



## FARKLI KİMYASAL YÜZEY İYİLEŞTİRME İŞLEMLERİNİN PİRİNÇ KABUĞU EPOKSİ KOMPOZİT MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

### *EFFECT OF DIFFERENT CHEMICAL SURFACE MODIFICATION PROCESSES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF RICE HUSK-EPOXY COMPOSITE MATERIALS*

Mehmet Selim DEMİRTAŞ<sup>\*1</sup> Emir AVCIOĞLU<sup>1</sup> Görkem Eğemen GÜLOĞLU<sup>2</sup>

1 Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Hitit Üniversitesi, Çorum, Türkiye

2 Havacılık ve Uzay Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, Türkiye

#### ABSTRACT

Rice husks, a common agricultural waste product, contain fibrous structures that can be utilized as reinforcement or filler materials in polymer matrix composites. The availability and favorable mechanical properties of rice husks make them an attractive choice. However, when the untreated husk is mixed with thermoset polymers, the resulting interface between rice husk and polymer remains weak. To improve interface properties, physical and chemical pretreatments are applied. In this study, chemical surface treatments were performed on rice husks to enhance adhesion at the interfaces of rice husk-epoxy biocomposite materials. Various concentrations of acid and base chemicals were used for the pretreatments. Subsequently, mixtures with different rice husk content were molded into tensile test specimens. Mechanical tests revealed that as the rice husk content increased, the tensile strength decreased. Among the surface treatments, alkali treatments outperformed acidic treatments, with 3% sodium hydroxide-treated samples exhibiting the highest mechanical properties. Microscopic analysis indicated that the interfacial voids decreased after surface treatments, with the lowest void content observed in samples treated with sodium hydroxide.

**Keywords:** Biocomposites, Composite Materials, Mechanical Testing, Rice Husk, Surface Treatment

#### ÖZET

Bazı tarım ürünlerinin atık kısımlarında bulunan lifli yapılar, polimer matrisli kompozit malzemeler içerisinde takviye veya dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Pirinç kabuğu da bu yapıdaki tarımsal atıklarına örnektir. Bunun en temel sebeplerinden bir tanesi pirinç kabuğunun kolaylıkla bulunması ve iyi mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Atık eldesi sonrası elde edilen kabuk kısmın işlem görmeden termoset ile karıştırılmasıyla pirinç kabuğu ve polimer arasındaki arayüz zayıf kalmaktadır. Arayüz özelliklerinin iyileştirilmesi için fiziksel ve kimyasal ön işlemler uygulanmaktadır. Bu çalışmada pirinç kabuğu-epoksi biyokompozit malzemelerin ara yüzeylerindeki adhezyon artışı için pirinç kabuklarına kimyasal ön işlemler uygulanmıştır. Bu ön işlemler farklı konsantrasyonlara sahip asit, baz kimyasalların tatbiki ile gerçekleştirilmiştir. Ön işlemler sonrası farklı pirinç kabuğu oranlarına sahip karışımları kalıplara dökülmüştür. Uygulanan mekanik testler sonrasında çekme dayanımının pirinç kabuğu oranı artması ile düştüğü görüldüğü, alkali yüzey işlemlerinin asidik işlemlere oranla daha iyi sonuç verdiği, çalışılan yüzey iyileştirmeler arasında %3 sodyum hidroksit uygulanmış numunelerin en yüksek mekanik özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir. Mikroskop çalışmasının sonuçlarına göre, arayüzde oluşan boşluk miktarı yüz işlemleri ile azalmıştır ve en az boşluk miktarı sodyum hidroksit ile iyileştirme yapılan numunelerde elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokompozit, Kompozit Malzemeler, Mekanik Test, Pirinç Kabuğu, Yüzey İşlemi

\*Corresponding Author (Sorumlu Yazar), e-mail: mehmet selim demirtas@hitit.edu.tr

Submission Date Başvuru Tarihi	Revision Date Revizyon Tarihi	Accepted Date Kabul Tarihi	Published Date Yayın Tarihi
25.05.2024	10.06.2024	10.06.2024	30.06.2024

## 1. GİRİŞ

Endüstriyel ihtiyaçlar doğrultusunda çok amaçlı kullanılabilen yeni malzemelerin geliştirilmesi günümüzde önem kazanmış durumdadır. Bu bağlamda biyokompozitler; biyo bozunabilirlik, yenilenebilirlik, hafiflik ve yüksek mukavemet gibi öne çıkan avantajları sebebiyle üzerinde odaklanılan konulardan birisidir. Biyokompozit malzemeler; en az biri doğal olarak üretilmiş, iki veya daha fazla farklı bileşen malzemenin meydana getirdiği yeni bir malzemedir. Ortaya çıkan yeni malzeme kendini oluşturan malzemelerin tekil özelliklerinden daha iyi performansla sahip olabilir ve mühendislik uygulamasındaki gerekliliklere göre bileşenlerin belirli oranda karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Bileşenler matris malzeme ve takviye malzemesi sınıflandırılır, matris ana bileşen olup bu malzemeye şeklini verip takviye elemanlarını malzemeye bağlarken, takviye elemanı ise dolgu malzemesi olup yapının özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılır. Polimer içeren biyokompozit malzemelerde doğal veya sentetik olarak elde edilen polimerler matris malzemesi olarak kullanılırken; karbon, cam, kevlar, boron ve doğal fiberler takviye malzemeleri olarak kullanılabilir. Sentetik polimerlerden olan termosetler ile doğal fiber malzemelerin birleştirilmesiyle ortaya çıkan kompozit malzemeler ağırlıklı olarak yapı, havacılık ve otomotiv sektöründe kullanılmaktadır [1]. Bu alanda kullanılan termosetlerden öne çıkan matris malzemesi epoksi reçine olurken, doğal fiber takviye malzemeleri kenevir, jüt, ısırgan otu, hindistan cevizi, agave, şeker palmiyesi, sisal, keten, rami, pamuk ve pirinçten elde edilmektedir [2]. Epoksi reçine neme ve kimyasal bozuculara dirençli, yüksek mukavemetli, kayda değer esnekliği, yüksek aşınma direnci, iyi elektrik yalıtım özelliği olması sebebiyle ilgili sektörlerde kullanılabilir [3-5]. İçeriğinde yüksek oranda selüloz ve lignin bulduran bunlara ek olarak pentosan doğal fiber içeren düşük yoğunluklu en ucuz biyomalzeme olarak pirinç kabuğunun biyokompozit malzemelerde kullanımı öne çıkmaktadır [6].

Biyokompozit imalatında kullanılan polimer ile doğal fiberler birbirine yapışması esnasında oluşan problemler sebebiyle ortaya çıkan malzemenin mekanik özellikleri düşük olabilmektedir. Doğal fiberin yüzeyindeki polar hidroksil grupları polar olmayan matris malzemesi ile yapışma için iyi bir arayüzey oluşturmamaktadır [7]. Polar matris olan bazı epoksi reçine ile lignoselüloz bazlı takviye malzemesindeki polarhidroksil grupları yapışmaya direnç göstermektedir. Buna ek olarak pirinç kabuğu üzerindeki mumsu yapı ve pirinç kabuğu içeriğindeki lignin, pektin ve hemiselüloz uyumsuzluğa neden olmaktadır. Bu yapışmama mekanizması ortaya çıkan biyokompozit malzemenin mekanik dayanımını düşürmektedir bu durumun önüne geçebilmek için yapışma arayüzünün iyileştirilmesi gerekmektedir. Arayüz iyileştirilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler litaratürde, uyumlulaştırıcıların kullanımı [7, 8], merserizasyon [9], plazma işlemi [10], elektron ışını uygulaması [11], kimyasal işlemler [12-15], adhezyon iyileştirici kimyasal kullanımı [16] olarak bulunmaktadır.

Kimyasal olarak alkalizasyon, asetilizasyon, benzasyon, silan uygulaması gibi işlemler yaygın olarak kullanılmaktadır [17]. Alkalizasyon işlemi doğal elyafların konsantrasyonunda sodyum hidroksil (NaOH) çözeltisi içerisine batırılması işlemidir. NaOH hidroksil grupları ile reaksiyona girerek, doğal fiberlerin içerisindeki yarı-selüloz, mum ve yağ gibi maddeleri yüzeyden arındırarak, yüzey pürüzlülüğünü artırır. Ayrıca fiber çapını düşürerek, selülozik yapıyı merserize ederek fiber-matris arasındaki bağlanma gücünü arttırmaktadır [18].

