İNORGANİK GÜÇ TUTUŞURLUK MADDESİ KATKILI BİTKİSEL LİF/EPOKSİ BİYOKOMPOZİTLERİNİN TERMAL ÖZELLİKLERİ

Koray Develi[1], Bengi Kutlu[2], Erdem Selver[3]

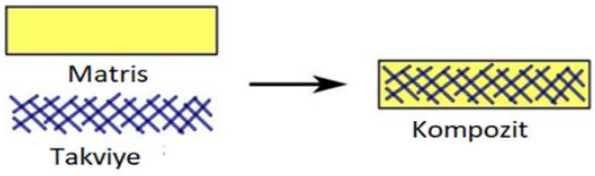
[1,2]Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İş Sağlığı ve Güvenliği Anabilim Dalı, İzmir
[2]Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, İzmir
[3]Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş
koraydvl@gmail.com[1], bengi.kutlu@deu.edu.tr[2], eselver@ksu.edu.tr [3]

ÖZET
Bu araştırmada inorganik güç tutuşurluk maddesi katkılı bitkisel lif takviyeli ve epoksi matrisli biyokompozitlerin termal özellikleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Çeşitli oranlarda amonyum polifosfat ve metal hidroksitleri ve oksitlerinin katkılanması ve bunların sinerjik etkileri ile ilgili güncel çalışmalar incelenmiştir**.** Sonuçlara bakıldığında güç tutuşurluk maddelerinin eklenmesinin, termal özellikleri artırmakla beraber, mekanik özelliklerde azalmaya neden olduğu, bu nedenle güç tutuşurluk maddesi eklenen biyokompozitlerin çeşitli ön işlemler ile veya katkılarla mekanik özelliklerinin güçlendirilmesi gerektiği belirlenmiştir. Bunun yanı sıra sinerjik etkili güç tutuşurluk maddelerinin birlikte kullanımının, tek başına kullanılan güç tutuşurluk maddeleri ile karşılaştırıldığında termal test sonuçlarında daha başarılı olduğu, bu nedenle son yıllarda özellikle güç tutuşurluk kimyasallarının sinerjik etkisi üzerine yapılan çalışmaların arttığı tespit edilmiştir.

1. GİRİŞ

Polimerler, su şişeleri, giysiler, ayakkabı tabanlıkları, mutfak eşyaları, bant, mobilya kaplamaları, boru, otomobil lastikleri, uçakların, kara ve deniz taşıtlarının iç ve dış kaplamaları, kurşun geçirmez yelek vb. alanlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Bu alanlarda kullanılan polimerlerde kullanım yerine göre sağlamlık, esneklik, hafiflik, çevre koşullarına (nem, güneş ışınları gibi) dayanıklılık, tokluk, yorulma, darbeye dayanım, çekme ve eğilme mukavemeti, kimyasallara ve ısıya dayanıklılık vb. özelliklerin olması istenmektedir. Ancak bütün bu istenen özellikleri tek bir malzemede bulmak ender rastlanan bir durumdur. 1950'li yıllardan itibaren alternatif malzeme olarak üretilmeye başlanan kompozitler, farklı özellikleri bir arada bünyesinde barındıran malzeme temininindeki probleme çözüm olmaya başlamıştır. Lif eklenerek elde edilen polimerik kompozitlere olan ilgi, yüksek özgül mukavemet ve modül ile hafiflik özelliklerinin çoğu metalden veya alüminyumdan daha iyi olması nedeniyle geçmiş yıllardan bu yana giderek artış göstermiştir [1,2,3,4]. Bu araştırmada, bitkisel lif içeren epoksi matrisli biyokompozitlere katkılanan inorganik güç tutuşurluk kimyasalları ve bunların sinerjik etkileri incelenerek, termal özelliklerinin belirlenmesi ve sonuçlarının karşılaştırılması ile ilgili 2014-2022 yılları arasında yapılan çalışmalar incelenmiştir.

Tekstil kompozitleri, aynı ya da farklı gruptaki iki veya daha çok sayıdaki malzemenin özelliklerinin en iyi olması amacıyla makro seviyede birleştirilmesi sonucu oluşan malzeme olarak tanımlanır. Şekil 1'de görüldüğü gibi, bir polimerik kompozit, lifleri bir arada tutan çevresel darbelere karşı lifleri koruyan, gelen yükleri liflere ileten matris malzemesi ile, bunun içinde dağılmış ve kompozitteki yükü taşıyan tekstil takviye malzemesinden (kumaş, lif vb.) oluşmaktadır [5].



Şekil 1. Kompozit yapısı [6]

Bir kompozitte lif veya parçacık şeklinde bulunan takviye malzemesinin esas fonksiyonu, yükü taşıyarak mekanik dayanımı ve bazı durumlarda termal kararlılığı artırmaktır. Ancak takviye malzemesinin yükü taşıyabilmesi için fazlar arasında fiziksel ve kimyasal uyumun iyi olması yani arayüzey yapışmasının güçlü olması gerekir. Takviye malzemeleri olarak yüksek performanslı karbon ve cam liflerinin yanında doğal lif olarak keten, jüt, kenaf, sisal, abaka, rami, ipek, yün vb. lifler kullanılmaktadır. Kompozit yapılarda seramik, metal ve polimer olarak yer alan matrisin kompozit malzemelerdeki görevleri ise, lifleri bir arada tutarak gelen kuvvetleri liflere iletmek, lifleri çevresel etkilerden ve darbelerden korumak, seçilen matris malzemesine göre kompozitin süneklik ve darbe dayanımını sağlamaktır [7]. Yüksek performanslı kompozit malzeme üretimi için matris malzemesi liflere iyi nüfuz etmeli, liflerle bağ oluşturmalı, mümkün olan en düşük sıcaklıkta ve optimum basınçta hızlı bir şekilde katılaşabilerek kararlı kalabilmelidir. Üretim sırasında matrisin kimyasal yapısı nedeniyle lifler herhangi bir fiziksel zarar görmemelidir. Ayrıca kompozitin sıcaklığa, kimyasallara ve neme karşı dayanımı öncelikle matris tarafından belirlenmektedir. Kompozit malzemelerde polimer matris olarak kullanılan yapılar iki sınıfa ayrılmaktadır. Termoplastikler**;** Rijit bir yapıya sahip değildirler. Isıtıldıklarında her zaman yumuşarlar, viskoziteleri düşer, şekillendirilebilir veya kalıplandırılabilirler. Soğuduklarında yeniden sertleşirler. Tipik olarak kullanılan termoplastikler; Polilaktik asit, poliakrilonitril, politetrafloretilen, poliamid, polietilen ve polipropilendir. Termosetler**;** polimerleşmeden önce sıvıdır ve bir katalizörün, ısının ya da her ikisinin yardımıyla sertleşirler. Sertleşme tamamlandıktan sonra katı termoset matrisler orijinal sıvı hallerine döndürülemez ve tekrar ısıtılarak yumuşatılamazlar, rijittirler. Termoset matrisler düşük sıcaklıklarda da üretilebilir dolayısıyla termoplastik matrislere göre doğal lif takviyeli kompozit eldesi için üretim kolaylığı sağlar. Tipik olarak kullanılan termoset polimerler; epoksi, vinil ester, fenolik reçineler, poliüretan, doymamış poliester reçinelerdir. Özellikle epoksi matrisler, yüksek mukavemet ve yapışma özellikleri [3], kimyasal ve aşınmaya karşı direnç ve çok çeşitli kürleme maddeleri ile hızlı reaktivitesi, kürleme esnasında düşük oranda boyutsal çekmesi [2] ve oda sıcaklığında katılaşabilmesi gibi avantajları sayesinde kompozit üretiminde en sık kullanılan termoset matris malzemelerinden biridir. Bunun yanı sıra epoksi reçinelerinin doymamış poliesterden daha yüksek mukavemeti ve daha güçlü yüzey etkileşimi göstermesi de termoset matrisler içerisinde ön plana çıkmasını sağlamaktadır [4,7].

Biyokompozitler, en az biri doğal kaynaklardan elde edilmek suretiyle, iki veya daha fazla sentetik veya biyopolimerin, doğal veya sentetik takviye malzemesiyle birleşimi ile elde edilmektedir. Takviye malzemeleri olarak özellikle son yıllarda biyolojik olarak bozunabilir ve

çevre dostu olmaları sebebiyle doğal lifler tercih edilmektedir. Matris olarak, doymamış poliesterler, epoksiler ve fenolik reçineler gibi termoset polimerler ve polietilen, polipropilen gibi termoplastik polimerler yaygın olarak kullanılmaktadır [8,9,10].

