İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA İLE ÇAPRAZ BAĞLANAN EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN POLİDİMETİL SİLOKSAN İLE İYİLEŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Y. Kimyager Ali Rıza ERDEM

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

ARALIK 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKRODALGA İLE ÇAPRAZ BAĞLANAN EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN POLİDİMETİL SİLOKSAN İLE İYİLEŞTİRİLMESİ

DOKTORA TEZİ

Y. Kimyager Ali Rıza ERDEM
(509962006)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Eylül 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Aralık 2007

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Nurseli UYANIK**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Candan ERBİL**
	Doç.Dr. Nilgün KIZILCAN
	Prof.Dr. Ayten KUNTMAN (İ.Ü.)
	Doç.Dr. Tuncer YALÇINYUVA (İ.Ü.)

ARALIK 2007

ÖNSÖZ

Çalışmalarımda bana yol gösteren, destekleyen ve hiçbir aşamada yalnız bırakmayan, engin tecrübelerinden faydalanmamı sağlayan değerli hocam sayın Prof. Dr. Nurseli Uyanık'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmaları ile bana ışık tutan Prof. Dr. Utracki'ye, deneysel çalışmalarımda laboratuarlarında sahip oldukları olanakları paylaşmama izin veren Prof. Dr. Candan Erbil'e, deneysel çalışmalar ve tez yazımı sırasındaki samimi gayret ve yardımlarından dolayı Yalçın Yıldız, Fevzi Çakmak Cebeci, Murat Karadayı, Sibel Kılıç ve ayrıca moral desteklerinden dolayı diğer tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Shimadzu AGS-J Model mekanik test cihazındaki ölçümlerde gösterdiği değerli yardımlarından dolayı Star Teknik Ltd. Şti. ve özellikle Bayram Küçükselçuk Bey'e teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman sevgi ve desteğini yanımda hissettiğim, benden daha fazla yorulan eşim Firuzan ile hasretle beni bekleyen çocuklarım Senih ve Selin'e sonsuz sabır ve hoşgörülerinden dolayı teşekkür ederim.

Eylül 2007 Ali Rıza ERDEM

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
SEMBOL LİSTESİ **ix**
ÖZET **x**
SUMMARY **xv**

1. GİRİŞ **1**

2. TEORİK KISIM **5**
2.1. Kil Minerallerinin Tanımı 5
2.1.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması 5
2.1.2. Kil minerallerinin karakteristik özellikleri 6
2.1.2.1. Yüzey 7
2.1.2.2. Yük 7
2.1.2.3. Katyon değiştirme kapasitesi 7
2.1.2.4. Kil minerallerinin şişmesi 8
2.1.2.5. Montmorillonit 9
2.2. Epoksi Reçinelerin Genel Özellikleri 11
2.2.1. Epoksi reçinelerin sentezi ve üretimi 12
2.2.2. Epoksi reçinelerin sertleşmesi 13
2.2.2.1. Asit anhidrit (Ftalik anhidrit) ile reaksiyon 13
2.2.2.2. Metilol ve metilol eter grupları ile reaksiyon 14
2.2.2.3. Primer ve sekonder aminler ile reaksiyon 14
2.2.3. Epoksi reçine sertleştirme sistemleri 16
2.2.3.1. Oda sıcaklığında sertleşme 16
2.2.3.2. Isı ile sertleşme 17
2.2.3.3. UV ışıması 17
2.2.3.4. Gama ışını 17
2.2.3.5. Elektron tanecik ışıması 17
2.2.3.6. Elektro manyetik ışıma (mikro dalga yayınımı) 17
2.3. Silikonların Genel Özellikleri 18
2.4. Nanokompozitler 19
2.4.1. Polimer nanokompozitler 20
2.4.2. Nanokompozitlerle ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar 23
2.4.2.1.Termoplastik nanokompozitler 23
2.4.2.2.Termoset nanokompozitler 30
2.4.2.2.1. Siloksanlı nanokompozitler 40
2.5. Polimerlerin Mekanik Özellikleri 42

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **45**
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 45
3.1.1. Epoksi monomeri 45
3.1.2. Epoksi sertleştiricisi 45
3.1.3. Poli dimetil siloksan prepolimeri (PDMS V-Si 21) 46
3.1.4. Sodyum montmorillonit 46
3.1.5. Dodesilamin 46
3.1.6. Hekzadesilamin 46
3.1.7. Oktadesilamin 47
3.2. Kullanılan Aletler 47
3.2.1. Mikrodalga fırın 47
3.2.2. Teflon kalıp 47
3.2.3. X-Işınları kırınımı (XRD) 47
3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 47
3.2.5. Üniversal çekme cihazı 47
3.2.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre 48
3.2.7. Sertlik ölçme cihazı 48
3.3. Deneysel Yöntem 48
3.3.1. Organokilin sentezi 48
3.3.2. Nanokompozit sentezi 49

4. DENEYSEL SONUÇLAR **50**
4.1. Epoksi Nanokompozitlerin Sentezi 51
4.2. Epoksi Nanokompozitlerin Karakterizasyonu 51
4.2.1. XRD ile karakterizasyon 51
4.2.2. Örneklerin mekanik karakterizasyonu 52
4.2.3. Örneklerin termal karakterizasyonu 52
4.2.4. SEM ile karakterizasyon 53
4.3. Dodesilaminli Organokil İçeren Örneklerin Deneysel Sonuçları 53
4.3.1. Dodesilaminli organokil içeren örneklerin XRD sonuçları 53
4.3.2. Dodesilaminli organokil içeren örneklerin mekanik karaterizasyonu 53
4.3.3. Dodesilaminli organokil içeren örneklerin termal karakterizasyonu 55
4.3.4. Dodesilaminli organokil içeren örneklerin SEM ile karakterizasyonu 56
4.4. Hekzadesilaminli Organokil İçeren Örneklerin Deneysel Sonuçları 56
4.4.1. Hekzadesilaminli organokil içeren örneklerin XRD sonuçları 56
4.4.2. Hekzadesilaminli organokil içeren örneklerin mekanik karakterizasyonu 57
4.5. Oktadesilaminli Organokil İçeren Örneklerin Deneysel Sonuçları 58
4.5.1. Oktadesilaminli organokil içeren örneklerin XRD sonuçları 58
4.5.2. Oktadesilaminli organokil içeren örneklerin mekanik karaterizasyonu 58

5. DENEYSEL SONUÇLARININ TARTIŞILMASI **60**

6. SONUÇLARIN YORUMLANMASI **63**

KAYNAKLAR **64**

EKLER **73**

ÖZGEÇMİŞ **114**

KISALTMALAR

XRD	: X ışınları Kırınımı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Tg	: Camsı Geçiş Sıcaklığı
PNK	: Polimer Nanokompozit
TEM	: Geçirgenlik Elektron Mikroskobu
MTS	: Mika Tipi Silikat
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrometresi
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
PDT	: Polimerin Kilde Dağılma Sıcaklığı
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
MMT	: Montmorillonit
HS	: Çenelerin Birbirinden Ayrılma Hızı
CS	: Kaydedici Hızı
EN	: Erime Noktası
PDMS	: Polidimetil Siloksan

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo A.1.	Referans olarak hazırlanan örneklerin içerikleri (organokilsiz) …..	73
Tablo A.2.	Dodesilaminli organokil içeren örneklerin içerikleri ……..	74
Tablo A.3.	Dodesilaminli organokil ve bu killerle hazırlanan örneklerin XRD sonuçları ……..	75
Tablo A.4.	Dodesilaminli organokil ile hazırlanan örneklerin mekanik test ölçüm sonuçları ..…….	76
Tablo A.5.	Bazı örneklerin shore D sertlik ölçüm sonuçları …….	77
Tablo A.6.	Heksadesilaminli organokil içeren örneklerin içerikleri …...……..	78
Tablo A.7.	Heksadesilaminli organokil ve bu killerle hazırlanan örneklerin XRD sonuçları ..……..	79
Tablo A.8.	Heksadesilaminli organokil ile hazırlanan örneklerin mekanik test ölçüm sonuçları ……..……..…….……..	80
Tablo A.9.	Oktadesilaminli organokil içeren örneklerin içerikleri ……..……..	81
Tablo A.10.	Oktadesilaminli organokil ve bu killerle hazırlanan örneklerin XRD sonuçları …….	82
Tablo A.11.	Oktadesilaminli organokil ile hazırlanan örneklerin mekanik test ölçüm sonuçları ……..……..…….……..	83

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil B.1 : Nanofil 757 nin XRD grafiği 84
Şekil B.2 : Dodesilamin ile modifiye edilmiş organokillerden hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafiği …..... 85
Şekil B.3 : Bazı örneklerin DSC termogramları ……..... 86
Şekil B.4 : Saf epoksi reçinenin (Örnek no.1) SEM görüntüsü 87
Şekil B.5 : %10 PDMS içeren epoksi reçinenin (Örnek no.3) SEM görüntüsü 88
Şekil B.6.a : Örnek no. $5_{dodesilamin}$ SEM görüntüsü (film – kalıp yüzeyine yakın bölge) 89
Şekil B.6.b : Örnek no. $5_{dodesilamin}$ SEM görüntüsü (orta kısım) 90
Şekil B.6.c : Örnek no. $5_{dodesilamin}$ SEM görüntüsü (film – hava yüzeyine yakın bölge) 91
Şekil B.7 : Örnek no. $8_{dodesilamin}$ SEM görüntüsü (orta kısım) ……..... 92
Şekil B.8 : Örnek no. $9_{dodesilamin}$ SEM görüntüsü (orta kısım) 93
Şekil B.9 : Tablo A.3 ve tablo A.4 deki deney sonuçlarına göre E-modül ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması 94
Şekil B.10 : Tablo A.3 ve tablo A.4 deki deney sonuçlarına göre çekme mukavemeti ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması 95
Şekil B.11 : Tablo A.3 ve tablo A.4 deki deney sonuçlarına göre kopma mukavemeti ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması 96
Şekil B.12 : Tablo A.3 ve tablo A.4 deki deney sonuçlarına göre F_{max} 'daki uzama ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması …….. 97
Şekil B.13 : Tablo A.7 ve tablo A.8 deki deney sonuçlarına göre E-modül ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması 98
Şekil B.14 : Tablo A.7 ve tablo A.8 deki deney sonuçlarına göre çekme mukavemeti ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması 99
Şekil B.15 : Tablo A.7 ve tablo A.8 deki deney sonuçlarına göre kopma mukavemeti ve bazal Boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması 100
Şekil B.16 : Tablo A.7 ve tablo A.8 deki deney sonuçlarına göre F_{max} 'daki uzama ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması …..... 101
Şekil B.17 : Tablo A.10 ve tablo A.11 deki deney sonuçlarına göre E-modül ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması 102
Şekil B.18 : Tablo A.10 ve tablo A.11 deki deney sonuçlarına göre çekme mukavemeti ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması 103
Şekil B.19 : Tablo A.10 ve tablo A.11 deki deney sonuçlarına göre kopma mukavemeti ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması 104
Şekil B.20 : Tablo A.10 ve tablo A.11 deki deney sonuçlarına göre F_{max} 'daki uzama ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması …… 105
Şekil B.21 : Nanokompozitlerin içerdikleri PDMS yüzdesine göre, kil içermeyen aynı PDMS yüzdeli örnekten oranı ile elde edilmiş relatif E-modül değerleri ……..……..... 106
Şekil B.22 : Nanokompozitlerin içerdikleri PDMS yüzdesine göre, kil içermeyen aynı PDMS yüzdeli örnekten oranı ile elde edilmiş relatif çekme mukavemeti değerleri ……..……..... 107
Şekil B.23 : Nanokompozitlerin içerdikleri PDMS yüzdesine göre, kil içermeyen aynı PDMS yüzdeli örnekten oranı ile elde edilmiş relatif kopma mukavemeti değerleri ……..... 108
Şekil B.24 : Nanokompozitlerin içerdikleri PDMS yüzdesine göre, kil içermeyen aynı PDMS yüzdeli örnekten oranı ile elde edilmiş relatif F_{max}

daki uzama değerleri 109
Şekil B.25 : Nanokompozitlerin içerdikleri kil yüzdelerine göre, PDMS içermeyen aynı kil yüzdeli örnekten oranı ile elde edilmiş relatif E-modül değerleri ……..... 110
Şekil B.26 : Nanokompozitlerin içerdikleri kil yüzdelerine göre, PDMS içermeyen aynı kil yüzdeli örnekten oranı ile elde edilmiş relatif çekme mukavemeti değerleri ……..... 111
Şekil B.27 : Nanokompozitlerin içerdikleri kil yüzdelerine göre, PDMS içermeyen aynı kil yüzdeli örnekten oranı ile elde edilmiş relatif kopma mukavemeti değerleri ……..... 112
Şekil B.28 : Nanokompozitlerin içerdikleri kil yüzdelerine göre, PDMS içermeyen aynı kil yüzdeli örnekten oranı ile elde edilmiş relatif F_{max} daki uzama değerleri ……..... 113

SEMBOL LİSTESİ

meq	: Miliekivalent gram
W	: Yük
L	: Kopma uzunluğu
L_0	: Başlangıç uzunluğu
ΔL	: Kopmada uzama
ε	: Kopma uzaması
$\sigma_ç$	: Çekme mukavemeti
$f_ç$	: Maksimum kuvvet
A_0	: Başlangıç kesit alanı
σ_k	: Kopma mukavemeti
f_k	: Kopmadaki kuvvet
E	: Young modülü
λ	: Dalga boyu
f	: Kuvvet
d_{001}	: Bazal boşluk

MİKRODALGA İLE ÇAPRAZ BAĞLANAN EPOKSİ NANOKOMPOZİTLERİN POLİDİMETİL SİLOKSAN İLE İYİLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Nanokompozitler, nanometre büyüklüğünde parçacıkların bir (polimer/seramik/metal) matriks içerisinde dağılmasıyla oluşan maddelerdir. Tabakalı silikat yapıdaki kil minerallerinin kuvvetlendirici katkı maddesi olarak kullanıldığı polimerler, kilin polimerde dağılma şekline göre "intercalated" veya "exfoliated" yapılarda nanokompozitler olarak adlandırılırlar. Anorganik yapıdaki kilin polimerde dağılabilmesi için organik gruplar içerebilecek şekilde modifiye olması gerekir. Bu amaçla öncelikle kilin organokil haline getirilmesi gerekmektedir. Kil mineralleri genellikle alümina ve silikat tabakalarının üst üste binmesi ile oluşan yapılardır. Tüm killerde bulunan en temel karakteristik özelliklerinden biri de değişebilir katyon ya da anyonların varlığıdır. Genelde doğal veya sentetik kil minerallerinin katyon değiştirme kapasitesi 50 – 200 meq/100 g dır. Katyon değiştirme kapasitesi 200 ün üzerinde olanlarda tabakalar arası bağ kuvveti tabakaların ayrılmasına engel olacak kadar çok kuvvetlidir. Diğer taraftan bu kapasite 50 meq/100 g'ın altında olduğunda ise iyon değiştirme tabakaların ayrılması için yeterli olamamaktadır. Dolayısıyla tabakaların ayrılmasını sağlayabilecek organik katyon tipindeki şişirme maddeleri kullanımı açısından iyon değiştirme kapasitesi 50–150 meq/100 g olan montmorillonit uygun bir kildir. Bu çalışmada, smektit kil grubundan, katyon değiştirme kapasitesi 80 meq/100 g, ortalama partikül boyutu 10 μm den küçük olan toz halindeki sodyum montmorillonit kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan polimer, endüstride (hatta yüksek teknolojide) yaygın olarak kullanılan termoset polimerlerden bisfenol A bazlı epoksi reçinesidir. Epoksi reçinesi, yapısında epoksit gruplarını içeren çapraz bağlı polimere verilen addır. Epoksi polimerinin hazırlanması için, epoksi monomerine çapraz bağlayıcının katılarak bir çapraz bağlanma sisteminde kürleştirmenin yapılması gerekir. Bu çalışmada, bisfenol A bazlı epoksi reçinesi alifatik poliamino sertleştirici kullanılarak elektro manyetik ışıma (mikro dalga yayınımı) ile kürleştirilmiştir. Kullanılan polimer sistemine α,ω-akrilo organo fonksiyonlu dimetil siloksan (PDMS V-Si 21) katılarak polimerin yüzey modifikasyonu yapılması da amaçlanmıştır.

