimetri cihazı ile ISO 5660-1 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Test için 100×100×6 mm boyutlarında ve yaklaşık olarak 65 gr ağırlığında plakalar kullanılmıştır. Test numunelerinin hazırlanması için önce polimer ve katkıları ekstrüderde 240 °C'de harmanlanarak filament olarak üretilmiştir. Daha sonra granülatör vasıtasıyla pelet haline getirilmiştir. Ardın bu peletler, 240 °C, 80 bar'da 3 dakika boyunca hidrolik pres yardımıyla uygun boyutlarda kalıplanmıştır.

## BULGULAR VE TARTIŞMA

### *Morfolojik Özellikler*

GF ve LL ilavesinin kompozit mikroyapısı üzerindeki etkisini araştırmak için FESEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Saf PA6, PA610 ve 60/40 oranında hazırlanan PA6/PA610 karışımının SEM görüntüleri daha önceki çalışmamızda sunulmuştur (Figure 4) (Artykbaeva vd., 2022). Saf polimerlerin, birbirlerinden önemli farklılıklar olmaksızın nispeten düzensiz ve pürüzlü bir morfoloji sergiledikleri görülmektedir. Bu mikrograflar, sünek polimerlerin tipik kırılmasını göstermektedir. 60-40 karışımı da saf polimerlere benzer bir morfolojik yapı sergilemiştir. Karışımda polimerler arasında belirgin bir faz ayrımının olmadığı ve dolayısıyla PA6 ve PA610 karışabilir özellikte olduğu söylenebilir.

GF ve GF/LL içeren kompozitlerin SEM mikrografları da Şekil 2'de görülmektedir. 30GF'ye ait mikrograf incelendiğinde genel olarak lifler ile matris arasında iyi bir arayüzey etkileşiminin olduğu ve liflerin matriste homojen şekilde dağıldığı görülebilmektedir. 30GF/5LL ve 30GF/10LL kompozitlerinin mikrograflarına bakıldığında genel olarak matris ile katkı etkileşiminin zayıfladığı söylenebilir. 30GF kompozitine 5LL ilavesi ile liflerin matristen daha fazla çekildiği ve boşluklar bıraktığı göze çarpmaktadır. LL miktarı %10'a yükseldiğinde ise topaklaşmalar meydana geldiği açıktır. LL partiküllerinin matris içinde homojen şekilde dağıtılmadığı görülmektedir.



Şekil 2. GF ve LL İçeren Kompozitlerin SEM Mikrografları (100 µm)

#### Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC termogramlarından belirlenen eriyik kristalizasyon sıcaklığı ( $T_c$ ), erime sıcaklığı ( $T_m$ ), erime entalpisi ( $\Delta H_m$ ) ve % kristalinite değerleri ( $X_c$ ) Tablo 2'de verilmiştir. Daha önceki çalışmalarımızdan PA6'nın 221 °C, PA610'un ise 224 °C  $T_m$  değeri sergilediği bilinmektedir (Artykbaeva vd., 2022). 60-40 karışımı da saf polimerlerin erime noktaları arasında tek bir erime noktası sergilemiştir. Buna göre PA6 ve PA610'un karışabilir olduğu söylenebilir (Moran vd., 2016; Ruehle vd., 2013; Shi, 2016). Saf polimerler soğutma basamağında keskin bir kristalizasyon piki sergilemişlerdir. PA610'un PA6'ya göre daha yüksek olan  $T_c$  değeri daha erken kristallenmeye başladığının bir göstergesidir. Harmanlama ile 60-40 karışımında PA6'nın  $T_c$ 'si değişirse de kristalizasyon oranının yükseldiği görülmüştür. Bu durum PA610'un çekirdeklendirici olarak davrandığını düşündürmektedir (Artykbaeva vd., 2022).

Tablo 2. DSC Sonuçları

Numune	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$X_{c(PA6)}$ (%)	$X_{c(PA610)}$ (%)
60-40	221,7	41,4	180,5	29,9	40,7
30GF	224,9	34,2	179,8	35,3	33,7
30GF/5LL	221,1	39,3	177,1	28,5	38,7
30GF/7,5LL	220,0	31,0	176,7	22,4	30,5
30GF/10LL	222,8	22,9	176,9	16,6	22,5