Özellikle son yıllarda dünyanın ortak sorunu haline gelen çevre kirliliği ve bunların çözümü için yasal yaptırımların sürekli atmasıyla, günümüzde çevreye atılan zararlı atık miktarlarını azaltmaya yönelik çalışmalara ağırlık verilmesi ve maliyet açısından mevcut kaynakların yeniden kullanılabilir duruma getirilmesi, zorunluluk haline gelmiştir. Zamanla artan çevresel kirlilik ve küresel ısınma ile beraber kompozit üretiminde kullanılan cam, karbon ve aramid lifi gibi doğada parçalanabilir, olmayan lifleri içeren kompozitler, yerini bitkisel doğal lif içerikli kompozitlerin kullanımına bırakmaya başlamıştır. Doğal lifleri içeren biyokompozit malzemelerin düşük maliyetli, biyolojik olarak parçalanabilir özellikte olmaları, "sürdürülebilir" ve çevre dostu"m alzeme ihtiyacına çözüm olabilmektedir [1,8,11]. Kenevir, keten, muz, jüt, sisal, rami, gibi bitkisel lifler, düşük yoğunluk ve yüksek özgül mukavemet [9] gibi özellikleriyle dikkat çekmektedir (Çizelge 1.)

Çizelge 1. Bazı liflerin yapısal, fiziksel ve mekanik özellikleri [10-34]

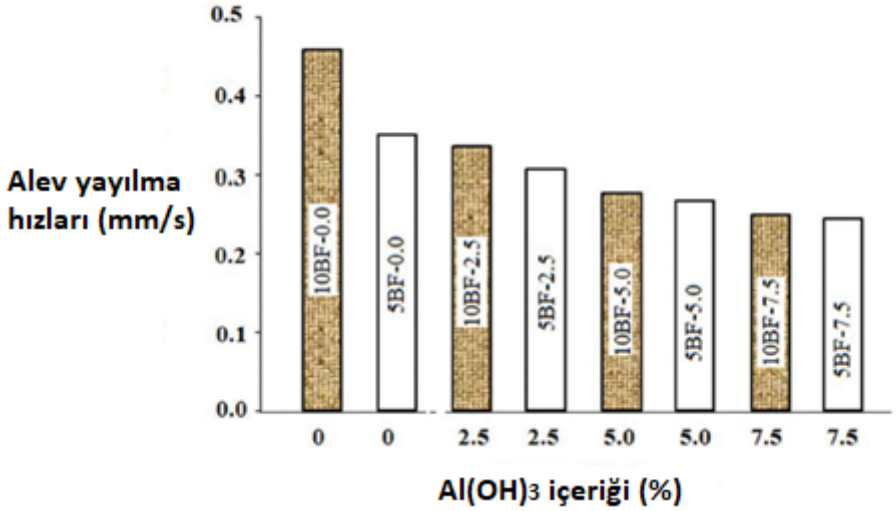
Lif	**Yapısal içeriği**			**Fiziksel özellikleri**			**Mekanik özellikleri**		
	Selüloz (%)	**Hemi-selüloz (%)**	**Lignin (%)**	**Nem içeriği (%)**	**Yoğun-luk, g/cm^3**	**Çap (µm)**	**Çekme mukave-meti (MPa)**	**Young modülü (GPa)**	**Kopma Uzaması (%)**
Afrika palmiyesi lifi	45-48	32-35	16-18	12-15	0,7-1,6	150-500	80-248	25	3,2
Muz ağacı	63-64	17-19	3-5	8-10	1,4	160-200	529-914	33,8	3
Areka palmiyesi lifi	-	-	-	0,7-0,8	-	-	147-322	-	10,2-13,2
Kenaf	35–57	21,5	15–19	6,2-12	1,2-1,4	30-250	295-930	53	1,6-6,9
Keten	71	18,6–20,6	2.2	1,2-12	1,5	40-600	88–1500	27.6	2.7–3.2
Kenevir	70,4–74,4	17,9–22,4	3.7–5.7	6.2–12	1,5	25-500	368-900	70	1,6
Bambu	26-43	30	21-31	11-17	0,6-1,1	240-330	250-850	9,8	1,4-8,6
Jüt	61-71,5	13,6-20,4	12-13	12,5-13,7	1,3-1,5	20-200	200-800	13-26,5	1,16-1,8
Rami	68,6-76,2	13,1-16,7	0,6-0,7	7,5-17	1,6	35-60	400-938	61,4-128	1,2-7
Sisal	67-68	10-14,2	8-11	10-22	1,3-1,5	50-300	350-700	9,4-22	2-7
Cam	-	-	-	2,6	-	<17	2000-3500	70-73	2,5-3
Karbon	-	-	-	1,8	5-7	-	3400-3800	240-425	1,4-1,8
Kevlar	-	-	-	1,4	-	-	3000	60	2,5-3,7

Bitkisel lif içeren biyokompozitlerin çevre ve maliyet açısından avantajlarına rağmen, bazı dezavantajları vardır. Bitkisel lifler selüloz esaslı materyallerdir ve selülozun hidrofilik yapıda olması, hidrofob özellikteki polimerler ile uyumsuzluğuna ve düşük sıcaklıklarda tutuşması da oluşturulacak biyokompozitlerde düşük termal dayanıma sebep olmaktadır. Bu nedenle bitkisel lifler ile elde edilecek biyokompozitler için yanmayı geciktirecek, güç tutuşurluk sağlayan maddelerin eklenmesi, zayıf termal dayanım sorununa çözüm olabilmektedir [14,15]. Ayrıca epoksi matris malzemelerin yüksek sıcaklık ve alev karşısında koruma ve dayanıklılık özellikleri yeterli olmamaktadır [16]. Bu nedenle bu epoksi bazlı kompozitlere güç tutuşur özellik kazandırılarak, termal dayanımı artırılmalı, kompozitin tutuşması engellenmeli ve/veya açığa çıkan ısı azaltılmalıdır. Tekstil ürünlerinde yanma olayı, ısınma, piroliz ve yanma aşamaları ile gerçekleşmektedir. Bu aşamaların her birinde açığa çıkan ısıyı düşürme, oksijen ile yanan ürünün temasını engelleme, açığa çıkan yanıcı gaz miktarını düşürme gibi çeşitli mekanizmalarda etkin olan farklı kimyasal maddeler ile güç tutuşurluk sağlanmaktadır. [17-21].

2. GÜÇ TUTUŞURLUK MADDESİ KATKILI BİTKİSEL LİF- EPOKSİ BİYOKOMPOZİTLER

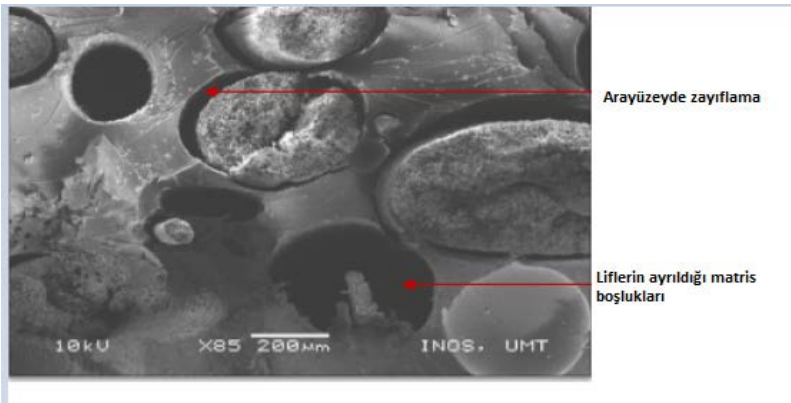
2.1. İnorganik hidroksit ve oksit katkılı bitkisel lif- epoksi biyokompozitler