Tipik bir doğal fiberin yüzeyi mum, yağ gibi yabancı maddelerle kaplıdır. Alkalizasyon işlemi ile yüzey bu maddelerden arındırılır ve yüzey pürüzlülüğü artırılır. Ayrıca yüzeydeki yüzde selüloz miktarı da bu işlemle artırılmış olur [19].

Asetilasyon, genel olarak selüloz temelli fiberlerde, esterleme işlemi olarak da bilinmektedir. Fiberler asit katalizör içerisinde, asetil gruplarının selülozik yapıya dahil edilmesidir. Bu sayede fiberlerin hidrofobikliğini azaltılacak olup, boyutsal kararlılığında arttırılmaktadır. Bu yöntemle selülozik fiberler matris içerisinde daha iyi tutunmuş ve nem almaya karşı dirençleri arttırılmıştır [7,18].

Epoksi ile pirinç kabuğu yüzeyler arası yapışmanın kimyasal ön işlemler arttırılması ile ilgili çalışmalarda bulunmaktadır. Bisht ve Gope yaptığı çalışmada pirinç kabuğu tozuna ön işlemi %2, %4, %6, %8, ve %10 konsantrasyona sahip NaOH tatbik ederek gerçekleştirmiştir. NaOH konsantrasyonun %8'e kadar artan konsantrasyonlarda mekanik özellikleri iyileştirdiği bu değerden sonrasında mekanik özelliklerinin düştüğünü gözlemlemiştir. En yüksek mekanik özelliklere %8 alkali konsantrasyonunda

ön işlem ile ulaştığı ve ulaşılan çekme ve eğme mukavemetinin işlemsiz pirinç kabuğu epoksi biyokompozit malzemeye göre %36 ile %69 arttığını gözlemlemiştir [19]. Na ve OH iyonlarının pirinç kabuğunda pektin, lignin ve selüloz ile reaksiyona girip yüzeyi pürüzlendirerek tutunmayı arttırdığını tespit etmiştir. Bisht ve Gope gerçekleştirdiği diğer çalışmada epoksi ile alkali içeren kimyasal ön işlem uygulanmış pirinç kabuğu, işlemsiz pirinç kabuğu ve pirinç kabuğu külünü farklı oranlarda karıştırıp kırılma tokluğuna etkileri incelemiştir. Pirinç kabuğunun epoksiye oranı %20 olana kadar kırılma tokluğunun artış gösterdiğini gözlemlemiştir. Bu değerinde elde ettiği kırılma tokluğu değerinin katkısız epoksinin kırılma tokluğu değerinden %159 oranında daha yüksek olduğunu gözlemlemiştir. Bir önceki çalışmada kullandığı verilerden yola çıkarak NaOH konsantrasyonunun optimum değeri olarak %8 olduğu ön işlem ile kırılma tokluğunu %3.12 kadar arttırmıştır [20]. Lai vd. gerçekleştirdiği çalışmada epoksi ile farklı konsantrasyonlarda kimyasal ile ön işleme tutulmuş farklı oranlardaki pirinç kabuğu içeren karışımların mekanik ve ısıl özelliklerini değişimini gözlemlemiştir. NaOH ve 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane (GPS) konsantrasyon değerlerinin %2, %4, %6, ve %8 olduğu kimyasal karışımları pirinç kabuğuna tatbik edip farklı oranlarda epoksi ile karşılaştırdığı çalışmada optimum NaOH oranının %6 olduğunu, optimum 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane (GPS) oranında %10 olduğunu gözlemlemiştir. GPS ile ön işleme tutulmuş pirinç kabuğu oranının %70 olduğu durumda en optimum mekanik özelliklere ulaşıldığı, NaOH ile ön işleme tutulmuş pirinç kabuğu oranının %50 olduğu durumda en yüksek mekanik özelliklere ulaşıldığı raporlanmıştır [21].

Doğal lif takviyeli kompozit malzemeler ile ilgili yapılan çalışmaların bazılarında kimyasal yüzey iyileştirme işlemlerine etkisi de incelenmiştir. Pirinç kabuğu takviyeli kompozitlerde yüzey işlemlerinin arayüze ve mekanik özelliklerine etkisi yeterince irdelenmemiştir. Bu çalışmada, pirinç kabuğu tarımsal atıkların hangi kimyasal işlemlerle daha etkili bir şekilde polimer matrisli kompozitler içerisinde kullanılabileceği irdelenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), alkali yüzey işlemi olarak da NaOH ve potasyum hidroksit (KOH) ile ön-işlem uygulanarak yüzey iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca farklı oranlarda pirinç kabuğu içeren biyokompozit malzemelerin mekanik özelliklerinin incelenerek karışımdaki pirinç kabuğu oranına bağlı özelliklerin değişimi ele alınmıştır. Pirinç kabuğu ile epoksi arasında bağlanma mikroskop yardımı ile görüntülenmiştir.

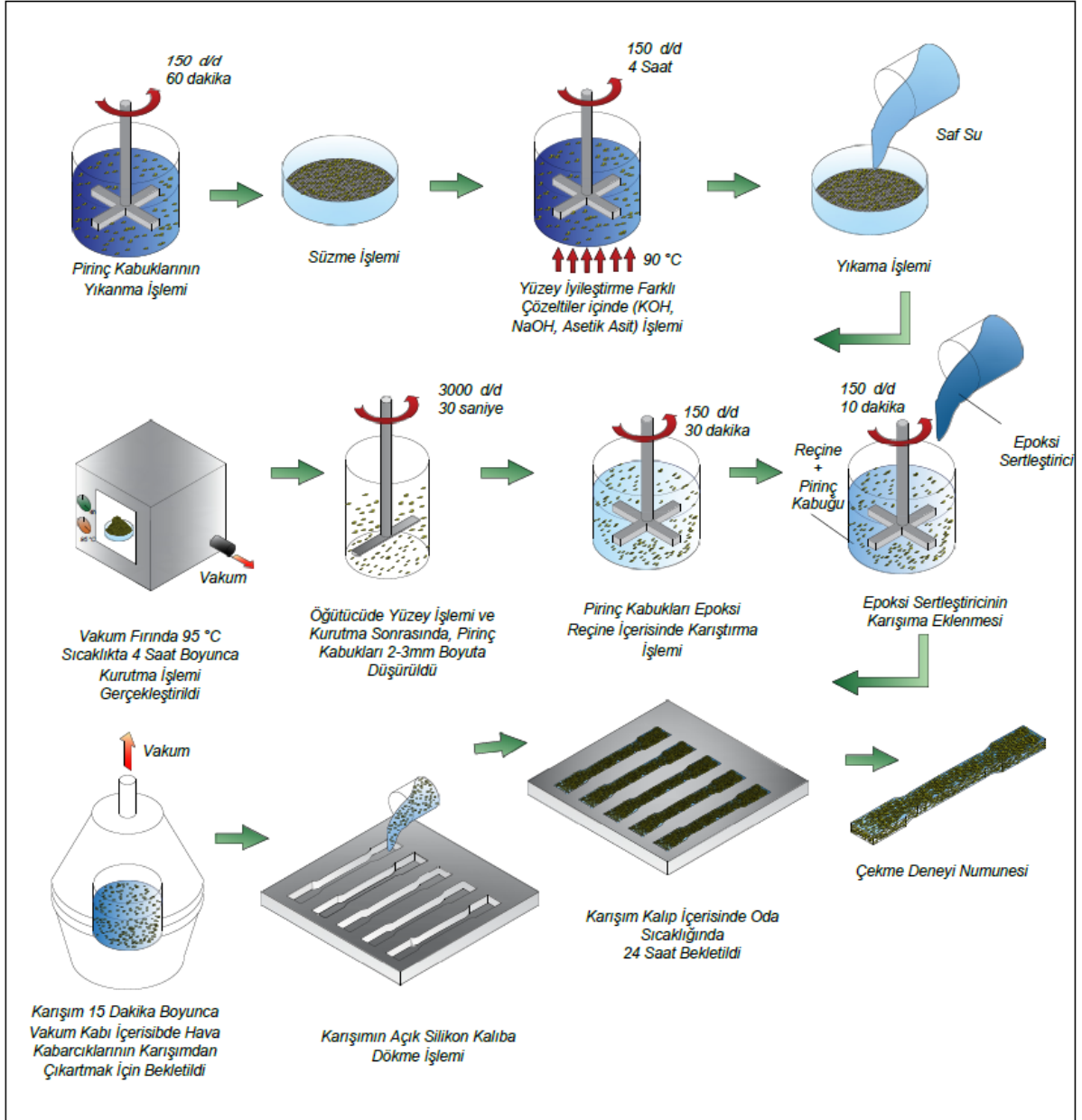
## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada, Hexion'un ürettiği MGS Laminasyon L160 epoksi reçine ve bu reçine ile uyumlu olan sertleştirici MGS H160 kullanılmıştır. Takviye elemanı olarak kullanılan pirinç kabukları Osmancık bölgesinde yer alan yerel pirinç fabrikalarından temin edilmiştir. %99,9 saflıktaki asetik asit Likitkimya'dan, %99,9 saflıktaki NaOH ve KOH Kimyalab'dan satın alınmıştır.