Çalışmada, önce, katyon değiştirme kapasitesi 80 meq./100 g sodyum montmorillonit, dodesilamin, hekzadesilamin ve oktadesilamin ile üç farklı zincir uzunluğunda organokil haline getirilmiş ve hazırlanan bu organokiller polimer nanokompozit hazırlanmasında kullanılmıştır. Bisfenol A bazlı epoksi içerisine daha önceden belirlenen miktarlarda (% 3, % 5) organokil ve (% 5, % 10) PDMS V-Si 21 eklenerek karışım 80 ^{0}C'de 30 dakika karıştırılmıştır. Oluşan karışıma poliamino sertleştirici, epoksi reçine/sertleştirici kütle oranı 2/1 olacak şekilde ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım 10x70x2 mm^3 ebatlarındaki parmak biçimindeki teflon kalıplara yaklaşık 2 gramlık miktarlarda dökülmüştür. Daha sonra örnekler, mikrodalga fırında 400 W'da 20 dakika kürleştirilmiştir. Bu şekilde her bir numuneden 8'er adet hazırlanmıştır. Hazırlanan bu örnekler daha sonra test edilmek üzere soğukta ve nemsiz ortamda saklanmıştır.
Hazırlanan organokil ve polimerik örneklerin X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi ile incelenmesi sonucunda kil tabakalarının aralıkları incelenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal özelliklerdeki değişiklik, üniversal çekme cihazı ile E-modülü, çekme mukavemeti, maksimum kuvvette uzama ve kopma mukavemeti belirlenmiştir. Örneklerin her iki yüzeyinin Shore-D sertlik ölçümleri yapılmıştır. Örneklerin kırık yüzeylerinin yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Tablo 1. Örnek Tanımlamaları

Örnek No.	Epoksi İçeriği, %	Sertleştirici İçeriği, %	Organokil İçeriği, %	PDMS V-Si 21 İçeriği, %
1	66.7	33.3	–	–
2	63.4	31.6	–	5
3	60.0	30.0	–	10
4	64.7	32.3	3	–
5	63.4	31.6	5	–
6	61.4	30.6	3	5
7	58.0	29.0	3	10
8	60.0	30.0	5	5
9	56.7	28.3	5	10

Tablo 2. Örneklerin XRD Sonuçları

Örnek Tanımlama	Difraksiyon Pik Değeri (2θ), Å	Hesaplanmış Bazal Boşluk, Å
Nanofil 757	6.50	13.6
Dodesilaminli organokil	3.60	24.5
Heksadesilaminli organokil	3.34	26.4
Oktadesilaminli organokil	3.24	27.2
5 $_{\text{Dodesilamin}}$	3.47	25.5
6 $_{\text{Dodesilamin}}$	3.40	26.0
7 $_{\text{Dodesilamin}}$	3.06	28.8
8 $_{\text{Dodesilamin}}$	2.80	31.5
9 $_{\text{Dodesilamin}}$	3.04	29.0
5 $_{\text{Heksadesilamin}}$	3.01	29.3
6 $_{\text{Heksadesilamin}}$	2.95	29.9
7 $_{\text{Heksadesilamin}}$	2.73	32.3
8 $_{\text{Heksadesilamin}}$	2.66	33.2
9 $_{\text{Heksadesilamin}}$	2.93	30.1
5 $_{\text{Oktadesilamin}}$	2.78	31.8
6 $_{\text{Oktadesilamin}}$	2.74	32.2
7 $_{\text{Oktadesilamin}}$	2.56	34.5
8 $_{\text{Oktadesilamin}}$	2.69	32.8
9 $_{\text{Oktadesilamin}}$	2.84	31.1

Tablo 3. Örneklerin Mekanik Test Ölçüm Sonuçları

Örnek No.	E-Modülü MPa	Çekme Mukavemeti MPa	F_{max} daki Uzama, %	Kopma Mukavemeti, MPa
1 (saf epoksi)	1395	33.0	6.2	22.5
2 (%5 Si)	983	23.0	6.1	17.9
3 (% 10 Si)	640	16.0	88.8	15.6
$4_{Dodesilamin}$	1510	33.0	3.7	27.5
5 Dodesilamin	1740	35.2	3.4	29.1
6 Dodesilamin	1080	26.0	7.7	20.0
7 Dodesilamin	768	21.8	16.0	17.5
8 Dodesilamin	1270	26.1	3.8	21.1
9 Dodesilamin	800	20.4	5.5	18.0
4 Heksadesilamin	1615	36.2	3.6	30.5
5 Heksadesilamin	1823	37.5	3.3	32.2
6 Heksadesilamin	1204	24.3	6.5	10.3
7 Heksadesilamin	784	20.4	9.8	12.5
8 Heksadesilamin	1305	23.0	4.2	10.8
9 Heksadesilamin	845	18.8	5.5	11.5
4 Oktadesilamin	1710	37.7	3.1	31.8
5 Oktadesilamin	1918	39.0	2.8	33.1
6 Oktadesilamin	1286	23.2	4.8	9.3
7 Oktadesilamin	911	20.0	7.4	10.4
8 Oktadesilamin	1383	22.8	5.1	9.8
9 Oktadesilamin	1080	18.1	6.3	10.2

Tablo 4. Bazı Örneklerin Shore D Sertlik Ölçüm Sonuçları

Örnek No.	Film-Kalıp Yüzeyi	Film-Hava Yüzeyi
1	74.0	74.0
2	67.0	66.0
3	65.0	63.0
4 Dodesilamin	76.0	76.0
5 Dodesilamin	79.0	79.0
6 Dodesilamin	69.0	67.0
7 Dodesilamin	70.0	69.0
8 Dodesilamin	69.0	65.0
9 Dodesilamin	71.0	68.0

Nanokompozit sentezinde mikrodalga ile kürleştirme tekniğinin, hızlı kürleşme tekniği olarak galeriler içi epoksi kürleşmesini desteklemesinden ötürü, çok etkili olduğu görülmüştür.

Silikonun katılması nanokompozitin uyumluluğunu ve ısıl kararlılığını iyileştirdiği termal karakterizasyon sonuçlarından görülmüştür. %5 organokil ve %5 silikon içeren nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları da dikkate almak üzere mekanik özelliklerinde belirgin iyileşmelere neden olduğu yapılan çalışmanın sonuçlarından görülmüştür.

Nanokompozit örneklerinde sertlik ölçüm sonuçları silikonun "film-hava" yüzeyinde biriktiğini ve silikon yüzdesi arttıkça sertliğin azaldığını göstermiştir.

Morfoloji çalışmalarında silikon varlığının kırılma yüzeyini daha düzgünleştirdiği gözlenmiştir.

POLYDIMETHYL SILOXANE MODIFIED EPOXY NANOCOMPOSITES CURED BY MICROWAVE

SUMMARY

Nanocomposites are materials that comprise dispersion of nanometer-size particles in a (polymer/ceramic/metal) matrix. The polymers containing layered silicate clay minerals as reinforcing agent can be classified as "intercalated" or "exfoliated depending on dispersing of clays in the matrix. The inorganic clay minerals must be modified by organic groups for dispersing of clay in the polymer matrix. For this purpose, clay must be put in the form of organoclay, firstly. Clay minerals are commonly composed of sandwiched sheets between alumina and silica layers. One of the typical properties of the clay is having a ion-exchange capacity. Generally, natural or synthetic clay minerals have a cation-exchange capacity of 50 to 200 milliequivalent/100 g. Clays whose cation-exchange capacity are > 200 milliequivalent/100 g, have the interlayer bonding force too strong for exfoliation. On other hand, the capacity is < 50 milliequivalent/100 g, the ion exchange of a swelling agent will not be sufficient. Therefore, having cation-exchange capacity of 50 to 150 milliequivalent/100 g. montmorillonite is a suitable clay mineral on account of organic cation swelling agents.

In this work, powder formed layered silicates sodium montmorillonite, which is a member of smectite clay group, are used whose cation exchange capacity and medium particle size are 80 milliequivalent/100 g and <10 μm, respectively. The polymer used in the work is bisphenol-A type epoxy resin, which is commonly used in industry as a thermoset polymer. Epoxy resins contain crosslinked epoxide groups in the polymer. For preparing epoxy polymers, crosslinked agent must be added to the epoxy monomer and applying any curing process to the mixture must do curing. In this work, bisphenol-A based epoxy resin cured with an aliphatic polyamino curing agent by applying electro magnetic radiation (microwave radiation). For the purpose of the surface modification, α-ω diacrylate poly (dimethylsiloxane) (PDMS V-Si 21) was added to the mixture before curing process. The three different organophilic clay treated sodium montmorillonite was prepared by using different length long alkyl chain terminated amines such as dodecylamine, octadecylamine, and hexadecylamine. These organoclays

was used for preparing polymer nanocomposites. Bisphenol-A based epoxy resin was mixed with the predetermined amount of organoclay (3%, 5%) and PDMS V-Si 21 (5%, 10%), and then the blend was mixed at 80 ^{0}C for 30 minutes. After that the curing agent was added to the mixture. Epoxy resin/curing agent ratio were taken as 2/1 in all samples prepared. Approximately 2 mg. well-mixed samples were poured into the 10 x 70 x 2 mm^3 in size finger shaped Teflon mould to prepare the film samples. Microwave curing time was taken constant as 20 minutes at 400 W power. After microwave radiation, the clear film-formed samples were removed and then cooled and stored in a freezer to use in some characterization tests. The prepared organoclays and polymeric samples were investigated by X-ray diffraction (XRD) analyses to calculate the difference between the layers. Thermal characterization was detected by differential scanning calorimeter (DSC) and E-Modulus, maximum strength, maximum strain, strenght at break was determined by universal testing machine. Shore D hardness were measured by applying on the both sides of the prepared nanocomposites. Fractured surface of samples was investigated by scanning electron microscope (SEM).

Table 1. Sample Number Definitions

Sample No.	Epoxy Content, %	Hardener Content, %	Organoclay Content, %	PDMS V-Si 21 Content, %
1	66.7	33.3	–	–
2	63.4	31.6	–	5
3	60.0	30.0	–	10
4	64.7	32.3	3	–
5	63.4	31.6	5	–
6	61.4	30.6	3	5
7	58.0	29.0	3	10
8	60.0	30.0	5	5
9	56.7	28.3	5	10

Table 2. XRD Results of Samples

Sample Description	Diffraction Peak Value (2θ), Å	Calculated Basal Spacing, Å
Nanofil 757	6.50	13.6
Organoclay with Dodecylamine	3.60	24.5
Organoclay with Hexadecylamine	3.34	26.4
Organoclay with Octadecylamine	3.24	27.2
5 $_{\text{Dodecylamine}}$	3.47	25.5
6 $_{\text{Dodecylamine}}$	3.40	26.0
7 $_{\text{Dodecylamine}}$	3.06	28.8
8 $_{\text{Dodecylamine}}$	2.80	31.5
9 $_{\text{Dodecylamine}}$	3.04	29.0
5 $_{\text{Hexadecylamine}}$	3.01	29.3
6 $_{\text{Hexadecylamine}}$	2.95	29.9
7 $_{\text{Hexadecylamine}}$	2.73	32.3
8 $_{\text{Hexadecylamine}}$	2.66	33.2
9 $_{\text{Hexadecylamine}}$	2.93	30.1
5 $_{\text{Octadecylamine}}$	2.78	31.8
6 $_{\text{Octadecylamine}}$	2.74	32.2
7 $_{\text{Octadecylamine}}$	2.56	34.5
8 $_{\text{Octadecylamine}}$	2.69	32.8
9 $_{\text{Octadecylamine}}$	2.84	31.1

Table 3. Mechanical Test Results of the Samples

Sample No.	E, MPa	σ_{max}, MPa	Strain at F_{max}, %	Strength at break, MPa
1 (neat epoxy)	1395	33.0	6.2	22.5
2 (%5 Si)	983	23.0	6.1	17.9
3 (% 10)	640	16.0	88.8	15.6
$4_{Dodecylamine}$	1510	33.0	3.7	27.5
$5_{Dodecylamine}$	1740	35.2	3.4	29.1
$6_{Dodecylamine}$	1080	26.0	7.7	20.0
$7_{Dodecylamine}$	768	21.8	16.0	17.5
$8_{Dodecylamine}$	1270	26.1	3.8	21.1
$9_{Dodecylamine}$	800	20.4	5.5	18.0
$4_{Hexadecylamine}$	1615	36.2	3.6	30.5
$5_{Hexadecylamine}$	1823	37.5	3.3	32.2
$6_{Hexadecylamine}$	1204	24.3	6.5	10.3
$7_{Hexadecylamine}$	784	20.4	9.8	12.5
$8_{Hexadecylamine}$	1305	23.0	4.2	10.8
$9_{Hexadecylamine}$	845	18.8	5.5	11.5
$4_{Octadecylamine}$	1710	37.7	3.1	31.8
$5_{Octadecylamine}$	1918	39.0	2.8	33.1
$6_{Octadecylamine}$	1286	23.2	4.8	9.3
$7_{Octadecylamine}$	911	20.0	7.4	10.4
$8_{Octadecylamine}$	1383	22.8	5.1	9.8
$9_{Octadecylamine}$	1080	18.1	6.3	10.2

Table 4. Results of Shore D Hardness of Some Samples

Sample No.	Film-Mold Surface	Film-Air Surface
1	74.0	74.0
2	67.0	66.0
3	65.0	63.0
$4_{Dodecylamine}$	76.0	76.0
$5_{Dodecylamine}$	79.0	79.0
$6_{Dodecylamine}$	69.0	67.0
$7_{Dodecylamine}$	70.0	69.0
$8_{Dodecylamine}$	69.0	65.0
$9_{Dodecylamine}$	71.0	68.0

The microwave curing is very effective due to the fast reaction technique for supporting intragallery epoxy curing. Incorporation of siloxanes improved both the compatibility and thermal stability of nanocomposites were observed by thermal characterization results.

The mechanical properties of the nanocomposites were significantly improved for each sample containing 5% organoclay and 5% siloxane, in which interlayer spacing was increased.

Hardness measurements of the nanocomposite samples showed siloxane accumulation on the film-air surface and their hardness were decreased by increasing siloxane content.

In morphological study, the contribution of siloxane made the fractured surface smoother.

1. GİRİŞ

Tabakalı silikat yapıdaki kil minerallerinin kuvvetlendirici katkı maddesi olarak kullanıldığı polimerler ile hazırlanmış nanokompozitler son yıllarda araştırıcıların ilgi odağı alanlardan olmuşlardır. Nanokompozitler, nanometre büyüklüğünde parçacıkların bir (polimer/seramik/metal) matriks içerisinde dağılmasıyla oluşan maddelerdir [1,2]. Nanokompozitlerin temel yapıtaşları nanometre boyutunda (1nm kalınlığında, 100 – 1000 nm uzunluğunda) parçacıklar olduğundan dolgu maddesi ile matriks arasında çok büyük miktarda yüzey alanına sahiptirler. Nanokompozitlerin çok önemli özellikleri bu yüzeyler arası etkileşimlerden kaynaklanır. Klasik bir kompozitte ise karbon elyaf ve cam elyafta olduğu gibi mikrometre boyutunda tanecikler bulunduğundan dolayı dolgu maddesi ile matriksin yüzeyleri arasında çok daha az bir hacimsel etkileşim vardır. Bu etkileşimlerin çok az olmasından dolayı klasik kompozitlerin malzeme özelliklerine etkisi nanokompozitlere kıyasla daha azdır.