Bitkisel lif-epoksi biyokompozitleri ile son yıllarda yapılan çalışmalarda inorganik güç tutuşurluk maddeleri olarak alüminyum hidroksit, magnezyum hidroksit, çinko borat, borik asit ve genleşmiş grafit kullanılmaktadır. Kullanılan doğal lifler ise palmiye meyve demeti lifleri, muz ağacı lifleri ve kenaf lifleridir. Alüminyum hidroksit (ATH) katkılı Afrika palmiye meyve demeti lifi içeren biyokompozitler ile yapılan bir çalışmada [22], kütle kaybı oranlarının artan ATH içeriğiyle beraber önemli bir değişiklik göstermediği, ancak tutuşma süreleri, yanma miktarları ve açığa çıkan duman yoğunluğunda önemli iyileşmeler olduğu belirlenmiştir. Bu durum, artan oranlarda ATH miktarlarının malzemenin tutuşma sıcaklığı ve sürelerinde önemli iyileşmeler gösterdiğini ancak bozunma sıcaklığı konusunda önemli bir iyileşme olmadığını göstermektedir. Alüminyum hidroksit katkılı muz ağacı lifleriyle biyokompozit elde edilen başka bir çalışmada [20], artan oranlarda (%2,5, %5 ve %7,5) ATH içeriğinin alev yayılma hızlarında iyileşmeler gözlemlenmiştir. %5 ve %10 muz ağacı lifi içeren kontrol biyokompozitler, %7,5 oranında ATH içeren biyokompozitler ile karşılaştırıldığında, yarıyarıya azalma olduğu saptanmıştır. Lif içeriği açısından belirgin bir fark görülmemektedir (Şekil 2). Ayrıca tüm biyokompozitlere bakıldığında daha yüksek muz lifi içeren biyokompozitlerin alev yayılmasının daha yüksek olduğu, bu durumun doğal liflerin selülozik yapısı gereği yanma eğilimi olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Ancak su absorpsiyonuna bakıldığında artan oranlarda ATH ve muz lifi içeriğiyle beraber emilen su miktarının arttığı ve bunun bitkisel liflerin hidrofilik yapısı ve güç tutuşurluk maddesi katkısının yapıda oluşturfuğu boşluklar nedeni ile su emilimini artırmasının sonucu olduğu belirtilmiştir. Bunun yanı sıra biyokompozitlere ATH eklenmesi mekanik özellikleri azaltmaktadır. Bu düşüşün sebebinin artan ATH içeriğinin lif-matris yapışmasını zayıflatarak arayüzeyi olumsuz etkilemesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Ayrıca %10 muz ağacı lifi içeren biyokompozitlerin, %5 muz ağacı lifi içeren biyokompozitlere kıyasla çekme mukavemetinin arttığı belirlenmiştir.



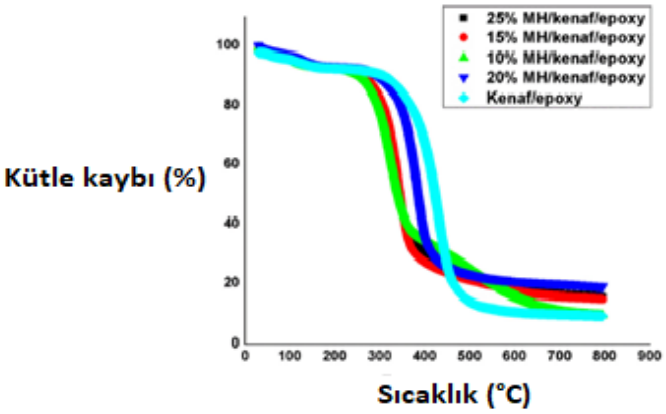
Şekil 2. ATH içeren muz lifi katkılı biyokompozitlerin alev yayılım hızları [20]

Magnezyum hidroksit (MH) katkılı şeker palmiyesi lifi ve iplik formunda poliester içeren bir çalışmada [10], kontrol biyokompoziti ile karşılaştırıldığında %35 oranında şeker palmiyesi ağacı lifi içeren biyokompozitin en düşük yanma hızında olduğu belirlenmiştir. Ancak %50 lif içeren biyokompozitte yanma hızlı ve young modülü de en düşük değerdedir. Bu oranın kötü olmasının sebebi optimum lif oranının aşılması olarak açıklanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde, bu düşüşlerin sebebinin yüksek oranda lif içeriği ve magnezyum hidroksit eklenmesinin lif-matris uyumsuzluğuna neden olarak arayüzeyi zayıflatması ve buna bağlı olarak liflerin matris üzerindeki boşluklardan ayrılması olduğu görülmektedir (Şekil 3).



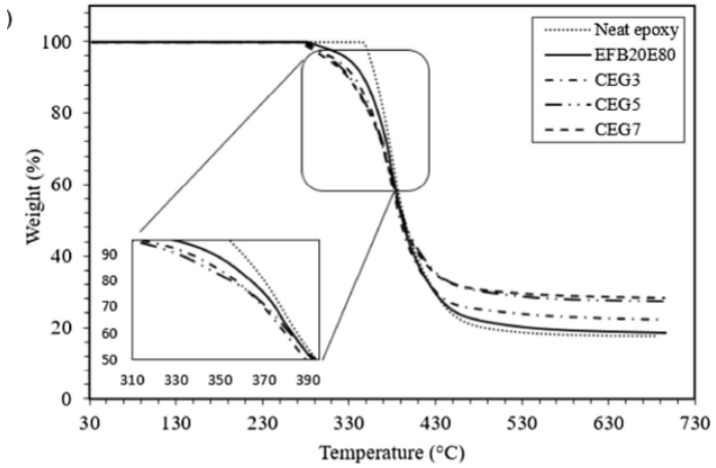
Şekil 3. %50 oranında şeker palmiyesi ağacı lifi içeren biyokompozitin taramalı elektron mikroskobu görüntülemesi [10]

Magnezyum hidroksit katkılı başka bir çalışma [24] kenaf lifleri içeren biyokompozitler ile yapılmıştır. Kontrol biyokompoziti ile TGA grafikleri karşılaştırıldığında, (Şekil 4), %20 katkı oranında maksimum kömürleşme ağırlığı elde edilmiştir. Darbe, kopma ve eğilme mukavemetinde en iyi sonuçlar yine %20 MH katkılı örneklerden elde edilmiştir. Bu durum yani %20 MH içeren biyokompozitlerdeki test sonuçlarının yüksek oluşu magnezyum hidroksitin matrise homojen dağılması ve arayüzeyin güçlü olmasından kaynaklandığını açıkça göstermektedir. Ancak %20'nin üstündeki MH katkı oranının test sonuçlarında düşüşe neden olması, yüksek katkı oranının arayüzeyi zayıflatması ve polimerik zincirlerin etkinliğini azaltmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. Magnezyum hidroksit ve kenaf lifi içeren biyokompozitlerin TGA eğrileri [24]

Genleşebilir grafit (GG) eklenen bir çalışmada [19], afrika palmiyesi ağacı meyve demeti lifleri katkılı biyokompozitler elde edilmiştir. Kontrol biyokompoziti ile karşılaştırıldığında, %7 GG içeren biyokompozitlerin kömürleşme oranı %10,81 daha yüksek olmuştur (Şekil 5). Ayrıca FAR dikey yakma testinde %7 GG içeren biyokompozitin en yüksek sonuçlar ile testi geçmesi (Çizelge 2), genleşebilir grafitin biyokompozitin termal özelliklerinde önemli iyileştirmeler kazandırdığını göstermektedir.

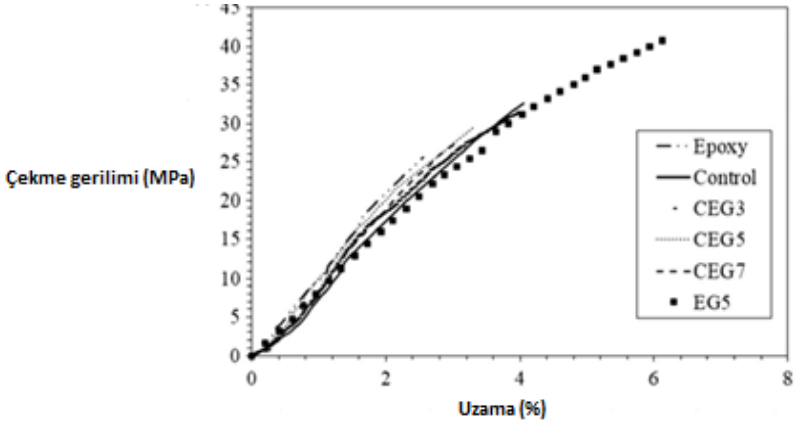


Şekil 5. Saf epoksi, saf epoksi afrika palmiye ağacı ve genleşebilir grafit katkılı biyokompozitlerin TGA sonuçları [19]