Şekil 1'de görüldüğü üzere çekme deneyi numunelerinin hazırlanması için pirinç kabuklarının bir çok aşamadan geçmesi gerekmektedir. Bu aşamaları sırası ile, yıkama, kurutma, kimyasal işlem, tekrar yıkama kurutma şeklindedir. Tüm pirinç kabuğu (PK) numuneler saf sıcak su ile yıkanıp, vakum fırında kurutularak üzerlerinde muhtemel bulunan toz, yağ vb. istenmeyen maddelerinden temizlenmesi gerekmektedir. İşlem görmemiş pirinç kabukları ise yıkama işleminden sonra süzülerek vakum fırında 95°C sıcaklıkta 4 saat boyunca kurutulmuş ardından öğütme işlemi uygulanmıştır.

Kimyasal işlem uygulanacak pirinç kabuklarına yıkama işleminden sonra %100, %50 ve %30 asetik asit, %1, %3 ve %5 NaOH ve KOH çözeltilerinde 90°C'de, mekanik karıştırıcıda 150 d/d hızında 4 saat boyunca karıştırılmış, daha sonra saf suda 3 kez yıkanıp süzülükten sonra vakum fırında 4 saat boyunca 95°C'de kurutulmuştur. Kurutulan numuneler boyutları 2-3 mm oluncaya kadar öğütme işleminden geçmiştir. Öğütme işleminin ardından ağırlık olarak %5, %10 ve %15 oranlarında epoksi reçine içerisine karıştırılarak 150 d/d hızında 30 dakika boyunca karıştırılmış ve ardından epoksi sertleştirici eklenerek 10 dakika daha karıştırılmıştır. Karıştırma esnasında içerisinde oluşan hava kabarcıklarının giderilmesi için karışım 15 dakika boyunca vakum altında tutulmuştur. Ardından American Society for Testing and Materials (ASTM) D638 numaralı çekme deneyi standardına uygun olarak hazırlanmış silikon kalıplar içerisine numuneler boşaltılmıştır. 24 saat boyunca sertleşmesi beklenen numuneler ardından kalıplardan çıkartılmıştır. Çekme deneyler AG-IS, Shimadzu Co., Japan, 10 kN yük hücresi bulunan çekme cihazında ve ASTM D638 standardına uygun bir şekilde gerçekleştirmiştir. Mikroskop çalışmaları ise mikroskop için hazırlanmış numuneler sırası ile 500-1000-1500-2000-2500 kum zımparalandıktan sonra

elmas tozu katkılı parlatıcı ile parlatılarak mikroskop çalışması için hazırlanmıştır. Meiji Techno ML8100 ışık mikroskobu kullanılarak görüntüler kaydedilmiştir.



Şekil 1. Pirinç kabuğu-epoksi çekme numunelerinin hazırlanmasındaki aşamaların sırası ile gösterimi.

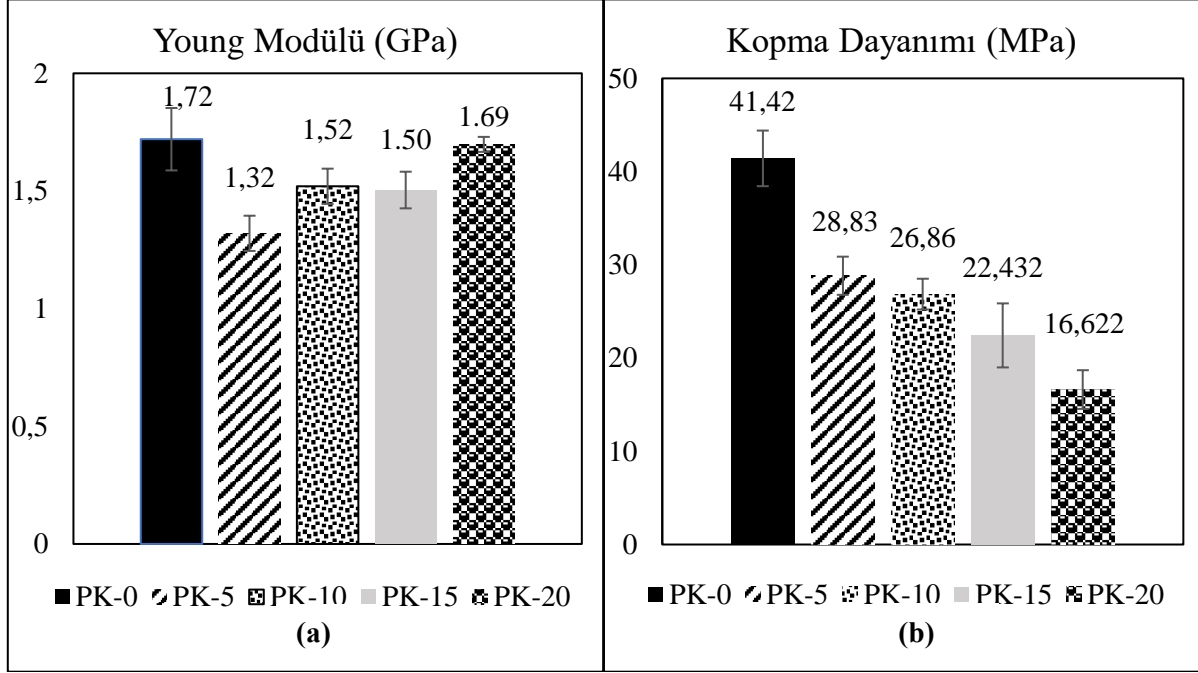
### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Pirinç kabuğunun ve kabuk miktarının reçinenin mekanik performansı üzerindeki etkisini araştırmak üzere farklı miktardaki pirinç kabuklu kompozitlerin çekme testi sonuçları saf reçine sonuçları ile karşılaştırılmış ve bu karşılaştırmanın sonuçları Şekil 2’de verilmiştir.