GF ilavesi matrisin  $T_m$  ve  $T_c$  değerlerini önemli ölçüde etkilememiştir. PA6'nın GF eklenmesi ile artan % $X_c$  değeri GF'nin PA6'nın çekirdeklenmesini teşvik eden ve kristallik artışı sağlayan bir çekirdeklendirici ajan olarak davrandığını göstermektedir (Wang vd., 2019). 30GF kompozitine LL ilavesi ile  $T_m$  değerlerinde belirgin bir değişim olmazken  $T_c$  değeri artan LL miktarı düşüş sergilemiştir. Benzer bir sonuç PA11/LL kompozitleri için Sallem-Idrissi ve ark. tarafından raporlanmıştır (Sallem-Idrissi vd., 2018). Bu durum hidrojen bağları yoluyla farklı türler arasındaki moleküller arası etkileşimlerin varlığına atfedilmiştir.  $T_c$  değerleri ile uyumlu olarak %  $X_c$  değerleri LL artışı giderek düşmüştür. Bu düşüş LL varlığında ve artan miktarda oluşan topaklanmalar nedeniyle polimer zincir hareketlerinin ve dolayısıyla paketlenmenin engellenmesinden kaynaklanmaktadır.

### Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kompozitlerin ısıl kararlılıkları TGA ile değerlendirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 3'te sunulmuştur.

**Tablo 3.** TGA Sonuçları

Numune	T <sub>d5</sub> (°C)	T <sub>d50</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Kalıntı (700 °C)
60-40	386,9	448,4	452,8	1,2
30GF	403,1	460,2	458,8	30,1
30GF/5LL	368,2	450,4	442,0	33,3
30GF/7,5LL	355,4	449,9	440,0	36,1
30GF/10LL	352,0	450,9	437,1	38,7

60-40 PA6/PA610 karışımı yaklaşık 380 °C civarında başlayan tek basamaklı bir bozunma sergilemiştir. Karışımın T<sub>d5</sub>, T<sub>d50</sub> ve T<sub>max</sub> değerlerinin %30 GF ilavesi ile belirgin artış sergilediği görülmektedir. Bu sonuçlara göre GF ilavesinin karışımın ısıl kararlılığını arttırdığı söylenebilir. Bu, GF'nin yüksek ısıl kararlılığına ve matris içinde bariyer etkisi yaratmalarına atfedilebilir. Lifler, matristen gelen ısıyı emerek ve bozunma ürünlerinin difüzyonunu engelleyip bozunma sürecini uzatarak ısıl dayanımı iyileştirmiştir (Nurazzi vd., 2020). Ayrıca GF'nin 700°C'de stabil kalması sonucunda GF miktarı arttıkça kalıntı miktarı da yükselmiştir.

LL etkisine bakıldığında; LL eklenmesi ve miktarının artışı ile T<sub>d5</sub> değerleri hem 60-40 matrise hem de 30GF'ye göre belirgin şekilde düşmüştür. Genel olarak, poliamidlere göre LL'nin daha düşük ısıl kararlılığı nedeniyle (Mandlekar vd., 2017) LL artışı ile ısı dayanımı olumsuz etkilenmiştir. Artan LL miktarı düşen ısıl dayanım, yüksek miktardaki LL'nin PA matris ile lignin arasındaki karışamazlığı indüklemesine ve artan topaklanmaya ve dolayısıyla düşen bariyer etkisine atfedilebilir. Diğer yandan, karbon kaynağı LL'nin kömürleştirici etkisi sonucu kalıntı miktarı artış sergilemiştir.

### Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Tablo 4'te verilen LOI sonuçlarına göre matrisin %28,7 olan LOI değeri GF ilavesi ile bir miktar düşüş sergilemiştir. Bu düşüş GF'nin "mum fitili etkisi"nden kaynaklanmaktadır (Yan vd., 2022). GF/LL takviyeli kompozitlerin sonuçları incelendiğinde; LL ilavesinin LOI değerini düşürdüğü görülmektedir. Diğer yandan LL, kompozitlerin yanma süresini oldukça kısaltmış ve çok hızlı sönmelerini sağlayarak yanma sınırını geçmesini engellemiştir. LL'nin kömürleşme ajanı olarak davranışa yol açtığı söylenebilir. Yanma süreleri ve test esnasındaki yanma davranışları değerlendirildiğinde; test esnasında yanma sırasında LL'nin etkili bir kömür tabakası oluşturduğu sonucuna varılmıştır. Bu oluşan etkin kömür tabakasının malzemenin O<sub>2</sub> ile temasını engellediği ve aynı zamanda ısı transferini düşürerek malzemenin yanmasını engellediği düşünülmektedir.