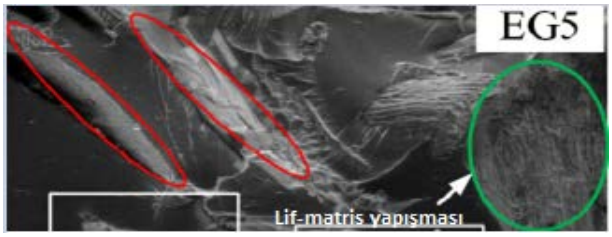
Çizelge 2. FAR 25.85-b (Federal Havacılık Düzenlemesi) Dikey yakma testi sonuçları [19]

Formülasyon	Yanma süresi (s)	Damlama süresi (s)	Yanma miktarı (mm)	Kütle kaybı (%)	FAR değerlendirme kriteri
E100	105	50	Tüm örnek yandı	100	Başarısız
C	160	72	Tüm örnek yandı	100	Başarısız
CEG3	0,5	0 (damlama yok)	1	0,07	Başarılı
CEG5	0	0 (damlama yok)	~0	0,05	Başarılı
CEG7	0	0 (damlama yok)	~0	0,03	Başarılı
Coating3	33	0 (damlama yok)	1,8	1,79	Başarısız
Coating5	0	0 (damlama yok)	1	0,08	Başarılı

Bunun yanı sıra çekme mukavemetinde GG oranı arttıkça düşüş gözlemlenmektedir. Ancak sodyum hidroksitle işlem görmüş palmiye lifi- epoksi biyokompozitlerinde en yüksek kopma uzaması (Şekil 6) ve kopma mukavemeti gözlemlenmiştir. NaOH işlemi görmemiş liflerde eklenen katkı oranı arttıkça kopma mukavemeti düşmüştür. Bu durumda, sodyum hidroksitin liflerle ön işlemden geçirilmesinin liflerin matrise daha kuvvetli yapışmasını sağladığı anlaşılmaktadır. Bu SEM görüntülerinde de görülmektedir (Şekil 7).



Şekil 6. Afrika palmiyesi ve sodyum hidroksit ile ön işlemden geçirilen afrika palmiyesi katkılı biyokompozitlerin kopma uzama sonuçları [19]

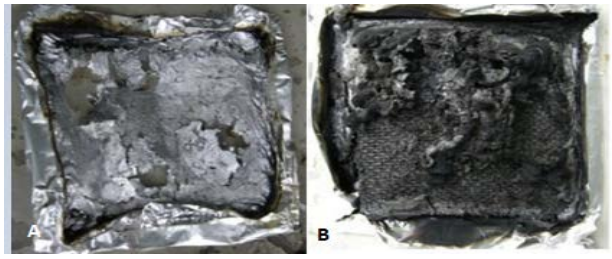


Şekil 7. EG5 biyokompozitinin taramalı elektron mikroskobu altında görüntüsü [19]

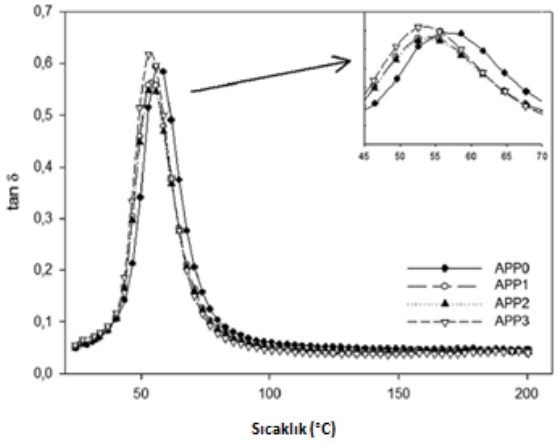
Bitkisel lif katkılı biyokompozitlerde en çok çalışılan güç tutuşurluk maddelerinden bir başkası amonyum polifosfat (APP) tır. Yapılan bir çalışmada [25] amonyum polifosfat emprenye edilmiş ve edilmemiş cam dokusuz yüzey kumaşı, keten/epoksi biyokompozitler ve balsa-keten/epoksi biyokompozitlerin yüzeyine yapıştırılarak termal sonuçları karşılaştırılmıştır. APP emdirilmiş ve emdirilmemiş cam dokusuz yüzeyler, keten/epoksi ve balsa-keten/epoksi biyokompozitlerin aleve maruz kalınan yüzünde, alev sırasında fiziksel ve termal bariyer oluşmasını sağlamıştır (Şekil 8). Ayrıca bu bariyer tabakası nedeniyle ısı iletimi ve uçucu bileşikleri ve oksijenin yanma bölgesine kütle iletimini engelleyerek alevlenme-yanma yoğunluğunu azaltmıştır. Şekil 8'de amonyum polifosfatın kömür tabakası oluşumundaki etkisini vurgulanmaktadır. Ayrıca biyokompozitlerin yüzeyine amonyum polifosfat emprenye edilmiş bir cam dokusuz yüzey yapıştırılmasının, amonyum polifosfatın termal dayanım ve kararlılığı attırmasına ek olarak güçlü bir fiziksel ve termal bariyer oluşumunu desteklediğini vurgulamışlardır.

Şekil 8. Amonyum polifosfat emdirilmiş cam lifi örtüsü içeren (a) ve amonyum polifosfat emdirilmemiş cam lifi örtüsü içeren (b) keten-epoksi biyokompozitlerinin yanma sonrası görüntüsü [25]

Bir başka çalışmada [16] amonyum polifosfat, kenevir kumaşı/epoksi biyokompozitlere eklenmiştir. %16,32 APP içeren Kenevir/epoksi kompozitinde en iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu etkide amonyum polifosfatın gaz fazında yanıcı maddeyi seyreltmesi ve yoğun fazda kömürleşmeyi kabarma etkisi ile desteklemesinin önemi büyüktür. Amonyum polifosfatın yanma sonrası kömürleşmesi Şekil 9'da net bir şekilde gözlemlenmektedir. Özellikle camsı geçiş noktasının üzerinde APP varlığının mekanik özellikleri etkilemediği DMA grafiklerinden görülmektedir (Şekil 10). Bunun yanı sıra eğilme mukavemeti için de benzer sonuçlar görülmüştür. Bundan yola çıkılarak amonyum polifosfatın biyokompozitlerin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemediği termal özellikleri geliştirdiği sonucuna varılmıştır [16].

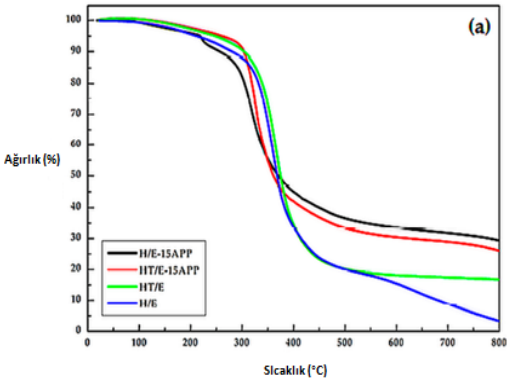


Şekil 9. (A) Kontrol ve (B) %16,32 APP içeren biyokompozitlerin kömürleşme tabakaları [16]



Şekil 10. Biyokompozitlerin DMA sonuçları [16]

Amonyum polifosfat (APP) eklenen bir çalışmada [26] sodyum meta silikat (Na_2SiO_3) ile ön işlemden geçirilmiş kenevir kumaşı katkılı biyokompozitler elde edilmiştir. APP içeren biyokompozitlerin, katkısız ve işlem görmemiş kenevir/epoksi biyokompoziti ile karşılaştırıldığında daha yüksek kömürleşme oranı gösterdiği görülmektedir (Şekil 11).



Şekil 11. Sodyum meta silikat ve eklenmeyen APP katkılı biyokompozitlerin TGA sonuçları [26]

Bunun yanı sıra, APP katklılı ve katkısız örneklere bakıldığında yanma hızının yavaşladığı ve açığa çıkan ısı miktarının da 3 ila 4 kat azaldığı görülmektedir (Çizelge 3). Ayrıca açığa çıkan duman miktarı da APP varlığında azalmıştır.