Tabakalı silikatlar ve proses koşulları arasındaki etkileşime bağlı olarak, "intercalated" dan "exfoliated" yapılara kadar farklı tipte polimer nanokompozitler sentezlenebilmektedir. "Exfoliated" yapılar polimerlerin yanma gecikmesinin artması, geçirgenliğin engellenmesi (barrier) özelliklerinin iyileştirilmesi ve üstün mekanik özellik sağlanması açısından benzersiz özelliklerin birarada bulunduğu maddelerdir [3].

Klasik kompozitler, kuvvetlendirici katkının bir matrikse yerleştirilmesi ile sağlanır. Özelliklerin iyileştirilmesi için en etkin metod dağılmış fazın bir mühendislik malzemesi olan seramik, metal veya polimer matrikse katılmasıdır [4]. Bu kompozitlerde, kuvvetlendirici katkı genellikle hacimce % 10 ve üzerinde katılarak düşük modüllü matriks çok güçlendirilebilir (% 50 – % 150). Bu katkılar özellikle metal matriks ve polimer matriks kompozitlerde yüksek sıcaklık uygulamaları için de

uygun olur. Karbon, bor, silisyum karbür ve alümina katılmış ileri kompozit malzemelerde yüksek sıcaklık dayanımı, boyutsal kararlılık, mükemmel korozyon direnci ve yüksek çekme gerilme dayanımı sağlanır. Kompozit malzeme genelde anisotropik özellik gösterir. Buna karşılık doğası gereği anisometrik olan nanotanecikler matriksin performansını artırırken ağırlıkça % 6 (hacimce % 2-3) ya kadar kullanıldığında saydamlığı bozmaz ve klasik kompozitlerdeki mekanik dayanımı fazlasıyla sağlayabilir [1].

Nanokompozitlerin klasik kompozitlere üstünlüğü çok az miktarda kil katarak saydamlığı bozmadan yanma gecikmesi, barier özelliği ve mekanik performansın artmasını sağlamasıdır. Hibrid organik–inorganik polimer yapılar (polimer nanokompozitler) anisotropik sentetik veya doğal modifiye kil partikülleri ile sağlanır. Bu katılma eriyik halde, çözelti/sol-jel ve in-situ katılma teknikleri ile olabilir [5]. Eriyik halde katılmada termoplastik polimer organofilik hale modifiye edilmiş kil ile mekanik olarak karıştırılır. Bu karışmada kullanılan klasik metodlar ekstruzyon veya enjeksiyon ile kalıplama teknikleridir. Çözelti ile katılma tekniğinde polar organik çözücüler kullanılır. Ancak çok fazla miktarda çözücü kullanılması bu tekniğin en önemli dezavantajıdır. Hidroliz ve kondenzasyonun birleştirilerek uygulandığı sol-jel tekniğinde ise önce sol (çözelti) hazırlanır ve daha sonra jelleşme gerçekleştirilir. In-situ polimerizasyon ise özellikle termoset polimerlerde en yaygın kullanılan teknikdir ve çözelti metoduna benzemekle beraber burada çözücünün oynadığı rolü polar monomer oynamaktadır. Organokil monomerde iyice dağıtılır, çapraz bağlayıcı eklenerek, polimerin kürleşmesi uygun bir metodla sağlanır. Bu metotta seçilen kürleştiriciye ve kürleşme metoduna bağlı olmak üzere tamamen "exfoliated" yapının elde edilmesi mümkün olabilmektedir.

Başarılı bir nanokompozit hazırlamak için, inorganik maddenin polimer içerisinde dağılabilme özelliği çok önemlidir. Eğer düzenli bir dağılım gerçekleşmez ise inorganik madde topluluk halinde polimer matriks ile birlikte bulunur ve bu özelliklerin iyileşmesini sınırlar. Montmorillonit tabakalı bir silikat olup tabakalarının polimer zincirler arasında "intercalated" yapıda ayrılması veya tabakalarının tamamen dağılması özelliklerin düzeltilmesinde hayati önem taşır.

Silikatların hidrofilik tabiatı ile çoğu mühendislik polimerlerinin fazlaca hidrofobik tabiatı tabakalı silikatların başarılı dağılımını sınırlayan faktörlerdir. "intercalated" yapıda bir nanokompozit hazırlamak için polimer matriks kil parçacıkları ile bir

miktar şişirilerek polimer zincirlerinin kil galerileri arasında dağılması sağlanır. "Exfoliated" yapıda nanokompozit hazırlamak için daha yüksek derecede bir şişirilmeye ihtiyaç vardır.

Polimer – kil arasındaki etkileşimi iyileştirmek için kilin tabakalar içi silikat yüzeyleri kimyasal tepkimeye sokularak silikatın daha az hidrofilik ve bunun sonucu polimer tarafından daha fazla şişebilme özelliğine sahip olması sağlanır. Na^{+}, K^{+} ve Ca^{+2} gibi hidrofilik katyonlar katyon değiştirme işlemi ile alkil amonyum katyonları ile yer değiştirilir. Alkil amonyum katyonlarının görevi inorganik yapının yüzey enerjisini azaltarak polimer ile şişme özelliğini iyileştirmektir. Bu iyonlarda katyonik (dolayısıyla hidrofilik) bir baş ve uzunca bir hidrofobik kuyruk vardır. Amonyum katyonik başı, alkil grubu (farklı uzunluklarda olabilir) kuyruğu oluşturur. Bu yüzey aktif madde molekülleri katyonik karakterinden dolayı, iyon değiştirme mekanizması ile negatif yüklü silikat galerilerine sızar ve tabakaların birbirinden ayrılmasını sağlar.

Bu organik modifiye silikatların (organokil) hem yüzey yükleri hem de hidrofilisiteleri değişmiş, iyonların kuyruğundan dolayı yüzey hidrofobik karakter kazanmıştır. Bu durumda, beklendiği gibi silikat fazın hidrofobik polimer faz ile uyumu artmıştır. Bunun sonucu nano boyutlu silikat fazının polimerik materyal içinde homojen olarak dağıtılması ve "exfoliated" nanokompozitlerin hazırlanması mümkün olur.

Nanokompozitlerde silikat fazı polimer fazı içerisinde nano boyutlu olarak dağıldığından böyle bir yapıda inorganik fazın yüzey alanı oldukça yüksektir. Polimer fazın özelliklerinden değişimler bu çok geniş yüzey alanıyla polimeri destekleyen inorganik faz nedeniyle ortaya çıkar. Bunun sonucu mekanik güçte, sertlikte, dayanıklılıkta ve uzamada önemli iyileştirmeler sağlanabilir.

Epoksi malzemede kilin dağılmasının çok iyi sağlanmasında kullanılan kürleşme sistemi de başka bir parametredir. Bilindiği üzere galeriler arası kürleşme hızı kilin "exfoliated" yapıya ulaşmasında önemli bir faktördür ve galeriler arası kürleşme kürleşmenin başlangıcında gerçekleşir. Kilin "exfoliated" yapıya ulaşması galeriler arası kürleşmenin hızının büyük olduğu durumlarda gerçekleşir [6]. Mikrodalga ile kürleşme de hızlı kürleşme sağladığı ve burada başlangıç kürleşmenin galeriler

arasında olması nedeniyle bu kürleşme tekniğinin nanokompozitin "exfoliated" yapıda olması gerektiğini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada, termoset polimeri elde etmek için kullanılabilen epoksi reçinesi ile polimer nanokompozitler yapılmıştır. Nanokompozitin tabakalı kil yapısı ise sodyum montmorillonit olarak seçilmiştir. Önce sodyum montmorillonitin muhtelif alkil amonyum tuzları kullanılarak tabakalarının şişirilmesi sağlanmış, sonra da bu organik modifiye killer polimer nanokompozit hazırlanmasında inorganik katkı olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada hazırlanılan epoksi nanokompozit, malzemenin yüzey özeliklerinin iyileştirilmesi ve kırılganlığının azaltılması amacıyla akrilat sonlu silikonla modifiye edilmiştir. Kullanılan silikon, yapıya akrilat gruplarının çapraz bağlanmasıyla katıldığı için silikonun ayrı faz oluşturması engellenebilmiştir. Yapının nanokompozit yapısında olduğu X ışınları kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiş, örneklerin termal ve mekanik testlerle özellikleri incelenmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Kil Minerallerinin Tanımı

Genel olarak kil, tanecik büyüklüğü 2 mikrondan küçük olan taneciklerin çoğunlukta olduğu, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli sert kalan, yapısında su molekülleri bulunan alüminyum silikat minerallerinden oluşan bir sistem olarak tanımlanabilir. Kil genellikle silikat tabakaları arasında çok miktarda su tutabilen fillosilikat mineralleri ve kil olmayan kuvars, mika ve demiroksit gibi minerallerden oluşur. Kil mineralleri genellikle alümina ve silikat tabakalarının üst üste binmesi ile oluşan yapılardır. Kil mineralleri genellikle kile plastik özellik kazandırır, kurutulması ve fırınlanması durumunda katılaşır [7,8].

2.1.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Kil mineralleri genellikle 4 grupta incelenir. Bunlar;

Kaolinit grubu killer,

Smektit grubu killer,

İllit grubu killer,

Klorit grubu killerdir.

Kaolinit grubu; kaolinit, dikit ve nakrit olup genel formülü $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ şeklindedir. Doğada saf kaolinit yatakları bulunmaz. Genellikle demir oksit, silisyum oksit, silika türünde mika gibi yabancı maddeler içerirler. Seramiklerde kullanılan boya, kauçuk ve plastiklerde dolgu maddesi olarak ve kağıt endüstrisinde parlak kağıt üretiminde çok büyük kullanım alanı vardır [9].

Smektit grubu; bu gruba giren killerin mineral yapıları kaolinit gibi alüminyum silikat olmalarına karşılık çok farklı bir görünüm içerisindedirler. Yapılarında magnezyum, kalsiyum, demir, sodyum gibi elementler içerirler. Smektit grubu, piropillit, talk, vermikülit, saulorit, sponit, nontronit ve montmorillonit minerallerinden oluşur. Genel formülü (Ca, Na, H) (Al, Mg, Fe, Zn)$_2$ (SiAl)$_4$ O$_{10}$ (OH)$_2$·xH$_2$O dur. Örneğin talk $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ iken montmorillonit $Na_{0,2}$ $Ca_{0,1}$ Al_2 Si_4 O_{10} $(OH)_2$ $(H_2O)_{10}$ dur. Bentonit terimi ise daha çok montmorillonit mineralinin saflaştırılmadan önceki hali için kullanılan ticari bir addır. Boya ve kauçuklarda, elektriğe, ısıya ve aside dayanıklı porselenlerde dolgu maddesi olarak diğer materyaller ile kumun kalıplanmasında plastikleştirici olarak kullanılırlar [9].

İllit grubu; smektit grubu killerden farklı olarak potasyum içermektedir. Bu gruba mika grubu da denir. Bu grup su içeren mikroskobik muskovit mineralidir. Katmanlarına ayrılabilen kayaların oluşum minerallerinden sayılır. Genel formülü $(K,H)Al_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2·xH_2O$ dur. Grubun yapısı silikat tabakalı montmorillonit grubuna benzer. Dolgu maddesi olarak ve sondaj çamurunda kullanılırlar [9].

Klorit grubu; klorit grubu killeri ince taneli ve yeşil renklidir. Bu grup killer bol miktarda, magnezyum, demir (II), demir (III) ve alümina içerir. Klorit grubu mineraller genellikle fillosilikatlar içinde aynı grup olarak bulunabilen ve genellikle killerin bir parçası olarak kabul edilmeyen gruplardır. Bu grubun amesit, nimit ve dafnit, panantit ve peninit gibi pek çok üyesi vardır. Genel formülü $X_4·6\ Y_4O_{10}$ $(OH, O)_8$ dir. Burada X Al, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Zn ve nadiren Cr elementlerini Y ise Al, Si, B, Fe elementlerini göstermektedir. Bu grubun endüstriyel kullanımları yoktur [9].

2.1.2. Kil minerallerinin karakteristik özelikleri

Tüm killerde bulunan en temel karakteristik özellikler; değişebilir katyon ya da anyonların varlığı, yüzey yükleri, adsorbsiyon yetenekleri, suda şişebilmeleri, tanecik büyüklükleri, ısıya karşı davranışları ve yüklerin oluşturduğu elektriksel özelliklerdir. Bu özellikler kil çeşitlerine göre farklılıklar gösterir.

Killerin polimer nanokompozitlerin sentezinde kullanılabilmesi için belli bir şekilde ve boyutta olması gerekmektedir. Bu amaçla kil, bilyalı, titreşimli veya jet değirmenler gibi bir takım öğütücülerden geçirilerek tanecik boyutları 10 μm den küçük hale getirilir. Bundan sonra kilin şişirilerek genişletilmesi gerekir. Yapay ve

sentetik killerde bulunan Na^{+}, Ca^{+2}, K^{+} ve Mg^{+2} gibi iyonlar kilin "exfoliated" yapıda dağılması için uygun olmayıp 12-amino dodekanoik asit, 18-aminooktadekanoik asit gibi uzun zincirli organik katyonlarla değiştirilmesi gerekir [1].

2.1.2.1. Yüzey

Kil mineralleri tek T – O – T (Tetrahedral – oktahedral – tetrahedral) ya da T – O tabakaları arasında iç ve dış kristal yüzeylerine sahiptirler. Sadece smektit ve vermikülitler su moleküllerinin içine girebileceği iç yüzeylere sahiptirler ve bu aralıklar 10 Å dan daha büyük olan değişebilir mesafelerdir. Saf bir smektit için teorik yüzey alanı yaklaşık 800 m^2/g dır [10].

2.1.2.2. Yük

Pek çok kil minerali net negatif tabaka yüküne sahiptir. Bu net negatif yük tabakalardaki elementlerin daha düşük değerlikli başka elementlerle yer değiştirmesi sonucunda oluşur. Oktahedral tabakada Al^{3+}, Mg^{2+} ile, tetrahedral tabakadaki Si^{4+}, Al^{3+} ile yer değiştirir. Böylece atomlar arasındaki bu yer değiştirme izomorf yer değiştirme olarak adlandırılır. Bu değişim kil mineraline ve kaynağına bağlıdır. Bunun sonucunda da pozitif yük eksikliği ya da diğer bir deyişle negatif yük fazlalığı doğar. Bu negatif yük fazlalığı Na^{+} ve Ca^{2+} gibi katyonların tabaka yüzeyine adsorplanması ile karşılanır [11].

Negatif tabaka yükü, montmorillonitte çoğunlukla oktahedral tabakadaki Al^{3+}/Fe^{3+}'ün Mg^{2+}/Fe^{2+} ile yer değiştirmesi sonucunda oluşur. Kil mineralinin sadece geniş yüzeyleri değil, kenarları da katyon değiştirebilirler. Tüm kil mineralleri hidroksil gruplarının çözünmesinden dolayı pH bağımlılıkları vardır. Düşük pH değerlerinde kenarlar pozitif yük taşırlar. pH arttıkça yük azalır. Yüzeylerdeki yük pH'a bağımlı değildir [12,13].

2.1.2.3. Katyon değiştirme kapasitesi

Kil mineralleri bazı iyonları çekme ve onları tekrar geri verebilme özelliğine sahiptir. Bu olay sırasında iyonlar birbirinin yerini alabilmektedir. Örneğin montmorillonitteki tetraeder katmanında Si^{+4}'ün yerini Al^{+3}; oktaeder katmanında Al^{+3}'ün yerini de Mg^{+2}, Fe^{+2}, Zn^{+2} ve Li^{+1} alabilmektedir. Bu katyon değişimi tetraeder diziliminde çok az olmasına karşın oktaederde önemli ölçüdedir. Katyon değişimleri sonunda artı yük eksikliği ortaya çıkar. İki katmanlı kil mineralleri elektrik yükü bakımından nötr

bir yüzeye, üç katmanlıları ise genellikle nötr olmayan bir yüzeye sahiptirler. Artı yük eksikliği Na^+, K^+, Li^+ veya Ca^{+2} iyonlarının birim aralarındaki su katmanından kristal kafesine bağlanmalarıyla giderilir[14].