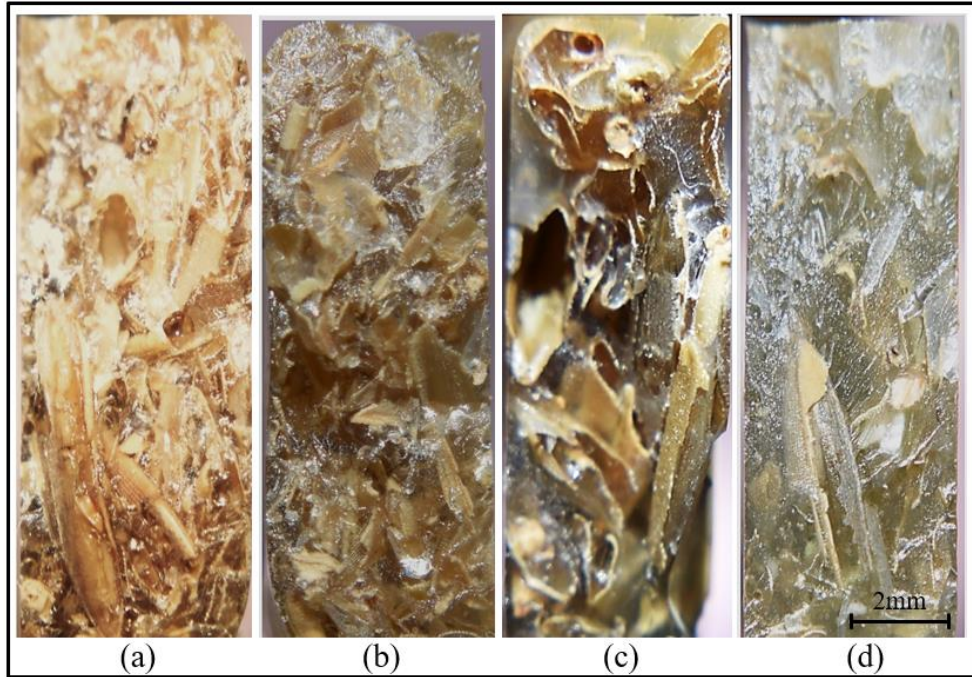
Şekil 2a’da görüldüğü üzere reçineye pirinç kabuğu katkısı Young modülünü düşürerek reçinenin daha esnek bir davranış sergilemesine sebep vermiştir. Pirinç kabuğu miktarı ağırlıkça %5 iken Young modülü %23’lük bir düşüş yaşamasına rağmen pirinç kabuğu miktarı arttıkça kompozitin Young modülü saf reçinenin Young modülüne yaklaşmıştır. Pirinç kabuğunun Young modülü pirinç kabuğunun cinsine bağlı olarak 0.4 – 2.6 GPa arasında değişmektedir [22]. Ağırlıkça %20 pirinç kabuğu katkılı kompozitin Young modülü ve katkısız Epoksi Young modülü arasında karışım kuralı kullanılıncaya pirinç kabuğunun Young modülü 1.5 GPa çıkmaktadır. Bu hesap yapılırken kompozit yapıda hiç boşluk olmadığı farz edilmiştir. Aynı şekilde karışım kuralı kullanılarak ve kompozitte boşluk olmadığı farz edilerek ağırlıkça



%5 pirinç katkıli kompozitin ve saf epoksinin Young modüllerini kullanıp pirinç kabuğunun Young modülünü hesaplamak istediğinde, pirinç kabuğunun Young modülü negatif çıkmaktadır. Bunun nedeni de Şekil 3'te görüldüğü üzere pirinç kabuğu/epoksi kompozitlerinde boşlukların bulunmasıdır. Boşluk miktarı bilinmeden pirinç kabuğunun Young modülü tam olarak hesaplanamaz ancak Şekil 2a'da verilen veriye göre kullanılan pirinç kabuğunun Young modülü en az 1.5 GPa olması gerekmektedir. Kompozit yapıda boşlukların olması yapının mekanik özelliklerinin kötüleşmesine neden olmaktadır. Bu mekanik kötüleşme oranı boşluk oranına bağlıdır [23].

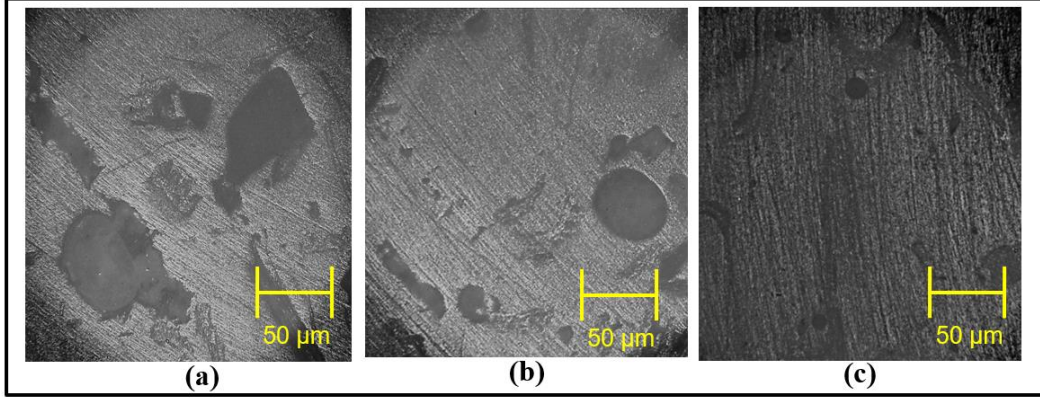


Şekil 2. Saf ve pirinç kabuğu katkıli reçinelerin (a) Young modülü ve (b) kopma dayanımı.



Şekil 3. Çekme deneyi sonrası kimyasal işleme maruz kalmamış numunelerin kırılma yüzeylerinin fotoğrafı (a) %20 PK takviyeli (b) %15 PK takviyeli (c) mekanik öğütülme işlemi yapılmamış %15 PK takviyeli (d) %5 PK takviyeli.

Şekil 2a'da gözlemlenen Young modülünün epoksiye pirinç kabuğu eklenince düşüp sonra pirinç kabuğu miktarı ile artması, yapıda epoksi pirinç kabuğu arayüzlerinde boşlukların bulunması ve pirinç kabuğu miktarı arttıkça boşluk miktarının azalması ile açıklanabilir. Şekil 4'te görüldüğü üzere yüksek pirinç kabuğu olan kompozitlerdeki boşluk miktarı daha azdır. Pirinç kabuğu miktarı arttıkça kompozitin içindeki pirinç kabukları daha fazla sıkışıp, pirinç kabuğunun kavisli geometrisinden oluşan boşlukların azalmasına sebep olmuştur. Bu sebeplerden dolayı kompozitin Young modülü pirinç kabuğu katkısı ile önce düşmüş sonra yükselmiştir.



Şekil 4. İşlem görmemiş pirinç kabuğu ile üretilmiş PK-epoksi numunelerin boşluk yapısı (a) %15 PK-epoksi (b) %10 PK-epoksi (c) %5 PK-epoksi