**Tablo 4.** PA6/PA610/GF/LL Kompozitlerinin LOI Sonuçları

Örnek	LOI (%O <sub>2</sub> )	Yanma Süresi (sn)	Yanma Miktarı (5 cm)
60-40	28,7	117,6	GEÇTİ
30GF	27,7	298,5	GEÇTİ
30GF/5LL	25,4	17,4	GEÇMEDİ
30GF/7,5LL	26,2	10,1	GEÇMEDİ
30GF/10LL	26,9	9,0	GEÇMEDİ

### Dikey Yanma Testi (UL-94)

UL-94 dikey yanma testi sonuçları Tablo 5'te sunulmuştur. PA6/PA610 karışımı ve 30GF kompoziti test sırasında damlama yaparak pamuk yanmasına sebep olduğundan V2 olarak sınıflandırılmıştır. V2 yanmazlık sınıfını göstermiştir. Damlamanın gözlemlenmesi her ne kadar malzemenin yangını yayma riskini gösterse de bazı termoplastiklerde bu damlamanın olması malzemenin kendi kendini söndürmesi için önemli bir etkidir. Yapıya LL

girmesi ve miktarının artması yanma süreleri kısalmış ve damlama davranışı da görülmemiştir. Özellikle, %10 LL içeren kompozitler, toplam yanma süresinde belirgin bir düşüş göstermiş ve V1 sınıfına ulaşmıştır. Test esnasında LL'nin etkisi ile ısı ve kütle transferi için bariyer görevi gören koruyucu bir kömür tabakasının oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, LL'de bulunan sülfonat yapısının ısı olarak kararlı bir bileşiğin oluşumuna yol açması beklenir. Bu da etkili bir kömür tabakasının oluşumuna katkıda bulunarak kompozitlerin kendi kendine sönmeye davranışına yol açmaktadır. Böylece UL-94 sınıfının gelişimi gözlenebilmektedir (Mandlekar vd., 2017).

**Tablo 5.** PA6/PA610/GF/LL Kompozitlerinin UL-94 Sonuçları

Örnek	t <sub>1</sub> (sn)	t <sub>2</sub> (sn)	Damlama	Pamuğun alev alması	UL-94 sınıfı
60-40	11,6	26,6	EVET	EVET	V2
30 GF	43,4	68,5	EVET	EVET	V2
30GF/5LL	34,0	52,4	EVET	EVET	V2
30GF/7,5LL	169,05	40,6	HAYIR	HAYIR	V1
30GF/10LL	29,486	24,71	HAYIR	HAYIR	V1

### Konik Kalorimetre Sonuçları

Isı salınım hızı (heat release rate) (HRR), maksimum ısı salınım hızı (peak heat release rate) (pHRR), toplam ısı salınımı (total heat release) (THR), yanma süresi (time to ignition) (TTI) ve kütle kayıp hızı kompozitlerin yanma davranışının belirlenmesi için önem arz etmektedir. PA6/PA610 karışımı ve seçili kompozitlere uygulanan konik kalorimetre testi sonucu elde edilen parametreler Tablo 6'da özetlenmiştir.

**Tablo 6.** Konik Kalorimetre Sonuçları

Örnek	pHRR (kW/m <sup>2</sup> )	Time to pHRR (s)	Time to Ignition (s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	Mass Loss Rate (g/s.m <sup>2</sup> )	Time of MLR (s)
60-40	698,4	465,0	148,0	196,3	22,8	470,0
30GF	258,1	340,0	140,0	152,2	9,5	345,0
30GF/10LL	167,6	375,5	119,0	114,6	6,7	250,0

Karışımın pHRR değeri sırası ile 698,4 kW/m<sup>2</sup> iken %30 GF ve %10 LL ilavesi ile pHRR değeri belirgin şekilde düşmüştür. Zuhudi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada cam ve bambu lifinin polipropilen matrisin özellikleri üzerine etkileri incelenmiş ve GF ilavesinin matrisin pHRR değerini düşürdüğü bildirilmiştir (Zuhudi vd., 2016). Karışım ve kompozitlerin THR değerleri pHRR ile benzer şekilde düşüş eğilimindedir. En yüksek ısı salınım hızı değeri (THR) 196,3 MJ/m<sup>2</sup> olarak matrise aittir. Bu karışımlara ağırlıkça %30 GF ve %10 LL ilave edildiğinde 114 MJ/m<sup>2</sup>'ye kadar düşüş gözlenmiştir. Bu düşüşler GF'nin matrisin bozunmasını azaltmasına ve LL'nin aromatik yapılarının daha yüksek kömür kalıntısı oluşturarak ısı salınımını sınırlandırılmasına atfedilebilir. Ayrıca, LL içeren kompozitte yoğunlaştırılmış fazda ısı olarak kararlı Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşumu, matristen ısı ve kütle transferine karşı koruyucu bir bariyer tabakası oluşturabilir. Böylece pHRR, THR ve diğer yanma parametrelerinin düşüşünü sağlayabilir. Dahası kütle kayıp oranı ve hızı da 30GF/10LL kompozitinde kayda değer bir düşüş sergilemiştir. Buna göre GF ve LL matrisin bozunmasını azalttığı söylenebilir.