Tersi koşullarda doğal olarak birimler bu katyonları geri de verebilir. Kil minerallerinin değişebilir durumda tuttukları böyle iyonlara "değişebilen iyonlar" denir. Bu iyonlar çoğunlukla katyon olduklarından iyon değişme gücü veya katyon değişim kapasitesinin belli değerlerin üstünde oluşu, o kil minerallerinin şişme, jel yapma gibi özelliklerinin ne düzeyde olabileceğini gösterir. Katyon değişim kapasitesi 100 gram kildeki milieşdeğer (meq.) Na_2O miktarı olarak ifade edilir. Killerdeki değişebilir katyonlar H^+, Na^+, K^+, Ca^{+2} ve Mg^{+2}'dur. Yapılan araştırmalar montmorillonitin katyon değişim kapasitesinin 80 – 150 milieşdeğer olduğunu göstermiştir [15].

Genelde doğal veya sentetik kil minerallerinin katyon değiştirme kapasitesi 50 – 200 meq/100 g dır. Katyon değiştirme kapasitesi 200 ün üzerinde olanlarda tabakalar arası bağ kuvveti tabakaların ayrılmasına engel olacak kadar çok kuvvetlidir. Diğer taraftan bu kapasite 50 meq/100 g'ın altında olduğunda ise iyon değiştirme tabakaların ayrılması için yeterli olamamaktadır. Dolayısıyla tabakaların ayrılmasını sağlayabilecek organik katyon tipindeki şişirme maddeleri (swelling agent) kullanımı açısından iyon değiştirme kapasitesi 50–150 meq/100 g olan montmorillonit uygun bir kildir.

Katyon değişim kapasitesi, 100 gram kilin milieşdeğer Na_2O miktarı olduğundan 1 eşdeğer Na miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır [14].

$$\text{Eşdeğer Na} = \frac{Na_2O(\text{Mol.ağ.})}{\text{Toplam}(+)\,\text{veya}(-)\,\text{değer}} = \frac{46+16}{2} = 31 \text{ veya} \qquad (2.1)$$

1 milieşdeğer (1 meq/100g) % 0.031 olur.

2.1.2.4. Kil minerallerinin şişmesi

Killerin en belirgin özelliği su ya da polar madde adsorpsiyonu ile hacminin değişmesidir. Bu açıdan kil mineralleri şişen (smektit) ve şişmeyen (mika) tip olarak sınıflanır. Doğal şişen kil mineralleri Na^+, Li^+ gibi hidratlı katyonlara sahiptirler. Smektitler hava neminin adsorplanmasıyla bile şişer. Şişmeyen kil mineralleri genellikle tabakalararası katyon olarak hidratlı olmayan K^+ ve iki değerlikli katyon

içerirler. Kil minerallerinin şişme özellikleri değişebilir katyonların tipine ve sayısına bağlıdır [16].

2.1.2.5. Montmorillonit

Montmorillonit $Na_{0,2}$ $Ca_{0,1}$ Al_2 Si_4 O_{10} $(OH)_2$ $(H_2O)_{10}$ ampirik formülüne sahip bir mineraldir. Kristal yapısı monoklinik – prizmatik, beyazdan kahverengi – yeşilimsi sarıya kadar renklerde ortalama yoğunluğu 2.35 g/cm^3 , molekül ağırlığı 549.07 g/mol olan ve 1.5 – 2 sertlikte çok ince tozdur.

Tek başına montmorillonit kristalleri son derece ince, taneli ve pek düzenli olmayan dış çizgilere sahiptir. Bir montmorillonit kristali genellikle 15 – 20 silikat biriminden oluşur.

Montmorillonitin tiksotropi özelliği, su ile temasa geçtiğinde jel, çalkalandığında sıvı hale gelebilme özelliğidir ki mühendislik çalışmalarında bundan çok yararlanılır[14].

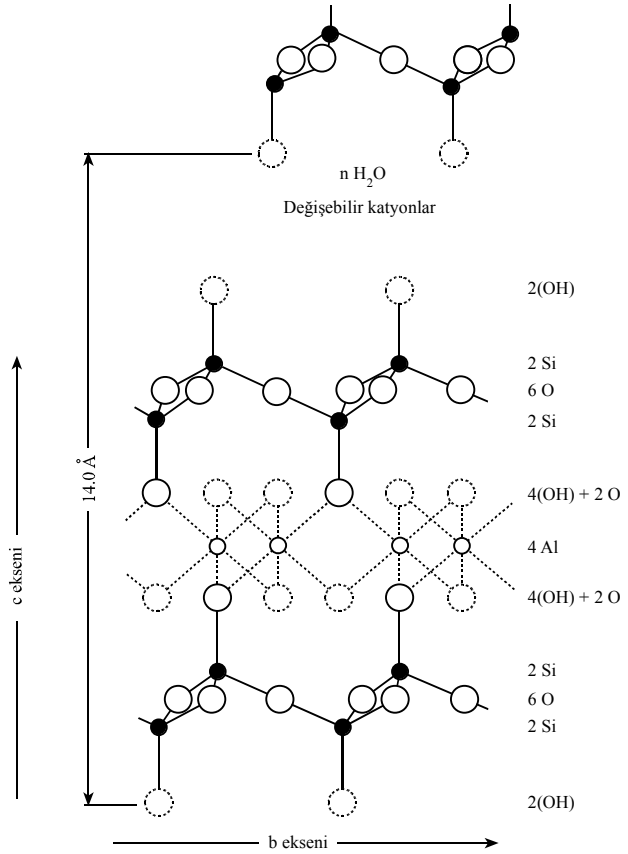
Basal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne bağlı olarak montmorillonitlerde iki tip şişme olur: Kristalsi ve ozmotik şişme. Kristalsi şişme su moleküllerinin birim tabakalararasına girmesi sonucunda oluşur [17,18]. Adsorplanan su moleküllerinin birinci tabakası hekzagonal yapıdaki oksijen atomlarına hidrojen bağları ile bağlanması ile oluşur [19]. Değişebilir katyon olarak Na^+, Li^+ gibi hidratlı katyonlara sahip olan montmorillonitler 30 – 40 Å 'a kadar şişerler hatta bu bazen yüzler mertebesine kadar çıkabilir. Bu tip şişme ozmotik şişme olarak adlandırılır [20].

Montmorillonitler değişebilir katyon olarak çok değerlikli katyona sahip olduklarında çok fazla şişmezler. Bunun nedeni katyon ve silikat tabakaları arasındaki çekme kuvvetinin iyon hidrasyonunun itici etkisinden daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır [16].

Montmorillonitler ayrıca polar ya da iyonik karakterdeki organik karışımların da tabakalararasına girmesine olanak tanırlar. Organik karışımların adsorpsiyonu organo-kompleks montmorillonitlerin oluşmasına neden olur [21]. Kil minerallerinin özellikle tabakalararasına büyük moleküllerin girmesi ile şişmesi X ışınları kırınımı (XRD) çalışmaları ile saptanır [22,23].

Smektit grubu killere dahil olan montmorillonitler 2:1 tabakalı yapıya sahiptirler. Montmorillonitin kristal yapısı, silisyum-oksijen (Si-O) tetrahedral tabaka ile iki Si-O tabaka arasında bulunan (Al-O-OH) oktahedral tabakadan meydana gelmiştir. (Si-

O) tabakalarında, silisyum atomları 4 oksijen atomu ile bağlanmıştır. Oksijen atomları merkezde bir silisyum atomu olmak üzere düzenli bir tetrahedronun 4 köşesine yerleşmiştir. Tabakalarda herbir tetrahedronun 4 oksijen atomundan üçü komşu tetrahedral yapılar tarafından paylaşılır. Herbir tetrahedronun dördüncü oksijen atomu şekilde de görüldüğü gibi aşağıya doğru yönlenmiş durumdadır ve alümina oktahedral tabakasının (OH) grupları ile aynı düzlemdedir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Montmorillonitin Kristal Yapısı

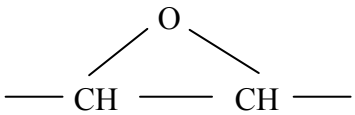
Al-O-OH tabakalarında Al atomları sekiz oksijen atomuyla ya da bir oktahedranın altı köşesi üzerinde merkezleri olan Al atomlarının çevresinde lokalize olmuş hidroksil (OH) gruplarıyla bağlıdır. Oksijen atomlarının komşu oktahedranlarla paylaşılması sonucu oluşan yapı şekilde görülmektedir. Oksijen atomları ya da hidroksil grupları iki paralel tabaka olarak uzanır. Oksijen atomları ve hidroksil grupları hegzagonal sıkı bir yapı oluştururlar. Tetrahedral ve oktahedral tabakalardaki benzer simetri ve aynı boyut oksijen atomlarının bu tabakalar arasında paylaşılmasını sağlar. Tetrahedral tabakadan çıkan dördüncü oksijen atomu

oktahedral tabaka tarafından ortak kullanılır. Montmorillonitte bir alümina tabakası oksijen atomlarını iki tetrahedral tabaka ile paylaşır. Bu tip killer üç (2:1) tabakalı mineral olarak adlandırılır. Böylece bir oktahedral ve iki tetrahedral tabakadan oluşan yapı bir birim hücre olarak tanımlanır. Bu tabakalar birbirine iyonik bağlarla herbir birim hücre ise birbirine zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlıdır. Yüzlerce birim hücrenin üstüste gelmesi ile montmorillonit minerali meydana gelir [24,25,26].

2.2. Epoksi Reçinelerin Genel Özellikleri

Epoksi reçinesi, yapısında epoksit gruplarını içeren çapraz bağlı polimere verilen addır [27].

Epoksi reçineler kür edilmiş prepolimer reçinelerdir. Prepolimer reaktif epoksi gruplar aşağıdaki formülle gösterilir.



(2.2)

Epoksi reçineler termoset polimerlerin en önemli sınıfını teşkil eder. Epoksiler uzay ve denizcilik çalışmalarında kullanılan yapısal kompozit bileşeninin en önemli matriks polimeridir.

Epoksilerin diğer termoset polimerlere göre en önemli avantajı kürleşme sırasında ne uçucu bileşen ne de herhangi bir kondensasyon ürünü oluşur. Epoksilerin diğer avantajları, a) özelliklerinin geniş bir aralıkta değiştirebilirliği, b) kürleşme sırasında büzülmenin azlığı, c) kimyasalların ve çözücülerin pek çoğuna iyi dayanıklılık (çok iyi su dayanıklılığı), d) pek çok elyaf ve dolgu maddesine iyi yapışabilirlik (her türlü yüzeye çok iyi yapışabilme performansına sahiptirler. Kat üstüne kat uygulama kolaylığı sağlarlar), e) yorulma ve deformasyona iyi dayanım, mükemmel kopmazlık, sertlik ve esneklik özellikleri, f) iyi elektriksel özelliklerdir.

Ancak epoksi kullanımında bazı dezavantajlar da bulunmaktadır: a) neme duyarlılık , b) tokluk ve yüksek sıcaklığa dayanım özelliklerinin bir arada sağlanmasının zorluğu, c) diğer termosetlere nazaran yüksek teknolojiye gereksinim duyması, d) UV ile bozunmaya duyarlılık, e) pahalı bir malzeme oluşu.

Bu dezavantajlarına rağmen, yüzey kaplamalar, yapışkanlar, elektronik ve mikroelektronik teknolojisinde suya, ısıya ve kimyasallara dayanımından dolayı yaygın olarak kullanılırlar. Bu dezavantajlarının yenilmesi ve kürleşme zamanının

kısaltılması önemli olduğu için epoksiler ile ilgili çalışmalar pek çok araştırıcının ilgisini çekmiştir.

Reçinenin kür olması, bütün reaktif grupların reaksiyona girmesiyle olur. Epoksi reçineler teknik özelliklerinden dolayı pek çok sektörde yaygın olarak kullanılırlar. Epoksi reçine monomerleri orta seviyeli reaktif malzemelerdir. Çapraz bağ reaksiyonu, reçinenin hidroksil ve epoksit grupları arasında meydana gelir. Uygun bir katalizör eşliğinde, epoksi reçineler yüksek molekül ağırlıklı ürünler oluştururlar.

Epoksi reçinenin, epoksit grupları ve hidroksil grupları, başka bir reçinenin reaktif grupları ile reaksiyon vererek, boya ve vernik imalatında kullanılan değişik performanslara sahip ürünler meydana getirirler [28].

Yüzey koruma sistemlerinde kullanılan epoksi reçineler ise epoksinin eşdeğer ağırlığına göre çeşitli sınıflara ayrılır;

Epoksit eşdeğer ağırlığı 180-475 arasında olan epoksiler, iki komponentli düşük derecede sertleşen sistemler ile solventsiz epoksi boya hazırlanmasında kullanılır.

Epoksit eşdeğer ağırlığı 700-1000 arasında olan epoksiler, epoksi-ester reçinelerinin imalatında kullanılır.

Epoksit eşdeğer ağırlığı 1500-3200 arasında olan epoksiler, fırın boya üretiminde kullanılır.

Epoksit eşdeğer ağırlığı 5000 ve daha yüksek molekül ağırlıklı epoksi reçineler termoplastik özellik gösterirler. Termoplastik filmleri oluşturmak için yeterli molekül büyüklüğüne sahiptirler. Termoplastik üretan reçinelerde, çapraz bağ olmamasına rağmen oluşan film mükemmel yapışma performansına, kimyasal dayanıma ve esnek bir yapıya sahiptir [29].

2.2.1. Epoksi reçinelerin sentezi ve üretimi

Polihidroksi bileşikler ile epiklorhidrinin reaksiyona girmesiyle epoksi reçine üretimi en çok kullanılan yöntemdir. Polihidroksi bileşiği olarak genellikle di fenil propan (bisfenol A) kullanılır. Bisfenol A'nın mol oranı epiklorhidrine göre yüksek tutulursa yüksek molekül ağırlıklı epoksi reçineler elde edilir. Epoksi reçinesindeki "epoksit" grubu lineer yapı özelliği gösterir. Hidroksil grupları (-OH) ise polimer içinde dallanma ve çapraz bağ yapma özelliğine sahiptir.

Epoksi reçine üretiminde (0)'dan (30)' a kadar (n) değerine sahip epoksi reçine imalatı mümkündür. Yüzey koruma malzemelerinin hazırlanmasında (n) değeri 12'ye kadar olan reçineler kullanılır [30].

Tablo 2.1. Epoksi Reçinede n Değerine Bağlı Bazı Özelliklerin Değişimi

n DEĞERİ	MOLEKÜL AĞIRLIĞI	EPOKSİ EKİVALENT AĞIRLIĞI	YUMUŞAMA DERECESİ
(0-1)	350-600	170-310	< 40 ° C
(1-2)	600-900	310-475	40-70 ° C
(2-4)	900-1400	475-900	70-100 ° C
(4-9)	1400-2900	900-1750	100-130 ° C
(9-12)	2900-3750	1750-3200	130-150 ° C

2.2.2. Epoksi reçinelerin sertleşmesi

Epoksi reçineleri, sertleşmeyi sağlayan ajanlarla birlikte mükemmel özellikler verirler. Sertleşme ajanları, epoksi reçinesinin hidroksil ve epoksit grupları ile reaksiyon verirler. Kararlı karbon-karbon, karbon-oksijen, karbon-azot bağlarını oluşturarak polimer zincirinin dayanıklılığını yükseltirler.

Bu kararlı bağlar, reçinenin mükemmel kimyasal ve çözücü dayanımı göstermesini sağlar. Aynı zamanda reçinenin diğer fiziksel özelliklerini artırarak geniş kullanım alanları da yaratırlar.

Çapraz bağ oluşmasını sağlayan ve epoksi reçinesi ile reaksiyona girecek olan aktif gruplu materyallerin doğru seçilmesi, reçine filminin özelliklerini ve performansını yükselterek çok çeşitli yerlerde kullanma imkanı verir [27].