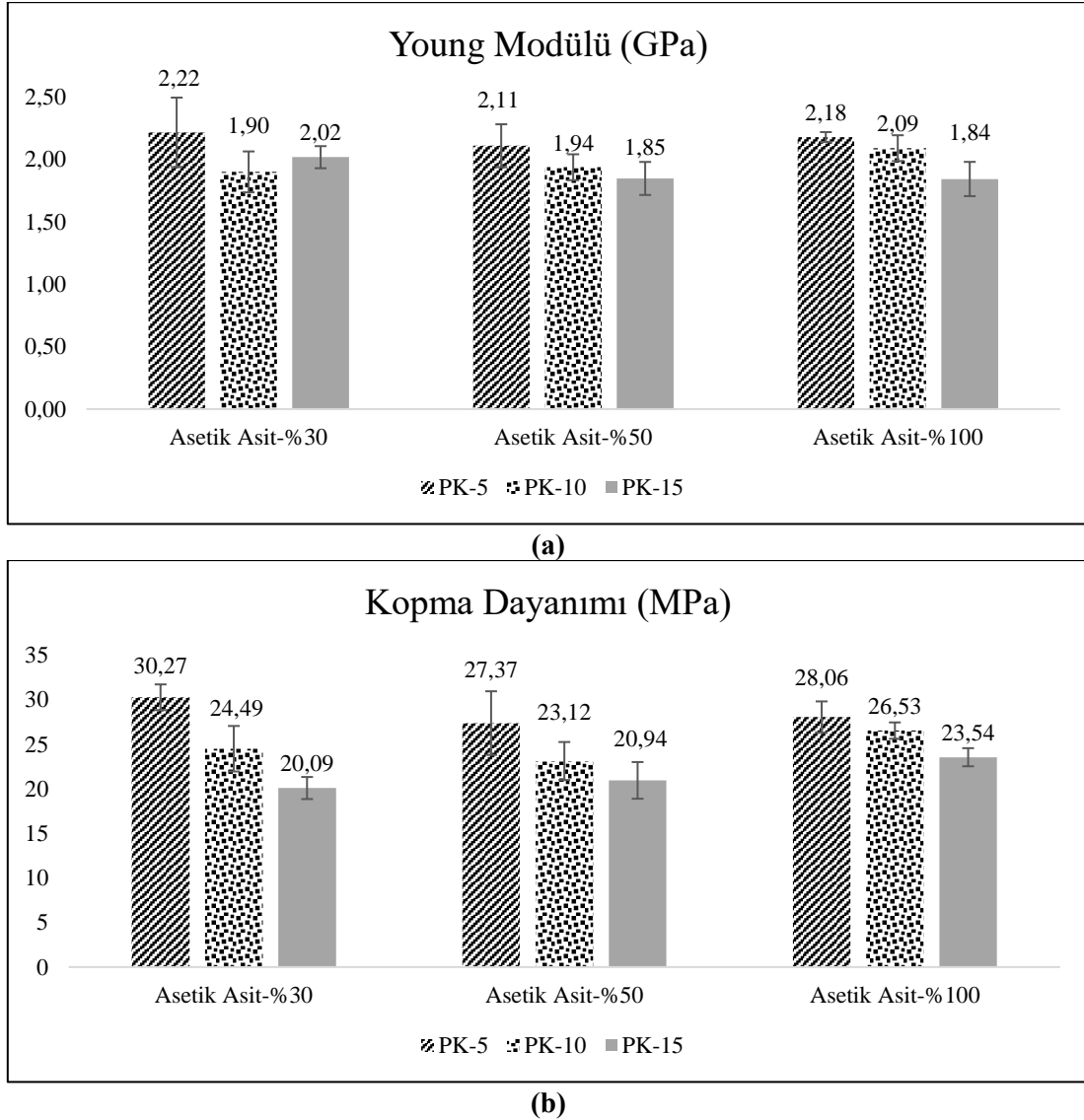
Pirinç katkı miktarının kopma dayanımına etkisini gösteren Şekil 2b'den anlaşılacağı gibi pirinç kabuğu miktarı arttıkça kompozitin kopma dayanımı düşmektedir. Pirinç kabuğu yapısal bir katkı maddesi olarak kullanılmadığından dolayı kopma dayanımındaki bu düşüş beklenmektedir. Pirinç kabuğunda fiziksel olarak görülebilen gevreklik ve kolay toz haline getirilebilme özelliği bu sonuçlar ile nicel olarak görülmüştür. Kopma dayanımındaki düşüş lineer bir eğilim izlemektedir ve belirleme katsayısı  $R^2 = 0,92$  dir. Karışım kuralına göre de lineer bir eğilim izlenmesi beklenmektedir. Belirleme katsayısının 1'den uzak olmasının nedeni yapıdaki boşlukların mekanik özellikleri düşürmesi ve kopma dayanımı eğiliminin doğrusallıktan sapmasıdır [23]. Pirinç kabuğu katkısının mekanik özelliklerde yaptığı bu düşüşe önileşim ile yüzey iyileştirmesi yaparak engellemeye çalışılmıştır. Bu sebeple pirinç kabukları kompozit üretimi öncesi farklı solüsyonlar ile önileşime tabi tutulmuştur.

Şekil 5'te %30, %50, ve %100\* konsantrasyonda asetik asit ile önileşim görmüş farklı oranlardaki pirinç kabukları ile üretilmiş kompozitlerin çekme testi sonucu ortaya çıkan mekanik özellikleri verilmiştir.

Şekil 5a'da asetik asit ile önileşim görmüş pirinç kabukları ile üretilmiş kompozitin Young modülü grafikleri verilmiştir. Asetik asit ile pirinç kabuklarının önileşime tabiki Young modülünü hem saf epoksiye göre hem de işlem görmemiş pirinç kabuklu kompozite göre artırmıştır. Saf epoksiye göre %7 ila %29 artış gözlemlenmiştir. Yüzdeleri pirinç kabuğu oranına göre işlem görmüş ve görmemiş kompozitler karşılaştırılınca, %5, %10, ve %15 oranında pirinç kabuğu içeren kompozitlerde Young modülü sırasıyla %60-68, %25-38, ve %23-34 artış göstermiştir. Bu artışın sebebi asetik asit işleminin pirinç kabukları yüzeyine etkisi ile epoksi pirinç kabuğu arayüzünün iyileştirmesini sağlamasıdır. Asetik asit işlemi [22] pirinç kabuğu yüzeyindeki safsızlıkları giderebilir, yüzey pürüzlülüğünü artırabilir, yüzeye fonksiyonel gruplar katabilir, ve selüloz bileşenin kristalliğini artırabilir [24, 25]. Bu da kompozit malzemelerde takiyeye elemanı ve matris arasındaki yapışmayı geliştirebilir. **Hata! Başvuru k aynağı bulunamadı.**a-c'de görüldüğü üzere asetik asit işlemi epoksi pirinç kabuğu arayüzeyini geliştirmiştir. Pirinç kabuğundaki değişimler ve arayüz iyileştirmesine bağlı boşluk azalımı Young modülündeki artışın nedeni olabilir. Asetik asitin konsantrasyonu ile Young modülündeki artış arasında belirli bir korelasyon gözlemlenmemiştir.

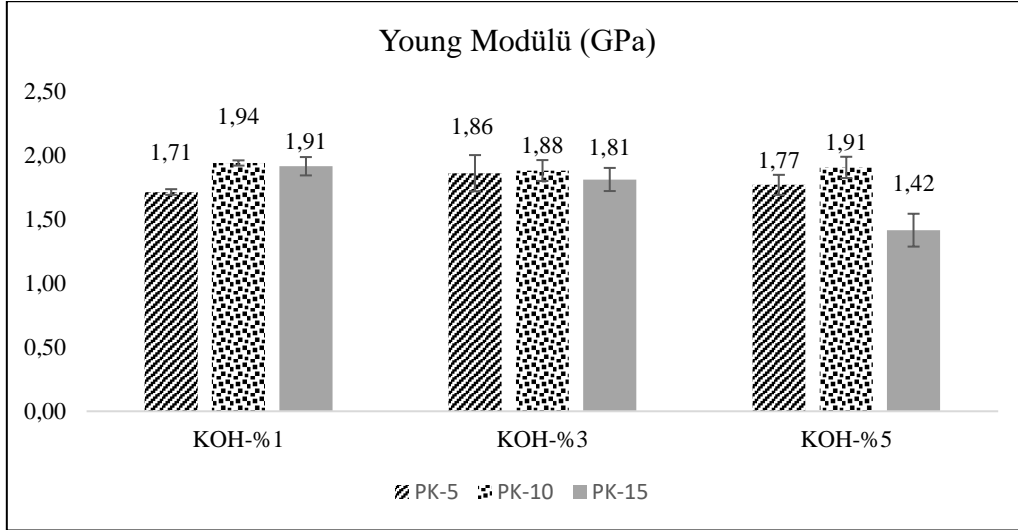
Şekil 5b'de üretilen kompozitlerin asetik asit ile önileşim sonucu kopma dayanımındaki değişiklikler gösterilmiştir. Önileşim sırasında kullanılan asetik asit konsantrasyonunun, kopma dayanımına büyük bir etkisi olmadığı gözükmemektedir. Onun dışında saf epoksi numunelerde gözlemlendiği üzere kopma dayanımı katkı oranı arttıkça azalmıştır. Daha önce de belirtildiği üzere pirinç kabuğunun kopma

dayanımı epoksiden saha düşük olduğundan dolayı pirinç kabuğu katkı miktarı arttıkça kompozitin kopma dayanımı düşmektedir. Asetik asidin kopma dayanımı üzerine etkisi incelenecek olursa, aynı oranda pirinç kabuğu katılmış önişlem görmüş kompozitlerin kopma dayanımları ile ön işlemsiz kompozitlerin kopma dayanımı deneysel dağılım da hesaba katılınca fark gözetmemektedir.