Çizelge 3. Sodyum meta silikat ön işleminden önce ve sonra kenevir ve farklı kompozitler üzerinde yapılan konik kalorimetri testlerinin duman salımı sonuçları. TDS: toplam duman salımı; ÖYA: özel yok olma alanı [26]

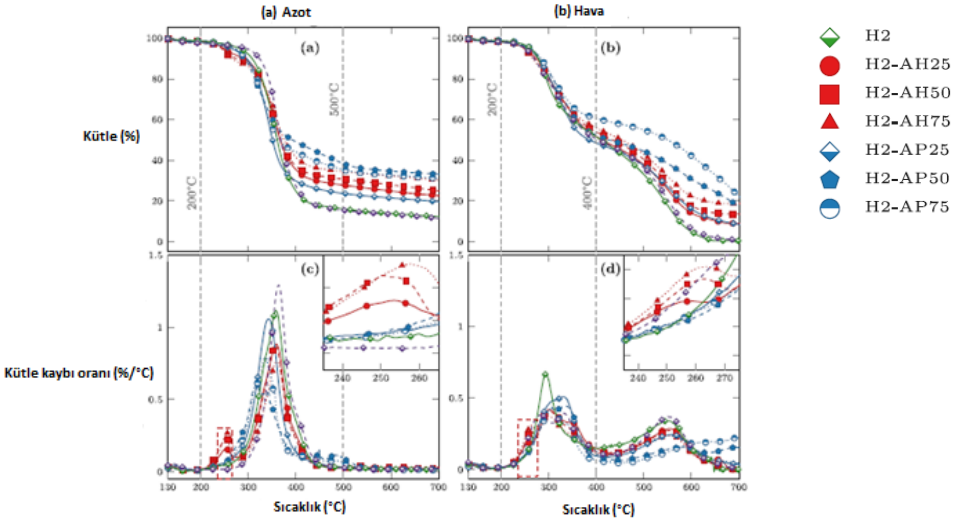
Örnek	TDS (m^2/m^2)	ÖYA (m^2/kg)	CO verimi (kg/kg)	CO_2 verimi (kg/kg)
H	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi
HT	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi	Tespit edilemedi
E	3,276 ± 449	849 ± 55,4	$5,85 \times 10^{-2} \pm 4,91 \times 10^{-3}$	$1,96 \pm 4.27 \times 10^{-2}$
H/E	2,254 ± 77,3	735 ± 22,7	$3,28 \times 10^{-2} \pm 1,08 \times 10^{-3}$	$1,69 \pm 1,01 \times 10^{-2}$
HT/E	2,094 ± 229	667 ± 43,7	$4 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-3}$	$1,47 \pm 7,37 \times 10^{-2}$
H/E-15APP	938 ± 68,2	394 ± 33,3	$5 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-3}$	$0,87 \pm 2,6 \times 10^{-1}$
HT/E-15APP	1,230 ± 52,6	413 ± 16,3	$5 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-3}$	$1,02 \pm 1,94 \times 10^{-1}$

Başka bir çalışmada [27] APPnin yanı sıra, guanidinyum karbonat (GC), pentaeritritol (PER) ve melamin polifosfat (MPP) katkılı, viniltrimetoksisilan ile ön işlemden geçirilmiş keten lifleri ve epoksilenmiş keten tohumu yağı/sitrikasit monohidrat/maleik asit ile biyokompozitler elde edilmiştir. Dikey yakma testini iyi bir şekilde APP katkılı biyokompozitlerin geçtiği belirlenmiştir (Çizelge 4).

Çizelge 4. APP, GC, MPP ve PER katkılı biyokompozitlerin dikey ve yatay yakma testi sonuçları [27]

	UL-94HB	**ER.30APP.FFab2000VinSil.1/ APP.5**	**ER.30APP.FFab2000VinSil.1/ GC.5**	**ER.30APP.FFab2000VinSil.1/ MPP.5**	**ER.30APP.FFab2000VinSil.1/ PER.5**	**ER.30APP.FFab2000VinSil.1**
Yatay Yakma Testi	Yakma sonrası sönme (s)	10	20	60	50	45
	v< 40 mm/dak.	0	0	0	0	0
	Sınıflandırma	HB40	HB40	HB40	HB40	HB40
Dikey yakma testi	**UL-94 V**	**ER.30APP.FFab2000VinSil.1/ APP.5**	**ER.30APP.FFab2000VinSil.1/ GC.5**	**ER.30APP.FFab2000VinSil.1/ MPP.5**	**ER.30APP.FFab2000VinSil.1/ PER.5**	**ER.30APP.FFab2000VinSil.1**
	Yakma sonrası sönme (s)	0	60	60	50	Örnek tamamen yandı
	Sınıflandırma	V-0	yanmadı	yanmadı	yanmadı	-

Kenevir kumaşı katkılı biyokompozitlere eklenen amonyum polifosfat ve alüminyum hidroksit güç tutuşurluk kimyasallarının karşılaştırmalı olarak incelendiği bir çalışmada [28], APP ve ATH konsantrasyonları arttıkça termal dayanım ve stabilitenin de arttığı gözlemlenmiştir. Ancak en iyi termal sonuçları veren 75 g APP ve 75 g ATH içeren biyokompozitlerin termal özellikleri karşılaştırıldığında, APP içeren biyokompozitte kömürleşme oranı daha yüksek bulunmuştur (Şekil 12).



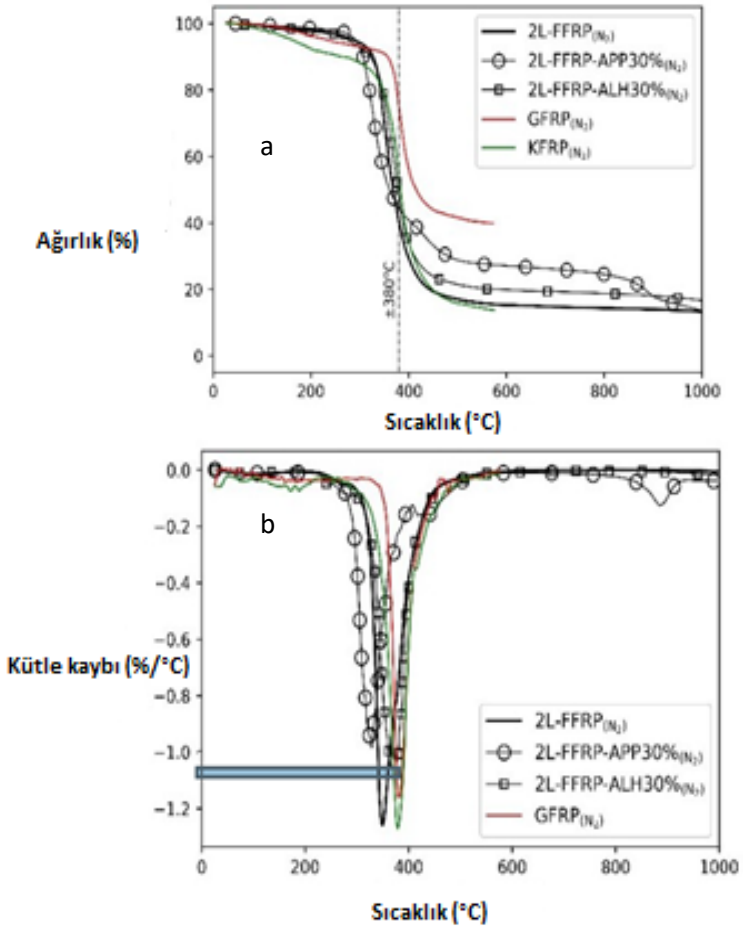
Şekil 12. APP ve ATH katkılı biyokompozitlerin TGA ve DTG sonuçları [28]

Bunun yanı sıra farklı ısı akılarında tutuşma sürelerinin ATH içerikli kompozitlerde, APP içeren kompozitten daha yüksek olduğu görülmüştür. Isı salım oranları incelendiğinde APP katkılı biyokompozitlerde daha düşük değerler görülmüştür (Çizelge 5).