2.2.2.1. Asit anhidrit (ftalik anhidrit) ile reaksiyon

Epoksi reçineleri sertleştirmek için asit anhidrit veya karboksil fonksiyonlu polimer sertleştiriciler kullanılır. Reaksiyon üç aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada asit anhidritin, anhidrit halkasını açmak için, anhidrit kökü ile epoksi reçinesindeki

hidroksil grupları reaksiyona girerek mono esterleri oluştururlar. İkinci aşamada oluşan karboksil grupları, hidroksi di esterleri oluşturmak için epoksit grupları ile tekrar reaksiyon verir. Üçüncü aşamada oluşan hidroksil grubu, başka bir asit anhidrit grubu ile reaksiyon verir ve epoksinin kürleşmesi sağlanır. Epoksi esterleri ile asit anhidrit arasındaki reaksiyon, katalizör ilave edilmezse çok yavaş bir reaksiyondur [30].

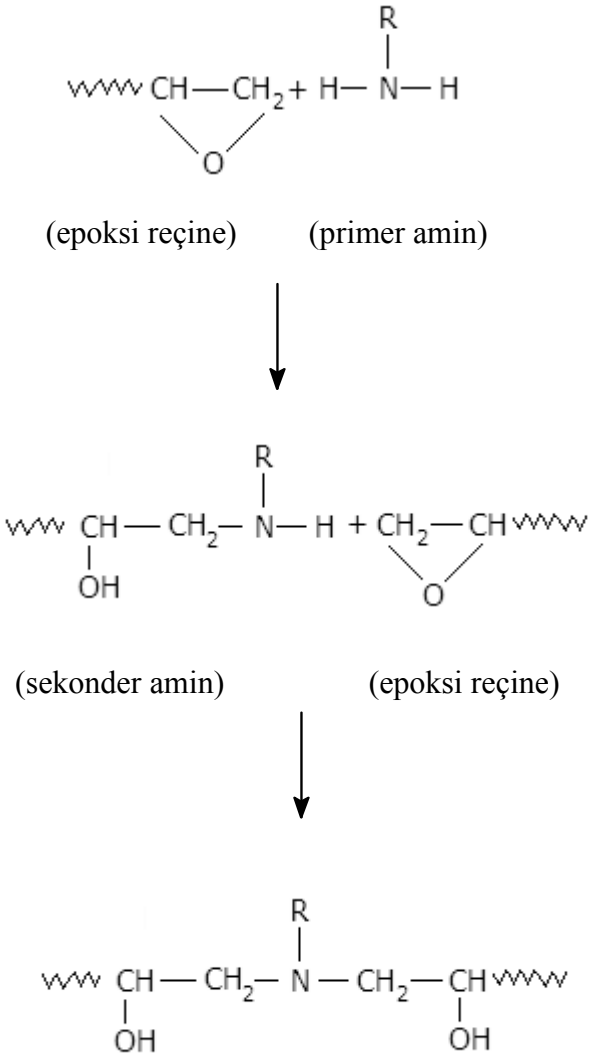
2.2.2.2. Metilol ve metilol eter grupları ile reaksiyon

Metilol veya metilol eter gruplarını içeren reçineler, epoksi reçinelerin hidroksil ve epoksit grupları ile reaksiyon verirler. Bu nedenle epoksi reçineler, amino ve fenol formaldehit reçineler ile reaksiyona girerek performansları çok yüksek ürünler oluştururlar. Epoksi reçine ile amino veya fenol formaldehit reçine arasındaki reaksiyon asidik bir katalist eşliğinde gerçekleştirilir ya da 100 °C'nin üstünde ısı verilerek reaksiyona girmeleri sağlanır. Amino ve fenol formaldehit reçineleri ısı ile kendiliğinden reaksiyon verirler. Epoksi reçine ile de oluşturdukları filmin çapraz bağ yoğunluğu çok fazla artar. Epoksi reçineler, amino ve fenolik reçineler ile oda sıcaklığında çok yavaş reaksiyon verirler ve genelde tek bileşenli epoksi sistemlerinde kullanılırlar [30].

2.2.2.3. Primer ve sekonder aminler ile reaksiyon

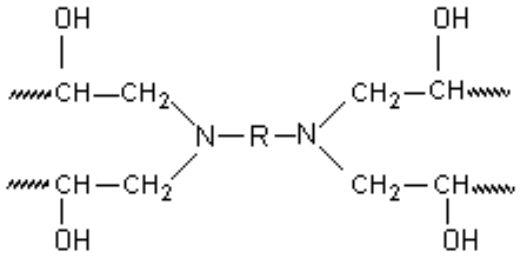
Primer alifatik aminler, epoksi reçineler ile oda sıcaklığında reaksiyon verirler. Aminler epoksi reçine molekülündeki epoksit grupları arasında tersiyer amin bağlarını oluşturmak için iki epoksit grubu ile reaksiyon verirler. Bu reaksiyon sonucunda, daha sonra çapraz bağları oluşturacak hidroksil (OH) grupları meydana gelir.

Polimer zincirinde oluşan hidroksil (-OH) grupları, daha sonra reaksiyona girerler. Ortamdaki primer ve sekonder aminlerin mevcudiyeti, epoksi grupları ile hidroksil (-OH) grupları arasındaki reaksiyonu durdurur. Ortamda primer ve sekonder amin kaldığı zaman tersiyer amin bir katalizör gibi hareket ederek hidroksil grupları ile epoksit grupları arasındaki reaksiyonu başlatır. Bu sebepten dolayı epoksi reçinelerin sertleşmesi iki kademeden meydana gelir. İkinci kademede çapraz bağlar oluşarak epoksi filmin performansı daha da yükselir.



Şekil 2.2: Epoksi Reçinenin Sertleşme Mekanizması

Her bir primer amin, epoksi reçinesine göre di fonksiyoneldir. Etilen di amin gibi primer di aminler kullanıldığı zaman, epoksi reçinesi çok fazla çapraz bağ içeren bir yapıya sahip olur.



Şekil 2.3: Çapraz Bağlanmış Epoksi Reçinesi

Pratikte, primer alifatik aminler sertleştirici olarak kullanıldığı zaman çok hızlı buharlaşma özelliklerinden dolayı, epoksi reçine içerisindeki görevini yapamadan ortamı terk ederler. Bu sebepten dolayı tercih edilmezler. Bunun yerine daha yüksek molekül ağırlıklı poli amin ve poli amid gibi sertleştiriciler kullanılır. Bu tür sertleştiriciler buharlaşma hızları düşük olması nedeniyle görevlerini tam olarak yaparlar. Bunun sonucunda oluşan filmin performansı da yükselir. Genel olarak iki komponentli sistemlerde, poli aminlerin dimer asit ile oluşturdukları ürünler sertleştirici olarak kullanılır.

Aromatik aminler, alifatik aminler kadar reaktif değildir. Genel olarak aromatik aminler epoksi reçinesi ile 200 °C 'de reaksiyona girerek sertleşirler. Bundan dolayı oda sıcaklığında epoksi reçine ile reaksiyona girmeyeceği için tek komponentli epoksi reçinelerin hazırlanmasında kullanılır [30].

2.2.3. Epoksi reçine sertleştirme sistemleri

2.2.3.1. Oda sıcaklığında sertleşme

Epoksi reçinelerin sertleşmesinde alifatik aminler ile poli amidler, poli amino amidler kullanıldığı zaman oda sıcaklığındaki reaktivitelerinden dolayı performansları mükemmeldir. Aminler epoksi reçineye ilave edildiği zaman kullanma süreleri bir kaç saatten bir kaç güne kadar değişir. Karışımın kullanım süresi, epoksi reçinenin cinsine, sertleştirici olarak kullanılan çözücünün çeşidine ve aynı zamanda depolama şartlarına bağlıdır. Karışımın kullanma süresi genelde 8-12 saat olarak düzenlenir.

Genel olarak sertleştirici olarak kullanılan alifatik aminler şunlardır.

1- Di aminler

a) Etilen di amin

b) Hekza metilen di amin

c) Propilen di amin

2- Poli Fonksiyonel Aminler

a) Di etilen tri amin

b) Tri etilen tetra amin

c) Tetra etilen penta amin

d) Penta etilen hekza amin

2.2.3.2. Isı ile sertleşme

Isı ile sertleşme, epoksi reçinesinin epoksit ve hidroksil grupları ile reaktif gruplara sahip aromatik aminler, asit anhidritler, amino ve fenol formaldehitler arasında meydana gelir. Epoksi reçine ile aromatik sertleştiricili karışım oda sıcaklığında stabil olduğu için tek komponentli epoksi sistemlerinde kullanılır.

Genel olarak 4,4 metilen di amin veya meta fenilen di amin gibi aromatik sertleştiriciler kullanılır. Tamamen sertleşmeleri için 200 °C'nin üstünde ısıya ihtiyaç duyarlar. Sertleşen filmler mükemmel fiziksel ve kimyasal dirence sahiptirler. Ticari olarak satılan asit anhidrit sertleştiricileri; ftalik anhidrit, tri mellitik anhidrit ve hekza hidro ftalik anhidrittir. Amino ve fenol formaldehit reçineler, sertleştirici madde olarak kullanıldığı zaman son derece sert, esnek olmayan, kimyasal ve çözücü dayanımı iyi olan, asidik ve bazik ortamlara mukavemeti mükemmel olan filmler oluştururlar [31].

2.2.3.3. UV ışıması

UV ışınlarının düşük nüfuz etmeleri ve sınırlı doz hızlarından dolayı epoksi reçine kür sistemlerinde kullanımı kısıtlıdır [32].

2.2.3.4. Gama ışını

Cobalt 60 ile doğal kaynaktan üretilen gama ışıması çok fazla radyasyon tehlikesi ve çevresel problemlerden dolayı pek tercih edilmemektedir [32].

.2.2.3.5. Elektron tanecik ışıması

Epoksi kür sistemlerinde hızlandırılmış ve etkili bir kürleşme metodu olan bu sistemin yatırım maliyeti çok aşırı yüksektir [32].

2.2.3.6. Elektro manyetik ışıma (mikro dalga yayınımı)

Elektro manyetik ışımada mikrodalga frekans aralığı, ısıyı doğrudan numunenin içerisinde oluşturmaktadır. Böylece kür edilme hızlanarak çapraz bağlı moleküler yapı oluşturarak düşük kür edilme ısısına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da bize yüksek

verimlilik, daha hızlı ürün elde etme, düşük maliyet, daha üniform yapıda kür ve geliştirilmiş fiziksel ve mekanik özellikler sağlamaktadır [31,32].

Mikrodalganın kürleşme hızına etkileri Boey, Yap ve Chia tarafından 1999 yılında yayınlanan bir çalışmada epoksiamin sistemlerinde incelenmiştir. Yapılan çalışmada farklı kürleştirici maddelerin epoksi sistemleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ticari adı Araldite GY6010 olan bisfenol A bazlı epoksi reçine hem ısı etkisi ile hem de mikrodalga ışıması ile kür edilmiştir. Kürleştirici olarak üç farklı (4,4 diamino-di-fenyl-sülfon (DDS), 4,4 diamino difenil-metane (DDM) ve meta-fenilen-diamine (mPDA)) madde kullanılmıştır. Mikrodalga ile kürleştirme 2.45 GHz te 200 W ile 600 W arasındaki çeşitli mikrodalga güçlerinde gerçekleştirilmiştir. Düşük güçlerde kürleşme derecesinin de düşük olduğu gözlenmiştir. Ayrıca DDM ve mPDA nın DDS'ye nazaran daha reaktif olduğu belirtilmiştir [32].

2.3. Silikonların Genel Özellikleri

Silikon (siloksan) terimi n = 1 – 3 ve m ≥ 2 olmak üzere $(R_nSiO_{(4-n)/2})_m$ yapısındaki sentetik polimeri gösterir. Silikonlar, ana zincirde silisyum-oksijen tekrarlanabilir ünitelerinin yanında silisyum-karbon bağlarıyla silisyum atomuna bağlanmış organik R grupları içerir. Ticari silikonlardaki bu R'ler metil, daha uzun alkil, floroalkil, fenil, vinil vb. gruplar olabilir [33,34].

Metil gruplarının yerini daha uzun alifatik gruplar (C_2–C_8) alırsa elde edilen polisiloksanların uyuşabilirliği artmaktadır. Kopolimerin Tg'si dahi, kopolimerin bileşiminden ve alkil birimlerinin uzunluğundan etkilenir. Bir poli (dietil siloksan) homopolimerinin Tg'sinin (-143 °C), saf poli (dimetil siloksan)ın Tg'sinden 20 °C daha düşük olması ilginçtir. Ancak daha uzun zincirli alifatik substituentler oksidasyona, (metil gruplarından dolayı) daha az dayanıklıdır.

Genellikle silikon veya silikon elastomerleri olarak bilinen poliorganosiloksanlar, 1940'lardan itibaren ticari önem kazanmışlardır. Bu önem diğer polimerlerde rastlanmayan pek çok ilginç özelliği birarada bulundurmasından ileri gelir.

İlginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında, termal ve yüzey özellikleri açısından cazip (düşük yüzey gerilimli ve düşük yüzey enerjiye sahip) olmakla birlikte mekanik olarak malzeme amaçlı kullanılmak için çok zayıftırlar. 500 000 molekül ağırlıklı olanları bile, camlaşma geçiş sıcaklıkları çok düşük olduğundan (örneğin PDMS için Tg = -123 ^{0}C) oda sıcaklığında viskoz sıvıdırlar [35].

Polisiloksanlar, düşük çözünürlük parametreli (7.5 (Cal $cm^{-3})^{1/2}$) olduklarından pek çok organik polimer (örneğin, PS için 9.1(Cal $cm^{-3})^{1/2}$) ile uyuşabilir karışımlar meydana getiremezler. Ayrıca gaz geçirgenlikleri yüksek, kimyasal ve fizyolojik olarak inert, hidrofobik özellikte polimerlerdir.

Mekanik özelliklerini iyileştirmek için siloksan içeren karışımlar hazırlanmaya çalışılmış olmakla beraber termodinamik olarak diğer organik polimerlerle karışamaması ve zamanla yüzeye göçerek karışımdan ayrılması nedeniyle ara faz problemi ile karşılaşılmıştır.

Bu problemin üstesinden gelebilmek için silikon içeren blok ve graft kopolimerler sentezlenerek silikonun ilginç özelliklerinin kullanılabileceği ve belli mekanik dayanımı olabilen malzemeler hazırlanabilir.

Özel uygulama alanlarında çok fazlı kopolimerlerin öneminin daha da anlaşılması ile siloksan içeren blok kopolimerler, biomalzemelerde, fotoresistlerde, gaz ayırma membranlarında, elastomerler ve emülsifiyanların kullanıldığı alanlarda özel ilgi görürler.

2.4. Nanokompozitler

İki veya daha çok farklı form veya bileşimdeki maddelerin makroboyutta bir araya gelerek, ara fazların belirgin olarak gözlenebildiği, iki veya daha çok fazlı karışımlar klasik kompozit malzemelerdir [4]. Diğer bir ifadeyle kompozit malzeme, belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı maddenin bir araya getirilmesiyle meydana gelen malzeme grubudur. Bu maddeleri bir araya getirmede amaç, bileşenlerin hiç birinde tek başına mevcut olmayan, bileşenlerinden daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretmektir.

Çoğu ticari kompozit malzemelerde yapısal birim mikrometre (10^{-6} m) büyüklüğünde olup matriks yapının mekanik özelliklerini iyileştirmek için kullanılır. Temel yapıtaşları nanometre (10^{-9} m) büyüklüğünde olan kompozitlere ise nanokompozitler denir.