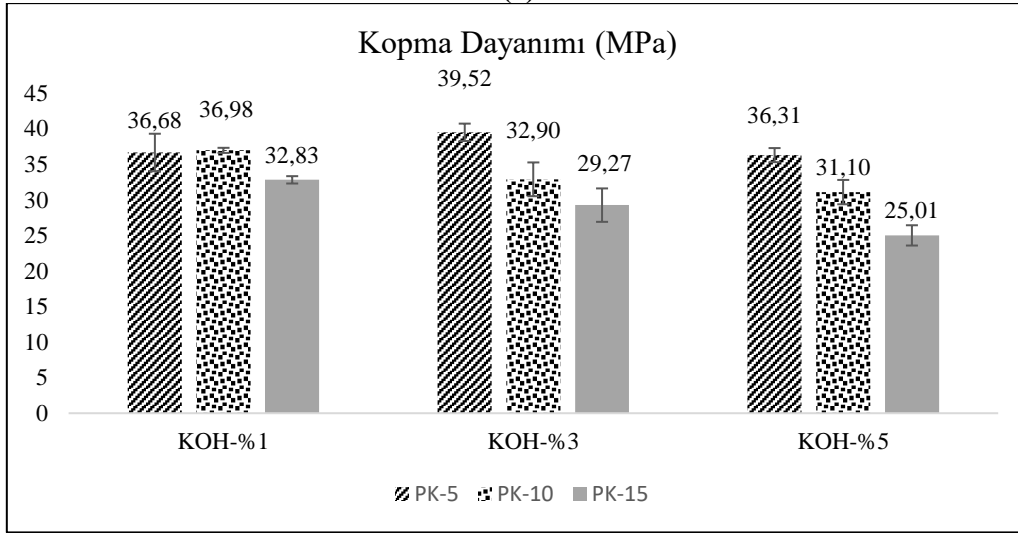


**Şekil 5.** Asetik Asit ile yıkanmış pirinç kabuğu katkıli reçinelerin **(a)** Young modülü **(b)** kopma dayanımı.

Şekil 6'da farklı oranlarda KOH ile önişlem görmüş pirinç kabuğu katkıli epoksi kompozitlerin Young modülü ve kopma dayanımı sonuçları verilmiştir. Şekil 6a'da %1-3 arasında KOH ile önişlem görmüş ağırlıkça %5, %10 ve %15 oranlarda pirinç kabuğu kullanılmış kompozitlerin Young modülleri gösterilmiştir. Genel olarak önişlem görmemiş kompozitlerin Young modülleri ile karşılaştırıldığında KOH ile önişlem görmüş pirinç kabuğu kompozitler daha yüksek rijitlik göstermektedir (%5 KOH ile işlem görmüş %15 pirinç kabuğu içeren kompozitler hariç). Young modülündeki bu artış alkali önişleminin yüzey alanını artmasından ve yüzey değişkelerindedir [26, 27]. Young modülündeki spesifik değişiklikler alkali konsantrasyonu, işlem süresi ve pirinç kabuğunun spesifik özellikleri gibi çeşitli faktörlere bağlıdır [28]. Alkali önişleminin yüzey gözenekliliği artırması kompozitlerde boşluklu veya yüksek reçine barındıran alanlar oluşturduğundan Young modülündeki artış pirinç kabuğu artışı ile doğru bir orantı göstermediği düşünülmektedir. Ayrıca pirinç kabukları üzerinde yapılan alkali işleminin etkilerinin farklılık göstermesinden dolayı farklı KOH oranlarının Young modülü üzerine etkisi gözlemlenmemiştir.



(a)



(b)

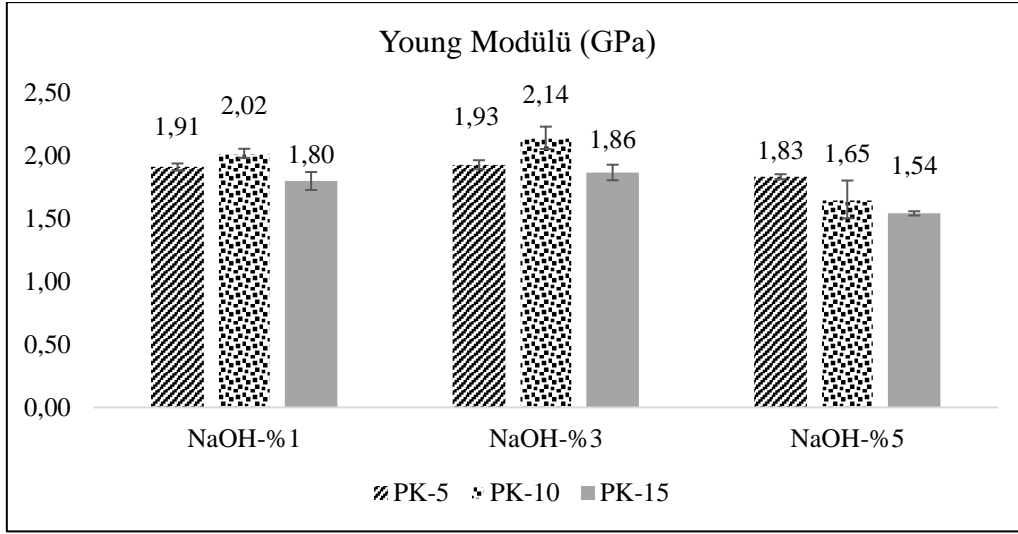
**Şekil 6.** KOH ile yıkanmış pirinç kabuğu katkılı reçinelerin (a) Young modülü (b) kopma dayanımı.

KOH önişlemi gibi NaOH önişlemi de yüzeyi aşındırarak yüzey alanı artırır ve yüzey kimyasını değiştirir [29]. Bu sebeple de mekanik özelliklerde önişlem görmemiş pirinç kabuklu kompozitlere göre artış beklenmektedir. Şekil 7a'da verilen NaOH ile önişlem görmüş pirinç kabuğu katkılı epoksi kompozitlerin Young modülü ve kopma dayanımı sonuçları da bu tezi desteklemektedir. Şekil 7a'da verilen %1, %3, ve %5 konsantrasyonda NaOH ile önişlem görmüş pirinç kabuğu katkılı kompozitler Young modülü hem önişlem görmemiş hem de KOH ile önişlem görmüş kompozitlerden daha yüksek çıkmıştır (%5 NaOH ile işlem görmüş %10 pirinç kabuğu içeren kompozitler hariç). NaOH önişlemi en yüksek Young modüllerini %3 konsantrasyonda vermiştir. Fazla NaOH kullanımı kazanılan rijitliğin kaybolmasına neden olmuştur. Bunun nedeninin yüksek konsantrasyonlu alkali metal hidroksitlerin pirinç kabuklarından fazla miktarda lignin ve silikayı gidererek çapını azaltması [28] ve sonuç olarak esnekliği artırıp aynı zamanda gözenekli yapı oluşturarak rijitliğin düşmesi olduğu düşünülmektedir [27].

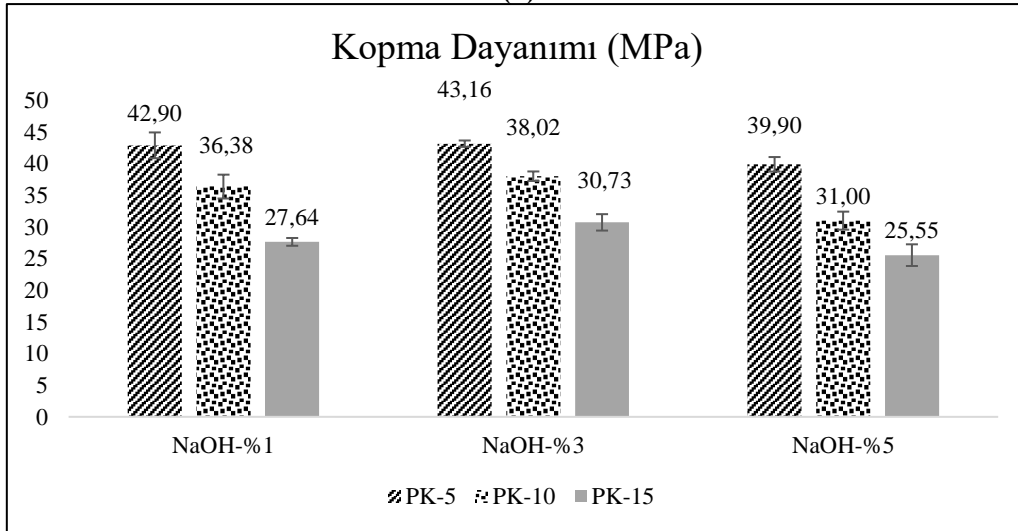
NaOH önişleminin kopma dayanımına etkisi Şekil 7b'de gösterilmiştir. Young modülünde olduğu gibi en iyi kopma dayanımını %3 konsantrasyondaki NaOH ile önişlem görmüş pirinç kabukları ile üretilen kompozitler vermiştir. NaOH ile önişlem görmüş kompozitler ve aynı miktarda pirinç kabuğu içeren kompozitler karşılaştırıldığında NaOH önişleminin kopma dayanımını en çok artıran işlem olduğu gözükmektedir. NaOH ile önişlem görmüş ağırlıkça %5 pirinç kabuklu kompozitlerin kopma dayanımını saf epoksinin kopma dayanımı bir standart sapma dahilinde çıkmıştır. NaOH önişleminin