Çizelge 5. Farklı ısı akı miktarlarında yapılan konik kalorimetre testi sonuçları. OISO: Ortalama ısı salım oranı, EYISO: En yüksek ısı salım oranı, TSI: Toplam salınan ısı miktarı [28]

Örnek grupları	Isı akışı (kW/m^2)	OISO (kW/m^2)	EYISO (kW/m^2)	TSI (MJ/kg)
H2-AH25	20	309±3	664±49	172±1
H2-AH50		284±27	568±68	172±16
H2-AH75		248±22	527±50	162±8
H2-AP25		172±4	326±57	138±3
H2-AP50		128±2	250±23	129±2
H2-AP75		108±7	173±31	129±4
H2		306±6	558±20	185±4
H2-AH25	35	299±7	625±55	181±4
H2-AH50		299±7	625±55	181±4
H2-AH75		282±10	591±44	185±7
H2-AP25		203±13	386±14	164±11
H2-AP50		157±3	289±2	142±3
H2-AP75		136±4	285±37	123±4
H2		328±6	644±35	197±2
H2-AH25	50	421±6	797±49	192±3
H2-AH50		334±17	715±45	186±10
H2-AH75		308±19	620±34	180±21
H2-AP25		225±11	418±42	159±8
H2-AP50		178±6	327±19	134±5
H2-AP75		156±4	291±11	123±3
H2		457±12	836±48	190±5
H2-AH25	75	452±3	923±46	195±1
H2-AH50		417±17	749±58	169±1
H2-AH75		330±17	549±66	150±8
H2-AP25		232±2	542±37	136±1
H2-AP50		171±9	302±42	125±3
H2-AP75		170±3	274±37	120±1
H2		506±10	1021±27	178±6

APP tutuşma ve bozunma sıcaklıklarının ATH daha düşük olması, kömür oluşumu esnasında kabarma etkisi göstermesi ve bitkisel liflerin yapısındaki lignin ve amonyum polifosfatın etkileşiminin daha yüksek olması, APPnin ATH'ye oranla termal dayanıklılık ve termal stabiliteyi daha arttırıcı yönde etki gösterdiğini açığa çıkarmaktadır. Amonyum polifosfat ve alüminyum hidroksit güç tutuşurluk kimyasallarının karşılaştırıldığı başka bir çalışmada, [14] keten kumaş takviyeli biyokompozitler elde edilmiştir. Kontrol biyokompozitleri ile karşılaştırıldığında, %30 ATH içeren ve %30 APP içeren biyokompozitler için kömürleşme oranlarının iki katlı güç tutuşurluk maddesi içermeyen kompozitlerinki ile yaklaşık aynı görülmektedir (Şekil 13).



Şekil 13. Kontrol, %30 oranında APP ve ATH içeren biyokompozitlerin TGA (a) ve DTG (b) sonuçları [14]

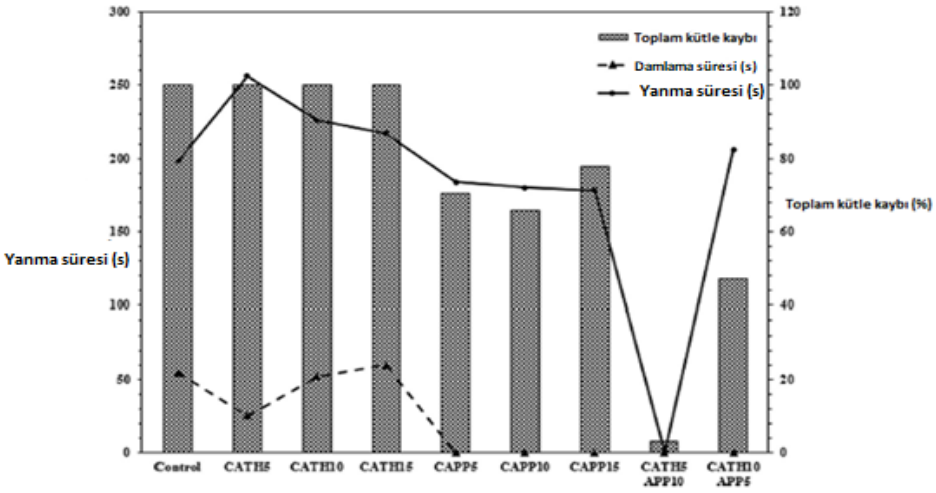
Sınırlayıcı oksijen indeksi ve yakma testi sonuçlarında da APP katkılı biyokompozitlerin güç tutuşurluk ve termal dayanımında önemli iyileşmeler meydana gelmiştir. %30 oranında APP ve ATH içeren biyokompozitlerin test sonuçlarına bakıldığında, %30 APP içeren biyokompozitlerin sonuçlarının daha iyi olduğu görülmektedir (Çizelge 6), Bu test sonuçları amonyum polifosfatın, alüminyum hidroksite kıyasla biyokompozitler üzerinde termal dayanımı arttırıcı etkisinin daha iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 6. Biyokompozitlerin LOI değerleri [14]

Materyaller	LOI (%)
Çam odunu (Pinus sylvestris L.)	22,0 (±4,5%)
Kayın kereste (Fagus sylvatica L.)	22,7 (±6,7%)
2L-FFRP	21,3 (±2,7%)
4L-FFRP	23,3 (±7,3%)
2L-FFRP-APP10%	22,4 (±5,1%)
2L-FFRP-APP20%	25,5 (±12,1%)
2L-FFRP-APP30%	30,3 (±6,9%)
2L-FFRP-ALH20%	22,5 (±5,7%)
2L-FFRP-ALH30%	23,5 (±3,0%)
2L-FFRP-ALH40%	24,5 (±2,9%)

2.2. Bitkisel Lif- Epoksi Biyokompozitlerinde Kullanılan Sinerjik Etkili Güç Tutuşurluk Maddeleri

Sinerjik etkili çalışmalar amonyum polifosfat, çinko borat (ZB), alüminyum hidroksit, borik asit (BA) ve bunların sinerjik etkileri arasında yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada [21], amonyum polifosfat ve alüminyum hidroksit (ATH) güç tutuşurluk maddeleri Afrika palmiyesi ağacı meyve demeti lifleri katkılı biyokompozitlere eklenmiştir. Tek başlarına kullanıldıklarında bir miktar damlama ya da yanma gözlenen kompozitlerde, %10 APP ve %5 ATH katkılı sinerjik etkili biyokompozitlerde herhangi bir damlama veya yanma meydana gelmediği gözlemlenmiştir (Şekil 14). Bu durum APP ve ATH güç tutuşurluk kimyasallarının sinerjik etkili olduğunu vurgulamaktadır. Bunun yanı sıra sinerjik etkili %10 APP ve %5 ATH içeren biyokompozitte, aleve karşı kendi kendine sönen sinerjik bir etki meydana geldiği gözlenmekle beraber, %10 ATH ve %5 APP içeren biyokompozitte kendi kendine sönme davranışı oluşmadığı belirtilmektedir. Bu durum APP'nin yanmaya karşı direncinin ATH'den daha etkili olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 14. Biyokompozitlerin dikey yakma testi sonuçları [21]

APP-ATH arasındaki sinerjik etkinin ve APP'nin ATH ye kıyasla olan termal davranışın bu etkisi kömürleşme oranı ile de desteklenmektedir. %5 ATH ve %10 APP katkılı biyokompozitlere kıyasla, %10 APP- %5 ATH içeren sinerjik etkili biyokompozitte kömürleşme daha düşük olmuştur. Bunun yanı sıra güç tutuşur katkılı biyokompozitlerde çekme ve eğilme mukavemetinde önemli azalmalar meydana gelmekle beraber, sinerjik etkili APP ve ATH katkılı biyokompozitlerde daha çok azalmıştır. Ancak APP içeren biyokompozitlerin ATH içeren biyokompozitler ile karşılaştırıldığında çekme mukavemeti, eğilme mukavemeti ve kopma uzaması gibi verilerinde önemli artışlar tespit edilmiştir.