Nanokompozitler matriksin yapısına bağlı olarak üç gruba ayrılırlar:

Metalik nanokompozitler

Seramik nanokompozitler

Polimerik nanokompozitler

Genellikle matriks yapının performansını artırmak için nanotanecikler anisometrik bir yapıya sahiptir:

Tabakalı

Lifsi

Midye kabuksu

Küresel

Nanotaneciklerin güçlendirici etkisi, uzunluğun veya kalınlığının tanecik çapına oranı (görünüş oranı; aspect ratio, p) ve tanecik matriks arasındaki etkileşime bağlıdır. p > 500 olan taneciklerde güçlendirme etkisi maksimum değerine ulaşır. Dolayısıyla bu taneciklerin çok küçük miktarları bile çok büyük etki yapabilir. Yüzey enerjileri çok yüksek olan bu nanotaneciklerin boyutları çok küçük olduklarından ışığın geçirgenliğine etki etmezler. Bu şekilde, ışığı geçirebilen mukavemetli yapılar ancak nanokompozitler ile sağlanabilir. Genellikle hacimce % 2-3, kütlece % 6 dan az nanotanecikler içerdiklerinden nanokompozitler tek bir madde gibi davranırlar ve başka katkı maddeleri ile de kolayca modifiye edilebilirler.

2.4.1. Polimer nanokompozitler

Polimer nanokompozitler (PNK), polimerin özelliklerini iyileştirmek amacıyla organik polimer bir matriks içerisine inorganik nanotaneciklerin dağılması ile oluşurlar. PNK ilk kez 1985 yılında Toyota Araştırma Grubu [36-38] tarafından tanımlanmıştır ve poliamid-kil organik-inorganik hibridi üzerine ilk patentler de bu grup tarafından alınmıştır [39-42]. Polimer nanokompozitler endüstri için önemli plastiklerdir. Burada kullanılan killerin kalınlıkları 1 nm'den küçük veya eşit, genişlik ve uzunlukları ise 100 – 1000 nm civarındadır. Nanokompozitlerin en önemli özelliği % 2–3 gibi çok az miktarlarda kil tanecikleri içeren numunelerin performansının % 30-50 gibi güçlendirici dolgu maddesi içeren klasik (cam elyaf vs. gibi) polimer kompozitler ile aynı olmasıdır.

Özellikleri orijinal polimer ile kıyaslandığında çok etkileyici gelişmeler gösteren silikat tabakalı polimer nanokompozitler günümüzün malzeme araştırıcılarının ilgi odağı olmuştur. Özelliklerdeki bu gelişmeler yüksek modül, mekanik dayanıklılık ve ısı direncinde artış, gaz geçirgenliği ve alevlenmede azalma ve biyo bozunabilir

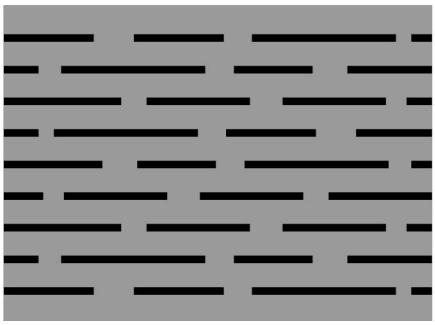
polimerlerde bozunabilirlikteki artış olarak gösterilebilir. Bu özelliklerdeki gelişmelerin ana sebebi klasik kompozitlerden farklı olarak nanokompozitlerde matriks ve tabakalı silikatlar arasındaki yüzeyler arası etkileşimlerdir. Tabakalı silikatlar 1 nm kadar tabaka kalınlığına ve yüksek görünüm oranına (10 ~ 1,000) sahiptirler (Şekil 2.4). Bu tabakalı mineralin her bir plakasına "platelet" adı verilir. Kütlece yüzdesi çok az da olsa tabakalı silikatların polimer matriks içerisinde düzenli dağılımı çok büyük yüzey alanları oluşturur [43,44].

Polimer ile tabakalı yüzeyleri arası etkileşimlerin dayanıklılığına bağlı olarak, üç farklı yapıda nanokompozitten bahsedilebilir [43].

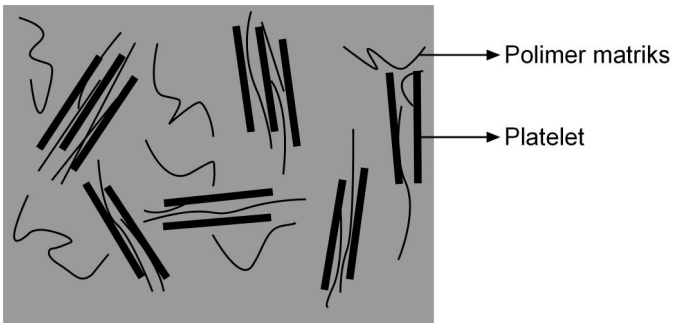
1. "intercalated" nanokompozitler: Kil minerallerinin tabakalarının arası en az 1 nm ayrılacak şekilde ve grup olmaksızın polimer zincirlerinin silikat tabakalarının arasına girerek kristalografik anlamda düzenli bir biçimde yerleşmesi "intercalated" nanokompozit yapısını tanımlar (Şekil 2.5).

2. "flocculated" nanokompozitler: Kümeleşmiş "flocculated" nanokompozit yapısı ise "intercalated" nanokompozit yapısına çok benzer. Ancak bu yapıda silikat tabakaları bazı yerlerde, silikat tabakalarında hidroksillenmiş uçların bir araya gelmesinden dolayı kümelenmiş şekilde gözükür (Şekil 2.6).

3. "exfoliated" nanokompozitler: Her bir bağımsız tabakanın sürekli polimer matrikste düzensiz ve homojen bir şekilde dağılmasına rağmen kil miktarına bağlı olarak tabakalar belirli bir ortalama uzaklık gösterirler. Genellikle "exfolited" nanokompozitlerde birim hacimdeki kil miktarı "intercalated" nano kompozitlerinkine göre daha düşüktür (Şekil 2.7).



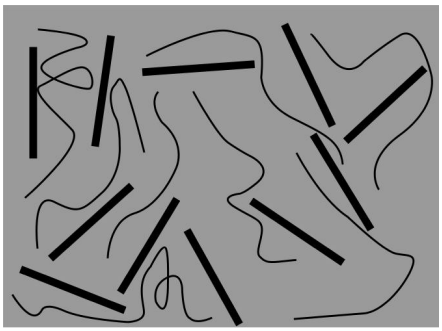
Şekil 2.4: Tabakalı Silikatların Genel Yapısı



Şekil 2.5: "İntercalated" Yapıdaki Nanokompozit



Şekil 2.6: "Flocculated" Yapıdaki Nanokompozit



Şekil 2.7: "Exfoliated" Yapıdaki Nanokompozit

Polimer ile tabakalı silikatların fiziksel karışımları faz ayrımı gösterdiklerinden bir nanokompozit oluşturmazlar. Birbiri ile karışmayan sistemlerde örneğin klasik dolgulu polimerlerde organik ve inorganik bileşenler arasında faz ayrımı ve zayıf etkileşimler olduğundan dolayı malzeme zayıf mekanik ve ısıl özellikler gösterir.

Tam tersi, bir polimer nanokompozitte ise polimer ve silikat tabaları arasındaki güçlü etkileşimler nanokompozite benzersiz özellikler kazandırır.

Başlangıçtaki tabakalı silikat genellikle hidrate Na^+ ve K^+ iyonları içerir. Açıkça, bu başlangıç durumunda tabakalı silikatlar polietilen oksit (PEO) veya polivinilalkol (PVA) gibi sadece hidrofilik polimerlerle karışabilir.

Diğer polimer matrikslerde de karışabilmesini sağlamak için hidrofilik silikat yüzeylerin organofilik hale getirilmesi gerekir. Bu durum genellikle iyon değiştirme reaksiyonları ile çözülür. Bu reaksiyonlarda primer, sekonder, tersiyer ve kuvaterner alkil amonyumu veya alkil fosfonyum katyonları içeren katyonik yüzey aktifleyiciler kullanılır [45,46].

Organosilikatlardaki alkil amonyum ve alkil fosfonyum katyonları inorganik yapının yüzey enerjisini düşürür, polimer matriksin ıslanma özelliklerini iyileştirerek daha geniş tabakalar arası boşluklar oluşturur. Ayrıca alkil amonyum ve alkil fosfonyum katyonları, fonksiyonel grupların polimer matriksle tepkimeye girmesini destekler, bazı durumlarda monomerlerin polimerleşmesini hızlandırarak inorganik kısımla polimer matriks arasındaki yüzeyler arasındaki dayanıklılığını geliştirir [43,44]

2.4.2. Nanokompozitlerle ilgili son yıllarda yapılan çalışmalar

Nanokompozitler herhangi bir termoplastik veya termoset polimer ve doğal yada sentetik killer ile hazırlanabilir.

Nanokompozitler en az tek boyutta ve nanometre büyüklüğünde kuvvetlendirici bir katkı ile hazırlanmış kompozitlerdir. Bunların klasik kompozitlerden üstünlüğü çerçevesinde son 10 yılda üzerinde çok çalışılmıştır. Üretim teknikleri polistiren, polietilen gibi termoplastik ve epoksi gibi termoset polimerlere göre farklı olmakla beraber karakterizasyon metodları XRD, TEM, SEM, termal ve mekanik yöntemleri kapsamaktadır. Muhtelif çalışmalarda elde edilen üründe şişmiş kil tabakalarının dağılmasının (intercalated, flocculated veya exfoliated) tipi ve buna etki eden faktörler; kinetik ve termodinamik açıdan incelenmiştir.

2.4.2.1. Termoplastik nanokompozitler

1995 yılında Giannelis ve Messersmith in yaptıkları bir çalışmada yeni tip polimer-seramik nanokompozit organik olarak modifiye edilmiş mika tipi silikatın (MTS) iki boyutlu tabakalarının degrede olabilen poli(ε-kaprolaktam) matriksinde iyi

dağıtılmasıyla hazırlanmıştır. MTS'nin protonlandırılmış aminoasit türevleri silikat tabakalarının dağıtılmasının desteklemek ve ε-kaprolaktam monomerinin halka açılması polimerizasyonunu başlatmak için kullanılmış ve sonuç poli (ε-kaprolaktam) silikat tabakalarına iyonik olarak bağlanmıştır. Polimer zincirleri, ters iyon değiştirme reaksiyonu ile, silikat yüzeyinden serbestleştirilmiş ve bunun spektroskopik olarak saf poli (ε-kaprolaktam) ile aynı yapıda olduğu gözlenmiştir. PNC'nin kalın filmlerinin su buharı geçirgenliğini önemli miktarda azalttığı ve bunun silikat miktarına lineer olarak bağımlı olduğu belirtilmiştir. Hacimce % 4.8 silikat içeren nanokompozit örneklerde geçirgenliğin saf poli (ε -kaprolaktam) a göre bir katı kadar azaltıldığı rapor edilmiştir [47].

1995 yılında Giannelis ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada organik olarak modifiye edilmiş mika tipi silikatlar içerisinde polistirenin eriyik halde "intercalated" yapıda dağılım kinetiği X ışınları kırınımı ve geçirim (transmission) elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Monitörleme yöntemi ile polistrenin çeşitli molekül ağırlıklarında ve sıcaklıklarda "intercalated" yapıda nanokompozit oluşumunda dönüşüm hızları ölçülmüştür. Silikat tabakalarının temel parçacıklarına kütle taşınımı ve polimer zincirlerinin silikat galerileri içerisine belirgin olmayan geçişi sebebiyle hibrit oluşumu sınırlanmıştır. Hibrit oluşumunun aktivasyon enerjisi eriyikte kendiliğinden difüzyona uğrayan polistren için daha önce ölçülen ile aynı boyuttadır. Bu da silikat tabakaları arasındaki polimer zincirlerinin hareketliliğinin eriyik halde olduğu durumla en azından karşılaştırılabilecek boyutta olduğunu gösterir [48].

Giannelis ve arkadaşlarının 1995 yılında yaptıkları bir çalışmada polimer elektrolite inorganik bir dolgu maddesi ilavesi ile polimer bazlı pillerin elektrokimyasal performansı geliştirilmiştir. Dolgu maddesi olarak polimer nanokompozitlerin kullanımı ile parçacıkların boyutları küçültülerek elektrolizin performansında iyileştirme sağlanmıştır. Polietilen oksitin Na^+ ve Li^+ iyonları yerdeğiştirmiş tabakalı bir silikat içerisinde "intercalated" yapıda dağılmasıyla hazırlanan nanokompozitin özellikleri rapor edilmiştir [49].

Giannelis ve Vaia'nın 1996 yılında yaptıkları bir çalışmada alkil amonyumla fonksiyonlandırılmış silikatların stiren türevli polimerlerde polimerin eriyik halde "intercalated" yapıda dağılmasına, silikatın fonksiyonlandırılmasının, tavlama sıcaklığının, polimerin molekül ağırlığının ve bileşen etkileşiminin etkileri incelenmiştir. Hibrit oluşumu, silikat tabakalarının birim yüzey sayısı, alkil

amonyum zincirlerinin büyüklüğü ve dolayısıyla modifiye silikat ve polimerin polar etkileşimlerine göre organik-modifiye silikatının optimum bir tabakalar arası yapıya haiz olmasını gerektirir. Bu organik modifiye silikatın tabakalar arası yapısının optimizasyonu yüzey ile potansiyel etkileşim yerlerinin maksimize edilmesi sırasında, tabaka ayrımı için fonksiyonlandırılmış zincirin konfigürasyonel serbestliğinin maksimize edilmesiyle sağlanır. Buna göre "intercalated" yapı için en başarılı polimer, polar karakter gösteren veya Lewis asit/bazı gruplar içerenler olduğu sonucuna varılmıştır [50].

1997 yılında Kavasumi ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada polipropilen-kil hibriti üç maddenin eriyik halde karışımı ile hazırlanmıştır: Polipropilen, maleik anhidrit ile modifiye edilmiş polipropilen oligomeri (PP-MA) ve stearilamonyum ile "intercalated" yapıya ulaşmış kil. Hibrit yapıdaki kile ait 10 Å kalınlığındaki silikat tabakalarının dağılımı X ışınları kırınımı ve transmission elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Hibrit yapı içerisinde tabakaların homojen ve "exfoliated" yapıda dağılmasını sağlamada iki önemli faktörün olduğu bulunmuştur. Birincisi oligomerlerin tabakalar içerisindeki "intercalated" yapıda dağılma kabiliyetleri, ikincisi oligomerlerin polipropilen ile karışabilmeleridir. Elde edilen bütün hibritler PP-MA'nın hem "intercalated" dağılma kabiliyeti hem de karışabilme özelliklerini birlikte gösterdiği durumlar sonucu oluşmuştur. Özellikle camsı geçiş sıcaklığından 90 °C ye kadar olan sıcaklık aralığında, hibritlerin polipropilene kıyasla yüksek depolama modülü gösterdiği belirtilmiştir. 80 °C de mika ve karışabilir polipropilen-maleik anhidrit (PPMA) ten hazırlanan hibrit için ölçülen depolama modülü polipropileninkinin 2 kat, polipropilen / polipropilen-maleik anhidrit karışımınınkinin 2.4 kat daha yüksek ölçülmüştür. Ayrıca kil ve oligomer çeşitlerinin dinamik modül üzerine etkileri tartışılmıştır [36].

Yano, Usuki ve Okada kil minerallerinin boyutu ile oluşan poliimit-kil hibrit filmin özellikleri arasındaki ilişkiyi incelemişlerdir. Bunun için dört farklı boyutta (Hectrite, Saponite, Montmorillonit ve Sentetik Mika) kil minerali kullanmışlardır. Bütün bu kil numuneleri 10 Å kalınlığında olup farklı uzunluklarda (Hectrite 460 Å , Saponite 1650 Å , Montmorillonit 2180 Å, Sentetik Mika 2180 Å) silikat tabakalarından oluşmuştur. Yapılan çalışmada en uzun kil mineralinin oluşan hibrit filmin özelliklerinde en etkili iyileştirmeyi gerçekleştirdiği görülmüştür. Poliimit-mika hibrit filminde sadece yüzde iki mika eklenmesinin su buharı geçirgenlik katsayısını

dolgusuz poliimite nazaran % 10 dan daha az bir değere ulaştırdığı ve termal genleşme katsayısının orijinal değerinin % 60 ı seviyelerine düşürdüğü rapor edilmiştir [3].