### SONUÇ

Bu çalışma kapsamında 60/40 oranında PA6/PA610 karışımına performansını iyileştirmek amacı ile GF ve LL ilave edilmiştir. Kompozitler ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama yöntemleriyle hazırlanmış ve morfolojik, ısıl (DSC-TGA) ve yanmazlık özellikleri incelenmiştir. SEM mikrografları GF ile PA matris arasında iyi bir arayüzey etkileşimi olduğunu ancak yapıya LL girmesi ile etkileşimin zayıflayarak liflerin matristen çekildiğini göstermiştir. Ayrıca yüksel LL miktarında yapıda topaklanmalar gözlenmiştir. TGA sonuçlarına göre ısıl kararlılığı yüksek olan GF'nin matrisin ısıl kararlılığını iyileştirdiği kalıntı miktarını artırdığı sonucuna varılmıştır. Diğer yandan LL'nin düşük ısıl kararlılığı nedeniyle, LL miktarı arttıkça kompozitlerin ısıl kararlılıklarının düştüğü belirlenmiştir. Ancak LL ilavesi kütle kayıp hızını yavaşlatmış ve kalıntı miktarını artırmıştır. GF takviyesi matrisin T<sub>m</sub> ve T<sub>c</sub> değerlerini önemli ölçüde etkilemezken PA6 fazının kristalinitesini artırmıştır. LL ilavesi ise polimer zincir hareketlerini kısıtlayıp paketlenmeyi engellediğinden matrisin kristalinitesini büyük oranda düşürmüştür. Yanmazlık özelliklerine bakıldığında matrisin LOI değerinin GF ve LL ilavesi düştüğü gözlenmiştir. Ancak LL yanma süresini belirgin bir şekilde kısaltmış ve numuneler yanma sınırını geçmemiştir. Matris ve 30GF V2 yanmazlık sınıfında iken LL

kömürleşme davranışı ile yanmazlık sınıfını VI'ye yükseltmiştir. Konik kalorimetre PA6/PA610'a eklenen GF ve LL'nin matrisin THR ve pHRR değerlerinde düşüş sağlayarak kompozitin yanmazlık özelliğini geliştirdiğini göstermiştir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, ligninin PA6/PA610 karışımı için etkin bir alev geciktirici olduğu söylenebilir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı FYL-2021-2659 numaralı proje kapsamında destekleyen Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (KOUBAP) teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