Keten lifleri katkılı biyokompozitlerde, izosiyanürat eklenmiş amonyum polifosfat ile borik asit (BA) güç tutuşurluk maddelerinin 4 farklı formülasyonla sinerjik etkisi incelenmiştir [31]. %20 APP- %10BA içeren biyokompozit ile%30 APP içeren biyokompozitler karşılaştırıldığında, borik asidin eklenmesinin bu sıcaklık değerinin T_{90}/°C (%90 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık) 734°C'den 781°C'ye çıkmasını sağlamıştır. Bu durum APP-BA arasındaki sinerjik etkiyi göstermektedir. Bunun yanı sıra kömürleşme oranlarına bakıldığında en yüksek değere sahip biyokompozitlerin %20 APP- %10BA biyokompozitlerinin olması, APP'ye BA'nın eklenmesinin termal kararlılık ve dayanım üzerinde önemli iyileştirici etkisi olduğunu göstermektedir. Çalışmada ayrıca yanma sırasında açığa çıkan tehlikeli gazlar da değerlendirilmiştir. Her ne kadar sinerjik etkili sonuçlar elde edilmiş olsa da %20 APP- %10BA biyokompozitlerinin bozunurken, fenol gibi toksik gazlar vb. açığa çıkarmasının, en iyi formülasyon seçimi için başka çalışmalara ihtiyaç olduğunu gösterdiği belirtilmiştir. Bir çalışmada [30], çinko borat (ZB) güç tutuşurluk maddesinin amonyum polifosfat (APP) ve alüminyum hidroksit (ATH) ile sinerjik etkileri, afrika palmiyesi ağacı meyve demeti lifleri katkılı biyokompozitlere eklenerek incelenmiştir. 12 ve 60 saniye alev maruziyeti ile dikey yakma testi sonuçlarına bakıldığında, FAR gerekliliklerine göre testi geçen tek biyokompozitin %10 APP-%5 ZB katkılı biyokompozitler olduğu belirlenmiştir (Çizelge 7). Bu durum ZB ve APP arasındaki sinerjik etkinin ZB ve ATH arasındaki sinerjik etkiden daha yüksek olduğunun bir göstergesidir.

Çizelge 7. Biyokompozitlerin 60s dikey yakma testi sonuçları [30]

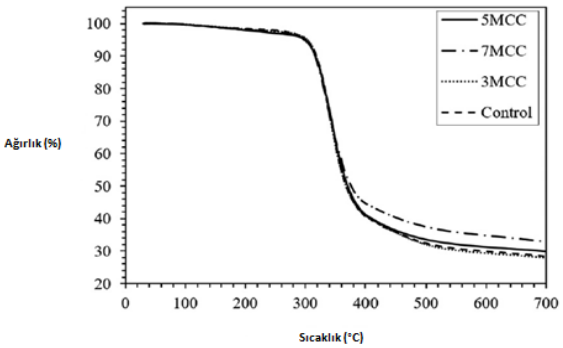
Kompozit	Damlama süresi (s)	Yanma miktarı (mm)	Duman Başlangıcı	Duman Süresi
APP10ZB5	0 (damlama yok)	25-30	17s sonra	Bek uzaklaştırıldıktan sonra 17s

Bunun yanı sıra, kömürleşme oranında güç tutuşurluk maddesi eklenmemiş örneğe göre tüm katkılı örneklerde önemli derecede artış görülmüştür. Katkılı örneklerden en düşük kömürleşme oranına sahip sadece ZB içeren örnekte bile %124,7 iyileşme olduğu belirtilmiştir. En yüksek kömürleşme oranına ve bozunma sıcaklığına sahip biyokompozitin, %34.96 ve 404,69^{o}C ile ZB15 biyokompozitler olması, çinkoboratın ($2ZnO.3B_2O_3.3.5H_2O$) 290-450°C arasında ısıtılırken yapısındaki suyun %15'ini kaybetmesi ile yorumlanmıştır. Su, su buharı olarak açığa çıkarken hem ortamdaki ısıyı absorbe eden, hem de oksitlenebilir pirolizi önleyecek şekilde konsantre uçucu yanıcı gaz ortamını seyrelten özellik göstermektedir (Çizelge 8).

Çizelge 8. Biyokompozitlerin TGA sonuçları [30]

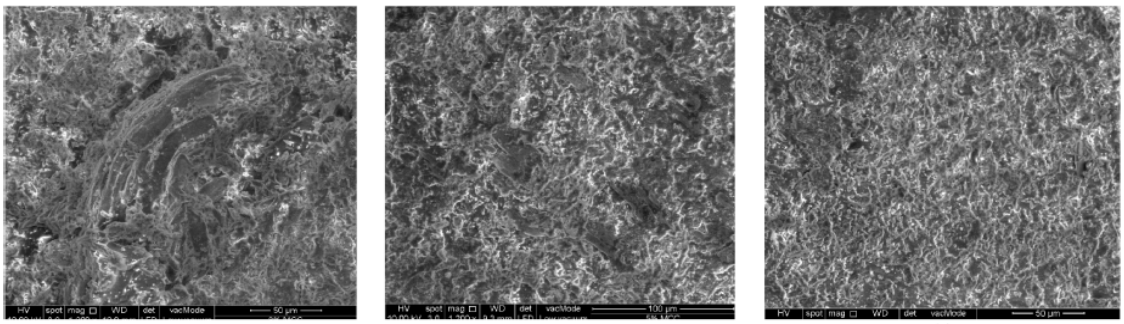
Örnek	600°C de kömürleşme oranı (%)	Bozunma sıcaklığı (°C)
Kontrol	15,56	385,87
ZB5	27,92	389,49
ZB10	32,59	400,03
ZB15	34,96	404,69
ZB5ATH10	30,94	397,85
ZB10ATH15	33,12	401,31
APP5ZB10	34,45	401,10
APP10ZB5	32,29	398,32

Bunun yanı sıra mekanik özellikler incelendiğinde, kontrol biyokompozitlerine kıyasla %10 APP-%5 ZB içeren sinerjik etkili biyokompozitlerin daha yüksek depolama modülüne sahip olması, elastik olarak daha fazla enerji depolama kapasitesinin olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca Tanδ tepe değerlerinin Kontrol biyokompoziti için 0,43 ve kıyasla %10 APP ve %5 ZB içeren sinerjik etkili biyokompozit için 0,52 olması sinerjik etkili biyokompozitin kontrol biyokompozitinden daha yüksek enerji yayılımı gösterdiğini vurgular. Bunun yanı sıra çekme ve eğilme mukavemetleri incelendiğinde kontrol biyokompozitine kıyasla %10 APP ve %5 ZB içeren sinerjik etkili biyokompozitlerde azalma gözlenmiştir. Amonyum polifosfat ve alüminyum hidroksit eklenen başka bir çalışmada [32], Afrika palmiyesi ağacı meyve demeti lifleri katkılı biyokompozitlere mikrokristalin selülozun (MCC), APP ve ATHnin sinerjik karakterine etkisi incelenmiştir. Kontrol biyokompozitlerine kıyasla, MCC katkılı biyokompozitlerin yanma miktarlarında %25 azalma meydana gelmiştir. Bu durum APP ve ATH katkılı biyokompozitlere MCC eklenmesinin epoksi ile güçlü bağlanma gerçekleştirerek güç tutuşruluk etkisini geliştirdiğini vurgulamaktadır. Bunun yanı sıra artan MCC içeriğiyle beraber kömürleşme oranında artış tespit edilmekle beraber, %7 MCC içeren biyokompozitlerde, en yüksek kömürleşme oranı gözlenmiştir (Şekil 15).



Şekil 15. Kontrol ve MCC katkılı biyokompozitlerin TGA sonuçları [32]

Termal özelliklerin yanı sıra mekanik özelliklere bakıldığında, artan MCC içeriği ile beraber camsı geçiş sıcaklıklarında önemli artışlar meydana geldiği, bu durumun MCC-epoksi matris çapraz bağların polimerik zincirlerin hareketliliğini azaltmış olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir. Ayrıca MCC katkılı biyokompozitlerin morfolojik görüntüsüne bakıldığında ise, artan MCC içeriğinin daha iyi bir lif-matris yüzeyi oluşumunu desteklediği görülmektedir (Şekil 16).



Şekil 16. 3MCC (a), 5MCC (b) ve 7MCC (c) biyokompozitlerinin SEM görüntüleri [32]

Sonuç olarak, mikrokristal selülozun matris ve lifler arasındaki ara yüzeyi güçlendirmek için yapılacak çalışmalara öncülük yapabileceği ve nano kristal selülozların farklı reçine sistemleri üzerinde denenebileceğini belirlemişlerdir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada bitkisel lif katkılı epoksi matrislere inorganik (metal hidroksit ve oksitler, amonyum polifosfat vb.) güç tutuşurluk kimyasallarının eklenmesi sonucu termal özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır.