pirinç kabuğu yüzeylerinin iyileştirmesi ve yüzey kimyasını değiştirmesinin sonucu olarak pirinç kabuğunun çekme dayanımının arttığı ve bu sebeple kompozitin kopma dayanımını yükselttiği düşünülmektedir. Ancak NaOH önışlemine tabi tutulmuş pirinç kabuğu kompozitlerinde diğer üretilen kompozitlerde olduğu gibi kopma dayanımı pirinç kabuğu miktarı ile azalmıştır. NaOH önışleminin pirinç kabuğunun çekme dayanımını artırarak ağırlıkça %5 pirinç kabuklu kompozitlerde saf epoksi düzeyine getirdiğinden dolayı ağırlıkça %10 ve %15 pirinç kabuğu içeren kompozitlerin de kopma dayanımının saf epoksininkine yakın olması gerekirdi. Bunun sebebi NaOH kullanımının pirinç kabuğunda Şekil 8g-i'de görüldüğü üzere pürüzlü yapı oluşturmasından dolayı [25] düşen mukavemetinin yüksek pirinç kabuğu oranlarında NaOH işleminde gelen yüzey iyileştirmesinin üstüne geçmesi olabilir. Yüksek pirinç kabuğu oranlarında pirinç kabuklarının tam dağılım sağlanamaması, yüzey oranının hacim oranıyla aynı doğrultuda artmamasına sebep olduğundan kopma dayanımındaki bu gerilemenin görüldüğü düşünülmektedir.

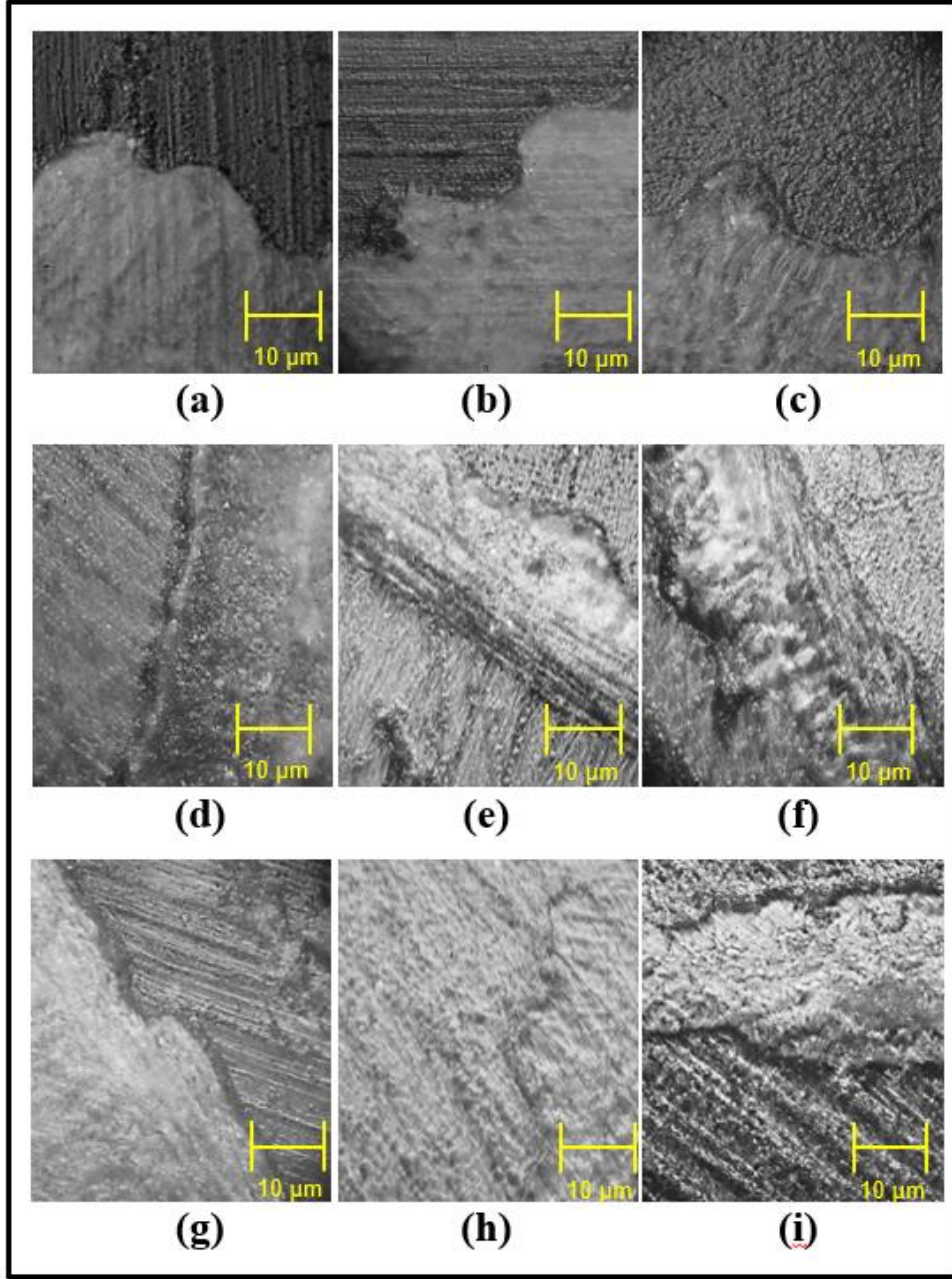


(a)



(b)

**Şekil 7.** NaOH ile yıkanmış pirinç kabuğu katkıli reçinelerin (a) Young modülü (b) kopma dayanımı.



**Şekil 8.** Kimyasal işlemlere göre PK ile matris arasındaki ara yüzey yapısı, asetik asit (a) %30, (b) %50, (c) %100, KOH (d) %1, (e) %3, (f) %5, NaOH (g) %1, (h) %3, (i) %5.

#### 4. SONUÇ

Pirinç kabuğu miktar olarak çokça bulunan bir tarımsal atık olup, bu çalışmada polimer malzemeler içerisinde takviye elemanı olarak performansının nasıl geliştirileceği üzerine çalışmalar yapılmıştır. Asit ve alkali olmak üzere farklı kimyasal yüzey işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu kimyasal işlemler göz önüne alındığı zaman işlem görmemiş PK-epoksi kompozitlerle kıyaslandığında, kimyasal işlemlerin mekanik özellikleri arttırdığı gözlemlenmiştir. Mikroskop görüntüleri göz önüne alındığı zaman bu iyileşmenin, yüz iyileşmesinden dolayı pirinç kabukları ile reçine arasındaki ara yüzün güçlenmesinden dolayı olduğu görülmektedir. Alkali yüz işlemlerinin, mekanik özellikler dikkate alındığında daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. NaOH ile yapılan yüz işlemlerinin pirinç kabuğu için KOH ile kıyaslandığında bir miktar daha iyi sonuç verdiği sonucuna varılmıştır.

Polypropilen gibi daha düşük Young modülü ve çekme dayanımı olan polimerlerde kullanılması daha uygun. Bu özelliklerdeki polimerlerde mekanik özelliklerde artırma gösterme potansiyeli yüksek. Ayrıca

pirinç kabuğu yapısal iyileştirme adına kullanılsa bile Avrupa Birliği'nin 2050 iklim nötrlüğü hedefi kapsamında yapılarda karbon depolama konusunda dolgu malzemesi olarak kullanılarak atık olmak yerine iklimi korumak adına kullanılabilir.