1997 yılında Vaia ve Giannelis tarafından yapılan bir çalışmada bir ortalama alan teorisi, organik olarak modifiye tip silikatlarda polimer eriyik halde "intercalated" yapıda dağılmasının kafes modeli için geliştirilmiştir. Genelde, entropi ve enerji faktörlerinin birlikte etkileri polimer eriyik halde "intercalated" yapıda dağılmasının sonucunu belirler. Serbest enerji eğrileri ve bunların enerji ve entropi faktörlerine etkileri deneysel olarak da gözlenen üç olası karışmayan, "intercalated" ve "exfoliated" denge durumları için öneri getirir. Polimerin sınırlandırılmasından ileri gelen entropi problemi, yüzey aktif zincirlerin tabakalar ayrılmasından ileri gelen konformasyonel serbestliğinin artması ile karşılanabilir. Toplam entropi değişimi küçük olduğunda, polimer eriyik halde "intercalated" yapıda dağılmasının termodinamik olarak olası olduğu durumda sistemin iç enerjisindeki küçük değişim belirlenebilir. Tam tabaka ayrılması polimerin sınırlandırılmasından ileri gelen entropi probleminin üstesinden gelmek için çok tercih edilebilen polimer organik modifiye silikat etkileşiminin sağlanmasına bağlıdır. Alkil amonyum modifiye tabakalı silikatlar için, istenen enerji değişimi, polimer ve fonksiyonlu alkil yüzey aktifleyiciler arasında istenmeyen apolar etkileşimlerin boyutu ve sayısının minimize edilmesi sırasında, uygun polimer yüzey etkileşimlerinin boyut ve sayısının maksimize edilmesi ile sağlanır [51].

2000 yılında yapılan diğer bir çalışmada Suh ve arkadaşları doymamış polyester ve montmorillonit ile hazırlanan nanokompozitlerin özelliklerinin içerdiği kimyasal tepkimeler ile fiziksel etkileşimlerden dolayı hazırlama prosedürü ile çok ilişkili olduğunu göstermişlerdir. Nanokompozitin oluşum mekanizması ve özelliklerini incelemek için örnekler 2 farklı karıştırma metodu ile hazırlanmıştır. Birincisi klasik doymamış polyester ve dolgu kompozitlerinin hazırlanışında olduğu gibi eşzamanlı karıştırmadır. İkinci metod ise, doymamış polyester ve silikat tabakalı nanokompozit hazırlamada yeni bir yöntem olan ardışık karıştırma yöntemidir. Hazırlanan örneklerin yapıları X ışınları kırınımı yöntemi ve geçirim (transmission) elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Nanokompozit oluşma mekanizması DMTA cihazı ve reometre ile izlenmiş ve her iki yöntemle hazırlanan örneklerin özellikleri ve oluşum

süreçleri karşılaştırılmıştır. Kısmen "exfoliated" yapının ardışık karıştırma yönteminde karıştırma zamanının artırılması ile sağlandığı belirtilmiştir [52].

Sur ve arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan bir çalışmada polisülfano organokil nanokompoziti çözeltide dispersiyon tekniği ile hazırlanmış X ışınları kırınımı, TEM, çekme – gerilme ölçümleri ve termogravometrik analiz ile karakterize edilmiştir. X ışınları ve mikroskop sonuçları düşük kil yüzdeli örneklerde "exfoliated" yapının başarıldığını göstermiştir. Diğer ölçüm sonuçlarından mukavemetin, modülün ve termal kararlılığın iyileştirildiği gösterilmiştir [53].

2001 yılında yapılan bir çalışmada Tseng ve arkadaşları tarafından saf sindiotaktik polistiren (PS) ve organofilik kile diklorobenzende setil piridyum klorür (CPC) eklenmesiyle s-polistren/modifiye kil nanokompozitleri sentezlenmiş ve kilin nanokompozitte dağılması geniş açılı X ışınları kırınımı yöntemi ve TEM ile incelenmiştir. CPC nin s-PS ile kısmen uyumlu olduğu ve s-PS zincirlerinin kil tabakalarında "intercalated" yapıda olduğu belirtilmiştir. s-PS nanokompozitinin α- ve β- kristallerinin kristalizasyon davranışları FTIR ve DSC teknikleri ile incelenmiştir. Kilin ortamda bulunması s-PS kristallenirken β formda kristal oluşumunu kolaylaştırarak β formun termodinamik açıdan daha tercih edilir duruma gelmesinde çok önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır [54].

2001 yılında Zhou ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada seçilen poli(bisfenileter trifenilfosfat) hava kuvvetlerinde kullanılabilen bir kompozittir. Bu çalışmada bu polimerin "intercalated" ve "exfoliated" kil partikülleri ile kuvvetlendirilmesi teknikleri üzerinde çalışılmıştır. Sonuç nanokompozitin termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Zaten yüksek performans malzemesi olan polimerin termal dayanıklılığı bir miktar artırılmış ve modülünde önemli bir artış sağlanmıştır [55].

Simha ve arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan bir çalışmada poli ε-kaprolaktan farklı sıcaklık ve basınçlarda hazırlanmış eriyiğinin durum denklemi özel bir aparatla (Gnomix) incelenmiştir. Buna karşılık gelen ölçümler ağırlıkça % 1.6 montmorillonit "exfoliated" tanecikleri içeren nanokompozitte de yapılmıştır. Spesifik hacimde azalma 10 MPa da % 1, 150 MPa da % 1.4 olarak gözlenmiştir. Eriyik için deneysel ve teorik sonuçlarda mükemmel uyum sağlanmıştır. Nanotaneciklerin eklenmesi serbest hacim fraksiyonunda % 14 azalmaya neden

olmuştur. Bu kadar az nanotanecik eklenmesi bile çekme gerilmesinde % 14, modülde % 26 artışa, kopmada uzamada % 25 azalmaya neden olmuştur [56] .

Pinnavaia ve arkadaşları 2002 yılında yaptıkları bir çalışmada poli oksipropilen diaminin iki protonlu yapısının α,ω- $[NH_3CHCH_3CH_2(OCH_2CHCH_3)_x\ NH_3]^{+2}$ (x=2.6; 5.6 veya 33.1) montmorillonit ve fluorohektorit killeri ile tepkimesinden oluşan organokiller "intercalated" yapıda camsı epoksi-kil nanokompozitlerin oluşumunda kullanmışlardır. "Intercalated" onyum iyonları yüzey iyileştirici, galeriler içi polimerizasyon katalizörü ve kürleştirici madde olarak görev yapmışlardır. Yapılan çalışmada diamin ve kil ile hazırlanan nanokompozitlerin monoamin ile hazırlananlara nazaran polimer matriksteki alkil zincirlerinin yumuşatıcı etkisini düşürdüğü, nanokompozit oluşumunu hızlandırdığı ve mekanik özellikleri iyileştirdiği kaydedilmiştir [57] .

Utracki ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları bir çalışmada ticari poli ε-kaprolaktan eriyiği (PA-6) ve bunu temel olarak hazırlanmış ağırlıkça % 1.6 "exfoliated" yapıdaki polimer nanokompoziti (PNC) 300-500 K ve 0-150 MPa koşullarında 1/1 oranında karıştırılmış örneklerin basınç,hacim ve sıcaklık ilişkisi incelenmiştir. Kilin PA-6 ya katılması ile PNC nin spesifik hacmi yaklaşık %1 kadar düşürülmüş ve deneysel sonuçlar Sinha – Somcynsky'nin lattice – boşluk teorisi ile çok iyi uyum sağlamıştır. Literatürdeki deneysel ve bilgisayar simülasyon sonuçlarını temel alarak aşağıdaki modelin adaptasyonu sağlanmıştır:

Belirli boyuttaki yassı disk tanecikler belli kalınlıktaki katılaştırılmış PA-6 bir tek düze tabakayla kaplanmış böylece saçsı kil plakaları oluşmuştur. PA-6 nın geri kalanı matriksi teşkil etmiştir. Bunların hareketliliği ve diğer özellikler normal doğrultusundaki kil yüzeyinden mesafesiyle değişkenlik gösterir ve blok değerler bir asimtotik limit değere ulaşır [58].

2006 yılında Samakande ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, montmorillonit (MMT) modifikasyonu için polimerleşebilen katyonik yüzey aktif madde kullanılmıştır. Modifiye edilmiş MMT killeri stiren içine dağıtılmış ve bulk olarak polimerleşerek serbest radikal polimerizasyonu ile polistiren – kil – nanokompozitleri elde edilmiştir. "Exfoliated" yapıdaki ürünler etil surfmer – modifiye killeri, "exfoliated / intercaleted" karışım yapıları ise hidro etil surfmer – modifiye killeri ile elde edilmiştir. Nanokompozit yapılar düşük açı X ışınları

kırınımı ve TEM ile incelenmiştir. Saf polistiren gibi nanokompozitlerde de termal kararlılıkta iyileşme ve camsı geçiş sıcaklığında artış gözlenmiştir. Ayrıca nano-kompozitlerde kil ilavesi ile mekanik özelliklerin de iyileştiği saptanmıştır [59].

Zhong ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptığı bir çalışmada organik olarak modifiye edilmiş monmorillonit, etilen vinil asetat (EVA), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) çift vidalı extruderde karıştırılmıştır. Oluşan organokil – polietilen nanokompozitleri şişirilerek film haline getirilmiştir. Buna nanokompozit filmlerinin gerilme özellikleri, oksijen geçirgenliği, organokilin değişik tipteki polietilenler üzerine etkileri araştırılmıştır. Kil artışının polmer matriksin bir fonksiyonu olduğu bulunmuştur. Kil / EVA sistemlerinin mekanik ve oksijen geçirmezlik özellikleri kil miktarının artmasıyla artmaktadır. EVA'nın gerilme modülü ve oksijen geçirmezlik özelliklerinin her ikisinin de kütlece %5 lik kil ilavesi ile iki kat arttığı tespit edilmiştir [60].

2007 yılında Lee ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada kil / yüksek yoğunluklu polietilen HDPE nanokompozitleri "exfoliated" yapıda hazırlanmıştır. Bu olay bir çift vidalı ekstruderde eritilerek karıştırma yöntemi ile uzun zamanda gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin morfolojisi geniş açılı X ışınları kırınımı (XRD) ve geçirgenlik elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak aydınlatılmıştır. %0.05 – 1.0 aralığında küçük miktarda kil içeren nanokompozitlerin reolojik, gerilme özellikleri ve alev alma gecikmesi üzerine etkileri incelenmiştir. %1'den az olacak şekilde çok az miktarda kil kullanılarak yüksek derecede "exfoliated" yapılara ulaşıldığında reolojik, mekanik, tutuşma gecikmesi özelliklerinin istenen ölçülerde geliştirilebileceği rapor edilmiştir [61].

Sikdar ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada polimer – kil nano-kompozitlerinin (PNK) yapısal ve nanomekanik özelliklerine göre organik modifiye edicilerinin etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla değişik organik modifiye ediciler kullanılarak sodyum montmorillonit ve poliamid 6'nın PNK'leri hazırlanmıştır. X ışınları kırınımı ve diferansiyel taramalı kalorimetre kullanılarak PNK'lerin kristal yapıları incelenmiştir. PNK'lerin nanoboyuttaki viskoelastik özellikleri nanodinamik mekanik analizleyici kullanılarak incelenmiştir. PNK'lerin nanoboyuttaki elastik modülü ve sertliği "nanointender" kullanılarak incelenmiştir. PNK'ler saf polimere kıyasla elastik modül, depolama modülü, kayıp modülü ve kayıp faktöründe %62,88 , %56,38 , %145,74 ve %71,43 oranında gelişme gösterdiği tespit edilmiştir.

Kristallilik yüzdesindeki %16,52 azalış saf polimerle kıyaslanabilmektedir. Bu sonuçlar organik modifiye edicilerin PNK'lerin kristallilik ve nanomekanik özellikleri üzerine etkileri bulunduğunu göstermiştir. PNK'nin nanomekanik özellikleri üzerine kil ilavesinin etkisini değerlendirmek üzere organik olarak modifiye edilmiş montmorillonitinin değişik yüzdeleri ile 12 – aminolaurik asit içeren PCN sentezlenmiş ve kil ilavesinin artışıyla PNK'lerin nanomekanik özelliklerinde iyileşme olduğu saptanmıştır [62].

2007 yılında Mohanty ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada nylon 6 nano-kompozitleri eriyik karıştırma tekniği ile hazırlanmıştır. Sodyum montmorillonit, kil modifikasyonunun nanokompozitlerin performansı üzerine etkilerini geliştirmek için oktadesil amonyum tuzları ile modifiye edilmiştir. X ışınları kırınımı çalışmaları organik olarak modifiye edilmiş kilin bazal boşluğunda bir artış göstermiştir. Nanokompozitlerin XRD sonuçları "exfoliated" yapıların oluşumunda bazal yansımaların olmadığını göstermiştir. TEM çalışmalarında nanokompozit içinde kil galerilerinin oluşumu gözlenmiştir. DSC ölçümleri nanokompozitlerdeki gibi polimer matriksteki hem C hem A geçişini göstermektedir. Nylon 6 ve nano-kompozitlerin termal kararlılığı termogravimetrik analizler kullanılarak bulunmuştur. Nylon 6'nın mekanik testleri yapıldığında nanokilleri de içerdiğinde gerilme ve esneme özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Nylon 6 nanokompozitlerinin %5 kil ilavesinde optimum performansı gösterdiği tespit edilmiştir [63].

2.4.2.2. Termoset nanokompozitler

1994 yılında Lan ve Pinnavaia tarafından yapılan bir çalışmada epoksi-kil nanokompoziti bisfenol A bazlı epoksi reçinesi, meta-fenilen diamin çapraz bağlayıcısı ve uzun zincirli muhtelif alkil amonyumlarla modifiye edilmiş smektit kil kullanılarak hazırlanmıştır. "Exfoliated" yapıda nanokompozitin oluşumu alkil amonyumlar ile yerdeğiştirmiş killerin tabiatına bağlı olduğundan uzun lineer alkil zincirler nanokompozitin oluşumunu kolaylaştırır. Bu çalışmada iki kademede ısıtma yapılması ile "exfoliated" yapıda nanokompozit oluşumu sağlanmıştır. Çünkü 75 °C deki ısıtma epoksi ve aminin kil galerilerine göç etmesine ve kil tabakalarının arasındaki uzaklığın 54 Å gibi ortalama bir değere ulaşmasını sağlamıştır. İkinci kademe ısıtma daha ileri polimerleşme ile daha fazla epoksi ve aminin galeriler arasına girmesine ve bu da "exfoliated" yapıda nanokompozit oluşumuna neden olmuştur. Bilindiği gibi kilin "exfoliated" yapıda dağılması galeriler içi polimer

oluşumu ile sağlanmaktadır. % 15 kil ilavesinin mukavemeti ve modülü 10 mislinden daha fazla arttırdığı belirlenmiştir. Hazırlanan epoksi-kil nanokompozitlerinde kopmadan uzama orijinal polimerde olduğu kadardır. Bu da matriksin sürekliliğinin "exfoliated" kil taneciklerinin katılmasıyla bozulmadığı yorumunu getirmiştir [64].