Biyokompozit çalışmalarında 2017 den itibaren inorganik güç tutuşurluk maddeleri ile yapılan çalışmaların artmaya başladığı, özellikle çinko borat ve alüminyum hidroksitin kullanıldığı bu çalışmalarda farklı inorganik güç tutuşurluk maddeleri veya metal hidroksitler (kalsiyum hidroksit vb.) ile sinerjik etkilerinin araştırılmasının hem termal özelliklerinin artırılmasında hem de iş ve çevre sağlığı açısından herhangi bir zararı olmayan kimyasalların kullanımını açısından önemli bir faktör olabileceği belirlenmiştir. Ayrıca güç tutuşurluk maddesi katkılarının mekanik özellikleri olumsuz etkilemesi sebebiyle bitkisel liflerin sodyum hidroksit, silan vb. içerikli ön işlem kimyasalları emdirilerek lif-matris arasındaki ara yüzeyin güçlendirilmesi ile ilgili çalışmaların artırılması gerektiği, bu nedenle hangi bitkisel lif için hangi ön işlem yapılması gerektiği ile ilgili araştırmalar gerektiği belirlenmiştir.

KAYNAKÇA

[1] **Bulut, Y. ve Erdoğan, Ü. H.** 2011. Selüloz esaslı doğal liflerin kompozit üretiminde takviye materyali olarak kullanımı. *Tekstil ve Mühendis,* Vol.18(82), s.26-35.

[2] **Subaşı, A.** 2017. Reaktif termoplastik reçine ile sürekli elyaf takviyeli kompozit üretilmesi ve alev geciktiricilerin etkilerinin tespiti, Doktora Tezi, İTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2017.

[3] **Karaer, F.** 2019. Havacılıkta kullanılan epoksi kompozitlerin yanma davranışlarının, ekotoksisitelerinin araştırılması ve çevre dostu güç tutuşur katkıların değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.

[4] **Muthu, S. S.** 2018. Green composites: processing, characterisation and applications for textiles. *Textile Science and Clothing Technology.* Springer, Singapur.

[5] **Rana, S. ve Fangueiro, R.** 2016. *Fibrous and textile materials for composite applications,* Springer, Singapur.

[6] **Ruzuqi, R.** 2020. Impact Strength Analysis of Polymer Composite Materials (PCM) Fiber Reinforced in the Fiberboat Application. *Material Science,* Vol. (2), s. 170-178.

[7] **Şahin, Y.** 2015. *Kompozit malzemelere giriş.* Seçkin Yayıncılık, Türkiye.

[8] **Altun, Y.** 2015. Improvement of mechanical and flame retardancy properties of biocomposites based on low density polyethylene and polylactic acid, Doktora Tezi, ODTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.

[9] **Faruk, O., Bledzki, A., Fink, H. ve Sain, M.** 2012. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science,* Vol.37(11): s.1552-1596.

[10] **Suriani, M. J., Sapuan, S. M., Ruzaidi, C. M., Nair, D. S. ve Ilyas, R. A.** 2021. Flammability, morphological and mechanical properties of sugar palm fiber/polyester yarn-reinforced epoxy hybrid biocomposites with magnesium hydroxide flame retardant filler. *Textile Research Journal,* Vol.91(21-22), s.2600-2611.

[11] **Torun, S. B.** 2021. Bazı çevresel atıkların ve doğal liflerin kompozitlerde kullanılabilirliği. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi,* Vol.22(1), s.126-133.

[12] **Zhang, L., Zhong, J. ve Ren, X.** 2017. Natural fiber-based biocomposites. *Green biocomposites,* s.31-70.

[13] **Gargol, M., Klepka, T., Klapiszewski, Ł. ve Podkościelna, B.** 2021. Synthesis and thermo-mechanical study of epoxy resin based composites with waste fibers of hemp as an eco-friendly filler. *Polymers,* Vol.13(503), s.1-17.

[14] **Bachtiar, E. V., Kurkowiak, K., Yan, L., Kasal, B. ve Kolb, T.** 2019. Thermal stability, fire performance, and mechanical properties of natural fibre fabric-reinforced polymer composites with different fire retardants. *Polymers,* Vol.11(699), s.1-16.

[15] **Chapple, S. ve Anandjiwala, R.** 2010. Flammability of natural fiber-reinforced composites and strategies for fire retardancy: a review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials,* Vol.23(6), s.871-893.

[16] **Boccarusso, L., Carrino, L., Durante, M., Formisano, A., Langella, A. ve Minutolo, F. M. C.** 2016. Hemp fabric/epoxy composites manufactured by infusion process: Improvement of fire properties promoted by ammonium polyphosphate. *Composites Part B: Engineering,* Vol.89, s.117-126.

[17] **Visakh, P. M. ve Yoshihiko, A.** 2015. *Flame retardants: Polymer blends, composites and nanocomposites.* Springer, İsviçre.

[18] **Hewitt, F. ve Hull, T. R.** 2016. Mineral Filler Fire Retardants. *In Fillers for Polymer Applications, Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series,* Editör Roger Rothon, Springer. Hindistan, s.331.

[19] **Khalili, P., Tshai, K. Y. ve Kong, I.** 2017. Natural fiber reinforced expandable graphite filled composites: Evaluation of the flame retardancy, thermal and mechanical performances. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* Vol.100, s.194-205.

[20] **Shivamurthy, B., Thimmappa, B. H. S. ve Monteiro, J.** 2020. Sliding wear, mechanical, flammability, and water intake properties of banana short fiber/$Al(OH)_3$/epoxy composites. *Journal of Natural Fibers,* Vol.17(3), s.337-345.

[21] **Khalili, P., Tshai, K. Y., Hui, D., ve Kong, I.** 2017. Synergistic of ammonium polyphosphate and alumina trihydrate as fire retardants for natural fiber reinforced epoxy composite. *Composites Part B: Engineering,* Vol.114, s.101-110.

[22] **Tshai, K. Y., Tan, H. J., Khiew, P. S., Hoque, M. E. ve Chia, C. H.** 2015. Effects of aluminum trihydrate on the flame-retardant and smoke-suppressant properties of natural fibres filled composites. *Polymers Research Journal,* Vol.9(2), s.181-195.

[23] **Shahedifar, V. ve Rezadoust, A. M.** 2013. Thermal and mechanical behavior of cotton/vinyl ester composites: Effects of some flame retardants and fiber treatment. *Journal of Reinforced Plastics and Composites,* Vol.32(10), s.681-688.

[24] **Saba, N., Alothman, O. Y., Almutairi, Z. ve Jawaid, M.** 2019**.** Magnesium hydroxide reinforced kenaf fibers/epoxy hybrid composites: Mechanical and thermomechanical properties. *Construction and Building Materials,* Vol.201, s.138-148.

[25] **Kandare, E., Luangtriratana, P. ve Kandola, B. K.** 2014. Fire reaction properties of flax/epoxy laminates and their balsa-core sandwich composites with or without fire protection. *Composites Part B: Engineering,* Vol.56, s.602-610.

[26] **Branda, F., Malucelli, G., Durante, M., Piccolo, A., Mazzei, P. ve Costantini, A.** 2016. Silica treatments: A fire retardant strategy for hemp fabric/epoxy composites. *Polymers,* Vol.8(8), s.313.

[27] **Gieparda, W., Rojewski, S., Wüstenhagen, S., Kicinska-Jakubowska, A. ve Krombholz, A.** 2021. Chemical modification of natural fibres to epoxy laminate for lightweight constructions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,* Vol.140 (106171).

[28] **Basnayake, A. P., Hidalgo, J. P., ve Heitzmann, M. T.** 2021. A flammability study of aluminium hydroxide and ammonium polyphosphate used with hemp/epoxy composites. *Construction and Building Materials,* Vol.304(124540).

[29] **Zwawi, M.** 2021. A review on natural fiber bio-composites, surface modifications and applications. *Molecules,* Vol.26(2), s.404.

[30] **Khalili, P., Liu, X., Tshai, K. Y., Rudd, C. ve Yi, X. S.** 2019. Development of fire retardancy of natural fiber composite encouraged by a synergy between zinc borate and ammonium polyphosphate. *Composites Part B: Engineering,* Vol.159, s.165-172.

[31] **Rashid, M., Chetehouna, K., Lemée, L., Roudaut, C., ve Gascoin, N**. 2022. Study of flame retardancy effect on the thermal degradation of a new green biocomposite and estimation of lower flammability limits of the gaseous emissions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry,* s.1-16.

[32] **Khalili, P., Liu, X. L., Tshai, K. Y., Rudd, C. ve Yi, X. S.** 2019. The effects of microcrystalline cellulose on the flammability and thermal behaviours of flame retarded natural fibre epoxy composite. *World Journal of Engineering,* Vol.16(3), s.363-367.