## TEŞEKKÜRLER

Bu çalışma Hitit Üniversitesi tarafından MUH19001.19.010 numaralı bilimsel araştırma proje kapsamında desteklenmiştir.

## REFERANSLAR

- [1] A. Gomez-Campos, C. Vialle, A. Rouilly, L. Hamelin, A. Rogeon, D. Hardy, and C. Sablayrolles "Natural Fibre Polymer Composites - A game changer for the aviation sector?," *J. Clean. Prod.*, vol. 286, p. 124986, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124986.
- [2] R. V. Patel, A. Yadav, and J. Winczek, "Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Natural Fiber-Reinforced Epoxy Composites for Construction and Automotive Applications," *Appl. Sci.*, vol. 13, no. 8, 2023, doi: 10.3390/app13085126.
- [3] S. Vemuganti, R. Chennareddy, A. Riad, and M. M. Reda Taha, "Pultruded gfrp reinforcing bars using nanomodified vinyl ester," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 24, pp. 1–21, 2020, doi: 10.3390/ma13245710.
- [4] F. L. Jin, X. Li, and S. J. Park, "Synthesis and application of epoxy resins: A review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, pp. 1–11, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.03.026.
- [5] A. Belaadi, A. Bezazi, M. Bouchak, F. Scarpa, and C. Zhu, "Thermochemical and statistical mechanical properties of natural sisal fibres," *Compos. Part B Eng.*, vol. 67, pp. 481–489, 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2014.07.029.
- [6] S. D. A. Shubbar, "Experimental Investigation of Rice Husk Particles as Filler in Hybrid Composites," *Eng. Sci.*, no. 26, p. 2018, 2018.
- [7] G. Frisoni, M. Baiardo, M. Scandola, D. Lednická, M. C. Cnockaert, J. Mergaert, and J. Swings, "Natural cellulose fibers: Heterogeneous acetylation kinetics and biodegradation behavior," *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 2, pp. 476–482, 2001, doi: 10.1021/bm0056409.
- [8] N. Petchwattana, S. Covavisaruch, and S. Chanakul, "Mechanical properties, thermal degradation and natural weathering of high density polyethylene/rice hull composites compatibilized with maleic anhydride grafted polyethylene," *J. Polym. Res.*, vol. 19, no. 7, 2012, doi: 10.1007/s10965-012-9921-6.
- [9] H. S. Yang, H. J. Kim, H. J. Park, B. J. Lee, and T. S. Hwang, "Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites," *Compos. Struct.*, vol. 77, no. 1, pp. 45–55, 2007, doi: 10.1016/j.compstruct.2005.06.005.
- [10] M. H. Nguyen, B. S. Kim, J. R. Ha, and J. Il Song, "Effect of plasma and NaOH treatment for rice husk/PP composites," *Adv. Compos. Mater.*, vol. 20, no. 5, pp. 435–442, 2011, doi: 10.1163/092430411X570112.
- [11] I. Ahmad, C. E. Lane, D. H. Mohd, and I. Abdullah, "Electron-beam-irradiated rice husk powder as reinforcing filler in natural rubber/high-density polyethylene (NR/HDPE) composites," *Compos. Part B Eng.*, vol. 43, no. 8, pp. 3069–3075, 2012, doi: 10.1016/j.compositesb.2012.04.071.
- [12] H. D. Rozman, M. H. Lee, R. N. Kumar, A. Abusamah, and Z. A. Mohd Ishak, "Effect of chemical modification of rice husk with glycidyl methacrylate on the mechanical and physical properties of rice husk-polystyrene composites," *J. Wood Chem. Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 93–109, 2000, doi: 10.1080/02773810009349626.
- [13] R. Santiagoo, H. Ismail, and K. Hussin, "Effects of Acetic Anhydride on the Properties of Polypropylene(PP)/Recycled Acrylonitrile Butadiene(NBRr)/Rice Husk Powder(RHP)

- Composites,” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 51, no. 15, pp. 1505–1512, 2012, doi: 10.1080/03602559.2012.698685.
- [14] H. Gu, “Tensile behaviours of the coir fibre and related composites after NaOH treatment,” *Mater. Des.*, vol. 30, no. 9, pp. 3931–3934, 2009, doi: 10.1016/j.matdes.2009.01.035.
- [15] J. Rout, M. Misra, S. S. Tripathy, S. K. Nayak, and A. K. Mohanty, “The influence of fibre treatment of the performance of coir-polyester composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 61, no. 9, pp. 1303–1310, 2001, doi: 10.1016/S0266-3538(01)00021-5.
- [16] M. M. Rahman and M. A. Khan, “Surface treatment of coir (*Cocos nucifera*) fibers and its influence on the fibers’ physico-mechanical properties,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 11–12, pp. 2369–2376, 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2007.01.009.
- [17] S. Sair, A. Oushabi, A. Kammouni, O. Tanane, Y. Abboud, and A. El Bouari, “Mechanical and thermal conductivity properties of hemp fiber reinforced polyurethane composites,” *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 8, no. October 2017, pp. 203–212, 2018, doi: 10.1016/j.cscm.2018.02.001.
- [18] J. Madera-santana and M. O. W. Richardson, “Effects of natural fiber surface treatments on ethylene vinyl acetate composites,” *Plast. Res. Online*, no. July, pp. 1–3, 2012.
- [19] N. Bisht and P. C. Gope, “Effect of Alkali Treatment on Mechanical Properties of Rice Husk Flour Reinforced Epoxy Bio-Composite,” *Mater. Today Proc.*, vol. 5, no. 11, pp. 24330–24338, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.10.228.
- [20] N. Bisht and P. Chandra Gope, “Effect of rice husk (treated/untreated) and rice husk ash on fracture toughness of epoxy bio-composite,” *J. Mech. Behav. Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 177–185, 2021, doi: 10.1515/jmbm-2020-0018.
- [21] L. S. H. J. and Y. Y., “Properties of Rice Husk/Epoxy Composites Under Different Interfacial Treatments,” *Polym. Compos.*, no. 38, pp. 1992–2000, 2017, doi: 10.1002/pc.
- [22] Z. Chen, Y. Xu, and S. Shivkumar, “Microstructure and tensile properties of various varieties of rice husk,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 98, no. 3, pp. 1061–1070, 2018, doi: 10.1002/jsfa.8556.
- [23] K. a Olivero, H. J. Barraza, E. a O. Rear, and M. C. Altan, “Effect of Injection Rate and Post-Fill Cure,” *J. Compos. Mater.*, vol. 36, no. 16, pp. 2010–2028, 2011, doi: 10.1106/002199802026244.
- [24] S. Kalia, B. S. Kaith, and I. Kaur, “Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 7, pp. 1253–1272, Jul. 2009, doi: 10.1002/pen.21328.
- [25] S. S. Bhambure, A. S. Rao, and T. Senthilkumar, “Characterization of Control and Chemically Modified Kenaf Fiber,” *J. Nat. Fibers*, vol. 19, no. 15, pp. 10320–10330, Nov. 2022, doi: 10.1080/15440478.2021.1993500.
- [26] C. Mongioví *et al.*, “Use of Chênevotte, a Valuable Co-Product of Industrial Hemp Fiber, as Adsorbent for Pollutant Removal. Part I: Chemical, Microscopic, Spectroscopic and Thermogravimetric Characterization of Raw and Modified Samples,” *Molecules*, vol. 26, no. 15, p. 4574, Jul. 2021, doi: 10.3390/molecules26154574.
- [27] T. P. T. Tran, J.-C. Bénézet, and A. Bergeret, “Rice and Einkorn wheat husks reinforced poly(lactic acid) (PLA) biocomposites: Effects of alkaline and silane surface treatments of husks,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 58, pp. 111–124, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.indcrop.2014.04.012.
- [28] W. Frącz, G. Janowski, and Ł. Bąk, “Influence of the Alkali Treatment of Flax and Hemp Fibers on the Properties of PHBV Based Biocomposites,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 12, p. 1965, Jun. 2021, doi: 10.3390/polym13121965.