- Arboleda-Clemente, L., Ares-Pernas, A., García-Fonte, X. X., & Abad, M. J. (2016). Water sorption of PA12/PA6/MWCNT composites with a segregated conductive network: structure–property relationships. *Journal of Materials Science*, 51(18), 8674–8686. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0127-x>
- Artykbaeva, E., Ucpınar Durmaz, B., Aksoy, P., & Aytac, A. (2022). Investigation of the properties of PA6/PA610 blends and glass fiber reinforced PA6/PA610 composites. *Polymer Composites*, 43(10), 7514–7525. <https://doi.org/10.1002/pc.26840>
- Cayla, A., Rault, F., Giraud, S., Salaün, F., Sonnier, R., & Dumazert, L. (2019). Influence of ammonium polyphosphate/lignin ratio on thermal and fire behavior of biobased thermoplastic: The case of Polyamide 11. *Materials*, 12(7). <https://doi.org/10.3390/ma12071146>
- Chen, Y., Wang, Q., Yan, W., & Tang, H. (2006). Preparation of flame retardant polyamide 6 composite with melamine cyanurate nanoparticles in situ formed in extrusion process. *Polymer Degradation and Stability*, 91(11), 2632–2643. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdeggradstab.2006.05.002>
- Fabbri, F., Bischof, S., Mayr, S., Gritsch, S., Jimenez Bartolome, M., Schwaiger, N., Guebitz, G.M., & Weiss, R. (2023). The Biomodified Lignin Platform: A Review. *Polymers*, 15(7). <https://doi.org/10.3390/polym15071694>
- Koruyucu, A., & Balaban, F. Ç. (2021). Muz kabuğu ekstraktının pamuk ve pamuk-poliester karışimli kumaşlarda güç tutuşurluğa etkisinin incelenmesi. *Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences*, 24(2), 66–82.
- Mandlekar, N., Cayla, A., Rault, F., Giraud, S., Salaün, F., Malucelli, G., & Guan, J. (2017). Thermal Stability and Fire Retardant Properties of Polyamide 11 Microcomposites Containing Different Lignins. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(46), 13704–13714. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03085>
- Marset, D., Dolza, C., Fages, E., Gongu, E., Gutiérrez, O., Gomez-Caturla, J., Ivorra-Martinez, J., Sanchez-Nacher, L., & Quiles-Carrillo, L. (2020). The effect of halloysite nanotubes on the fire retardancy properties of partially biobased polyamide 610. *Polymers*, 12(12), 1–21. <https://doi.org/10.3390/polym12123050>
- Moran, C. S., Barthelon, A., Pearsall, A., Mittal, V., & Dorgan, J. R. (2016). Biorenewable blends of polyamide-4,10 and polyamide-6,10. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(45). <https://doi.org/10.1002/app.43626>
- Nurazzi, N. M., Khalina, A., Sapuan, S. M., Ilyas, R. A., Rafiqah, S. A., & Hanafee, Z. M. (2020). Thermal properties of treated sugar palm yarn/glass fiber reinforced unsaturated polyester hybrid composites. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(2), 1606–1618. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.11.086>
- Otaegi, I., Aramburu, N., Müller, A. J., & Guerrica-Echevarría, G. (2018). Novel biobased polyamide 410/polyamide 6/CNT nanocomposites. *Polymers*, 10(9), 1–18. <https://doi.org/10.3390/polym10090986>
- Özdemir, F., & Özğan, A. O. (2023). Yumurta kabuğu içeriğinin odun plastik kompozit malzemenin yanma dayanımı üzerine etkisi. *Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences*, 26(1), 98–107.
- Pagacz, J., Raftopoulos, K. N., Leszczyńska, A., & Pielichowski, K. (2016). Bio-polyamides based on renewable raw materials: Glass transition and crystallinity studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123(2), 1225–1237. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4929-x>
- Rajak, D. K., Wagh, P. H., & Linul, E. (2021). Manufacturing technologies of carbon/glass fiber-reinforced polymer composites and their properties: A review. *Polymers*, 13(21). <https://doi.org/10.3390/polym13213721>
- Ruehle, D. A., Perbix, C., Castañeda, M., Dorgan, J. R., Mittal, V., Halley, P., & Martin, D. (2013). Blends of biorenewable polyamide-11 and polyamide-6,10. *Polymer*, 54(26), 6961–6970.



<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.10.013>

Safari, M., Otaegi, I., Aramburu, N., Wang, Y., Liu, G., Dong, X., Wang, D., Guerrica-Echevarria, G., & Müller, A. J. (2021). Composition dependent miscibility in the crystalline state of polyamide 6 /polyamide 4,10 blends: From single to double crystalline blends. *Polymer*, 219(February), 123570. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123570>

Sallem-Idrissi, N., Van Velthem, P., & Sclavons, M. (2018). Fully Bio-Sourced Nylon 11/Raw Lignin Composites: Thermal and Mechanical Performances. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(12), 4405–4414. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1311-7>

Shi, Y. (2016). Phase behavior of polyamide 6/612 blends. *Plastics Engineering*, 72(4), 46–49. <https://doi.org/10.1002/j.1941-9635.2016.tb01515.x>

Turkmen, E., Yetgin, S.H., & Gülesen, M. (2017). Investigation of Properties of Glass Fiber and Rubber Filled PA6 Polymer, 7575, 15–23.

Wang, Y., Cheng, L., Cui, X., & Guo, W. (2019). Crystallization behavior and properties of glass fiber reinforced polypropylene composites. *Polymers*, 11(7), 14–16. <https://doi.org/10.3390/polym11071198>

Yan, C., Yan, P., Xu, H., Liu, D., Chen, G., Cai, G., & Zhu, Y. (2022). Preparation of continuous glass fiber/polyamide 6 composites containing hexaphenoxycyclotriphosphazene: Mechanical properties, thermal stability, and flame retardancy. *Polymer Composites*, 43(2), 1022–1037. <https://doi.org/10.1002/pc.26431>

Zhong, Y., Liu, P., Pei, Q., Sorkin, V., Louis Commillus, A., Su, Z., Guo, T., Thitsartarn W., Lin, T., He, C., & Zhang, Y. W. (2020). Elastic properties of injection molded short glass fiber reinforced thermoplastic composites. *Composite Structures*, 254(April), 112850. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112850>

Zuhudi, N. Z. M., Lin, R. J., & Jayaraman, K. (2016). Flammability, thermal and dynamic mechanical properties of bamboo–glass hybrid composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 29(9), 1210–1228. <https://doi.org/10.1177/0892705714563118>