Wang ve Pinnavaia nın 1994 yılında yaptıkları bir çalışmada yeni bir tür kil–polimer nanokompoziti, epoksi reçinenin kendiliğinden polimerleşme prosesi ile bisfenol A bazlı reçine kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda montmorillonitin asidik formlarının yapı içerisinde "exfoliated" şekilde dağılması ile hazırlanmıştır. Epoksi polimerin kilde dağılma sıcaklığı (PDT) ısınma hızına ve kilin katyon değiştirme özelliğine bağlıdır. H^+, NH_4^+ iyonları ile $[H_3N(CH_2)_{n-1}COOH]^+$, $[H_3N(CH_2)_nNH_2]^+$, $[H_3N(CH_2)_nNH_3]^{2+}$ ve $[H_3N(CH_2)_{n-1}CH_3]^+$ (n=6 ve 12) gibi asidik onyum iyonları polimerleşme ve kilde dağılma işlemlerinin 197–287 °C aralığında gerçekleşmesini mümkün kılar. Genellikle, katyon asitliğinin ve kilin bazal boşluğunun azalması ile PDT artar. Nanokompozit oluşumu kil–epoksi karışımının sıvıdan toz hale belirgin bir şekilde dönüşümü ile kanıtlanır. Montmorillonitin 9,6 Å tabakalara dağılımı, TEM ile ispatlanıp, kil tabakaları arasındaki mesafelerin 2000 Å civarında olduğu X ışınları kırınımı ile gösterilmiştir. Kütlece % 5 $[H_3N(CH_2)_{11}COOH]^+$ – montmorillonit içeren polieter nanokompozitler üzerinde yapılan differansiyel taramalı kalorimetre ölçümleri organokil ile katalizlenmiş polimerleşme reaksiyonlarının reaksiyon ısısının 228 kJ/mol, aktifleşme enerjisinin 108 kJ/mol olduğunu göstermiştir [65].

Giannelis ve Messersmith'in 1994 yılında yaptıkları bir çalışmada epoksi silikat nanokompozitleri organik olarak modifiye edilmiş mika tipi silikat kullanılarak hazırlanmıştır. Burada sıcakta (100–200 °C) kürleşme prosesinde kürleştirici olarak nadik metil anhidrit, benzildimetilamin veya bor triflorür mono etil amin kullanılmıştır. Kürleşme reaksiyonunun, çapraz bağlanmaya katılan organik modifiye silikatın galerilerinde yerleşen alkil amonyum iyonlarının hidroksi etil grupları içerdiği görülmüştür. Bu da polimerik ağ yapısının moleküler açıda silikat tabakalarına yayıldığı sonucunu gösterir. Nanokompozitin Tg'sinin modifiye olmamış polimere nazaran biraz yükseldiği ve Tg aralığının genişlediği anlaşılmıştır. Nanokompozitin dinamik depolama modülünün modifiye olmamış epoksiye nazaran hacimce % 4 silikat içeren örnekte camsı bölgede yaklaşık % 58, kauçuksu plato geçişinde yaklaşık % 450 daha yüksek olduğu ölçülmüştür [66].

Lan, Kaviratna ve Pinnavaia tarafından 1995 yılında yapılan bir çalışmada bisfenol A bazlı epoksi ile alkilamonyum ile tepkimeye sokulan smektit kil mineralleri ile "exfoliated" yapıda nanokompozit hazırlanmıştır. Kürleştirici madde olarak meta-fenildiamin kullanılmıştır. Polimer matrikste kil tabakalarının "exfoliated" yapıda düzenlenmesi epoksi ve diamine monomerlerinin kil galerilerine ulaşabilmesi ve galeriler içi ve dışı çapraz bağ oluşum hızlarının birbiri ile olan ilişkisine bağlı olduğu belirtilerek, düşük yük yoğunluklu, hektorit ve montmorillonite killerin, yüksek yük yoğunluklu flurohektorit ve vermikülit killere nazaran galieriler içi polimerizasyona daha yatkın oldukları ifade edilmiştir. Buna göre düşük yük yoğunluklu killer kullanıldığında yapının yüksek oranda "exfoliated" nanokompozit yapısında olduğu XRD ile de ispatlanmıştır. Mekanik ölçümler, "exfoliated" epoksi-kil nanokompozitlerinin "intercalated" nanokompozitlere nazaran daha yüksek modüllü olduklarını da göstermiştir [67].

Termoset poliüretan kil nanokompozitlerin ilk örneklerinden biri montmorillonitin alkilamonyum ile iyon değiştirmesi sonucu oluşan organokilin çapraz bağlı poliüretanın hazırlanmasında kullanılması Wang ve Pinnavia tarafından 1998 de çalışılmıştır. Elastomerik nanokompozitler için ilginç bir çekme–gerilme davranışı gözlenmiştir. Silikat nanotabakalarının güçlendirici etkisi sadece matriksin çekme gerilme özelliğini geliştirmekle kalmamış kopma anındaki uzama miktarı da kil miktarının artmasıyla arttığını göstermiştir. Böylece nanokmopozit oluşumunun başlangıçtaki polimer matriksin mukavemet ve tokluk özelliklerinde artışa sebep olduğu gözlenmiştir [68].

Wang, Lan ve Pinnavaia 1996 yılında yaptıkları bir çalışmada tabakalı silikik asid (Magadiite) organik katyon değiştirici eşliğinde epoksi polymer ile kürleştirilerek nanokompozit hazırlanmıştır. Hazırlanan "exfoliated" yapıdaki magadiite hibritin ışığı geçirme özelliğinin kayda değer olduğu belirtilmiştir [69].

Epoksi-kil nanokompozitler, epoksi termoset prosesi ile Pinnavaia ve arkadaşları tarafından 1996 yılında yapılan bir çalışmada sentezlenmiştir. Silikat tabakalarının ayrımının genişletilmesi galeri katyonlarının zincir uzunluğu, kil tabakalarının yük yoğunluğu ve galeri katyonlarının asitliğinden etkilenir. Farklı kürleştiricilerin kullanılmasıyla camsı ve kauçuksu epoksi matriksler elde edimiştir. Güçlendirme kauçuksu olan epoksi matrikste oldukça büyük olup, çekme gerilmesi ve modülün, kil miktarı arttıkça, arttığı gösterilmiştir. Silikat tabakaları tarafından güçlendirme,

ağırlıkça % 15 kil içeren örnekte, çekme gerilmesinin 10 misli artmasını sağlamıştır. Kauçuksu matrikste, uygulanan gerilme "exfoliated" silikat tabakalarının düzgün dizilmesini sağladığından güçlendirmenin arttığı ifade edilmiştir [70].

Lan ve arkadaşları tarafından 1996 yılında yapılan bir çalışmada Bisfenol A'nın diglisid eteri (epoksi reçinesi), asidik onyum iyonu ile yerdeğiştirilmiş montmorillonit ile ısıtıldığında polieter-kil nanokompozitleri kendi kendine polimerleştirilerek elde edilmiştir. Nanokompozit oluşumu jel halden kuru toz haline çok düşük blok yoğunlukta hızlı bir geçişle sağlanmıştır. XRD ve TEM çalışmaları, 10 Å kalınlıkta homojen dağılmış kalın kil tabakalarının polieter polimerde birkaç nanometreye ayrıldığını ve bu yapının da nanokompozit yapısını sağladığını göstermiştir. DSC çalışmaları reaksiyon sırasında iki ekzotermik prosesin oluştuğunu göstermiştir. Düşük sıcaklık prosesi "intercalated" öncesi epoksi polimerizasyonun galeri yüzeyleri içinde olduğunu ve kil taneciklerinin iç ve dış yüzeylerinde monomerlerin, galeri dışı polimerizasyonun yüksek sıcaklıkta gerçekleştiği anlaşılmıştır. Bu şekilde, kildeki yer değiştirilen katyonun asitliği epoksinin kendi kendine polimerizasyonunda, özellikle galeri içi polimerizasyonda, en önemli rolü oynadığı belirlenmiştir. DSC ile galeri içi ve galeri dışı monomer polimerizasyonun aktivasyon enerjisinin sıra ile 84 ve 130 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır [71].

Wang ve Pinnavaia 1998 yılında organomagadiite kullanarak, "intercalated" elastomerik polymer-tabakalı silikat nanokompozitleri termoset prosesle, in-situ polimerizasyonu ile elde etmişlerdir. Burada kullanılan organomagadiite tabakalarının ayrılması primer, sekonder, tersiyer ve kuvataner onium tuzları ile sağlanmıştır. Onyum tuzlarının tabiatına göre "intercalated" ve "exfoliated" magadiite nanokompozitler elde edilmiştir. Silikat nanotabakalarının varlığı polimer matriksin çekme gerilmesi özelliğinin güçlendirilmesine çok etki ettiği ve "exfoliated" olanların "intercalated" olanlardan daha da etkin olduğu belirtilmiştir. Klasik kompozit davranışından farklı olarak organomagadiite "exfoliated" kauçuksu epoksi matrikste, birbirlerine ters davranışlar olan çekme gerilmesiyle kopmada uzama birlikte artış göstermişlerdir [72].

Kornmann, Lindberg ve Berglund tarafından 2000 yılında yapılan bir çalışmada bisfenol A bazlı epoksi reçinenin ticari organofilik montmorillonit ile şişirilmesi sonucu epoksi-kil nanokompozit hazırlanmıştır. Biri alifatik diamin diğer ikisi sikloalifatik diamin olmak üzere üç farklı kürleştirici kullanılmıştır. Diferansiyel

taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak örneklerin kürleşme kinetikleri, X ışınları kırınımı ve transmission elektron mikroskobu (TEM) ile nanokompozitlerin yapısı incelenmiştir. Başarılı bir nanokompozit sentezinin sadece epoksi sistemin kürleşme kinetiğine değil ayrıca kürleştirici maddenin galeriler içerisine dağılma hızına da bağlı olduğu belirlenmiştir. Kürleştirici maddenin yapısının galeriler içi kürleşme kinetiğini etkilediği ve bunun sonucu oluşan nanokompozit yapısının da etkilendiği gözlenmiştir. Ayrıca kürleşme sıcaklığının epoksi sistemin reaksiyon hızının galeriler arasındaki dengesini ve kürleştirici maddenin galeriler içine dağılma hızını kontrol ettiği ifade edilmiştir. Bu nedenle kürleştirici madde ve kürleşme koşullarının seçiminin polimer matrix içerisine kilin ne oranda "exfoliated" yapıda olacağını belirlediği belirtilmiştir [5].

Epoksi reçine içerisinde organik kilin dağılma davranışı Jiankun ve arkadaşları tarafından 2000 yılında yapılan bir çalışmada XRD ve DSC kullanılarak incelenmiştir. Organik kilin epoksi reçine içerisinde "intercalated" dağılmasının kolay olduğu tespit edilmiştir. Uygun şartlar sağlandığında ise kil tabakalarının polimer matrixte aralarında hep aynı mesafe olacak şekilde (exfoliated) dağılması ile nanokompozit oluşumu sağlanmıştır. Organokilin (exfoliated) dağılmasında kullanılan kilin tabiatı ile kürleştirici maddenin yapısının etkili olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada (exfoliated) dağılma mekanizması üzerine de yorumlar yazılmıştır. Buna göre kilin (exfoliated) dağılması epoksinin jel noktasına erişmesinden önce kürleşmenin başlangıcında gerçekleşir. Gerçekte epoksinin galeriler arası ve galeriler dışı kürleşmesi birbiriyle rekabet halindedir. Galeriler arası kürleşme diğerinden hızlı olursa galeriler dışı epoksinin jelleşmesinden önce galeriler arası epoksinin kürleşmesi tamamlanabilir. Aslında kürleşme ısısı silika galerileri arasındaki çekim kuvvetlerini yenebilecek kuvvettedir. Bu durumda kil (exfoliated) yapıya ulaşır. Aksi olduğu zaman kilin tamamen (exfoliated) olması mümkün değildir. Bu durum galeriler arası epoksi kürleşme hızının kilin (exfoliated) yapıya ulaşmasında en önemli faktör olduğunu göstermiştir [6].

Chin ve arkadaşları 2000 yılında yaptıkları bir çalışmada epoksi montmorillonit nanokompozitlerin oluşumunu dar açılı X ışını saçılması (XRD) yöntemi ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile incelemiştir. Yapılan çalışmada bisfenol A bazlı epoksi reçine eşit mol ve daha yüksek miktarlarda metafenil diamin (MPDA) ile kürleştirildiğinde galeriler dışı kürleşme baskın olduğundan sadece "intercalated";

daha az MPDA kullanıldığında ise galeriler arası kürleşme baskın olduğundan "exfoliated" nanokompozitlerin oluştuğu gözlenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılan incelemeler DGBA/montmorillonit karışımının "exfoliated" yapıya ulaşması için reaksiyonun tamamlanmasının gerekli olmadığını göstermiştir [73].

Salahuddin ve arkadaşları tarafından 2002 yılında yapılan bir çalışmada yüksek miktarda kil içeren epoksi-montmorillonit nanokompozit hazırlanmasında yeni bir teknik geliştirilmiştir. Kütlece % 70 oranına kadar kil içeren kompozitlerin kil minerallerinin dağılımıyla ilgili olarak sıradışı bir ışık geçirgenliği gösterdiği gözlenmiştir. X ışınları kırınımı ile çapraz bağlı epoksi matriks içerisinde tabakalar arası 30 ile 70 Å olacak şekilde silikat tabakalarının dağıldığı kanıtlanmıştır. SEM ve TEM ile yapılan incelemeler kil taneciklerinin tabakalar halinde yüzeye paralel bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Silikat katmanlarının epoksi reçine içerisinde kalınlığı 50-120 nm olan kümelerde toplandığı bu kümelerin de ortalama kalınlığı 300 nm olan başka üst kümeleri oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Vickers sertlik ölçümünde % 60 kil içeren epoksi-montmorillonit nanokompozitlerin 10-29 kg/mm^2 gibi çok yüksek bir sertlik derecesine sahip olduğunu göstermiştir [74].

2002 yılında yapılan bir çalışmada Chen ve arkadaşları tarafından yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanmış epoksi nanokompozitlerin "exfoliated" yapılarının mekanizması ile termal ve mekanik özellikleri çalışılmıştır. Yüksek sıcaklık X ışını kırınımı, DSC ve izotermal reolojik analiz yöntemleri tabakalar arasının genleşme mekanizmasının 3 basamağa ayrıldığını göstermiştir. Bu basamaklar başlangıç, kararlı durum ve genleşmenin durması basamaklarını kapsar. Tabakalar arasındaki genleşmenin ve kürleşmenin aktivasyon enerjilerindeki farkların malzemenin son nanoyapısını etkilediği anlaşılmıştır. Nanokompozitin termal ve mekanik özellikleri dinamik – mekanik – termal analiz yöntemiyle çalışılmıştır. Son özelliklerdeki değişim yüzey aktif zincirlerinin plastikleştirdiği epoksi matriks olarak varsayılan ara fazın oluşumuna atfedilir [75].

2002 yılında Lepoittevin ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada poli e-kaprolakton (PCL) nanokompoziti, PCL polimerine modifiye sodyum montmorillonitin eriyik halde karıştırılması ile hazırlanmıştır. Nanokompozitin yapısı X ışını kırınımı ve TEM ile belirlenmiştir. Mekanik ve termal özellikleri katkı maddesi miktarının bu özelliklere etkisi açısından incelenmiştir. Yapılan bu

çalışmada kil % 5 e kadar eklendiğinde katkının etkisi ile nanokompozitin bükülmezlik ve termal kararlılığının iyileştiği daha çok katkı kullanıldığında ise bu durumun özelliklerde daha fazla bir artışa neden olmadığını ortaya çıkarmıştır [76].

2003 yılında Işık ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Bisfenol A tipi epoksi reçinesi–polieter poliol–organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit üçlü nanokompoziti sentezlenmiştir. Polieter poliolün darbe dayanım özelliğini iyileştirici olarak etkisi morfolojik,termal ve mekanik özellikleri açısından XRD, SEM, DSC, darbe ve gerilme testleri ile incelenmiştir. Sentezlenen nanokompozitte tabakalar arası uzaklık 1.83 Å den 3.82 Å e kadar genişlemiş ve sonuç örneğin "intercalated" yapıda Epoksi nanokompozit olduğu gösterilmiştir. % 7 polieter poliol eklenmesinin nanokompozitin darbe dayanımını % 160 a kadar çıkardığı, nanokompozitin young modülünün ise montmorillonit katılması ile önemli bir artış gösterdiği ve young modülünün her bir kil miktarına göre bir maksimum gösterdiği belirlenmiştir [77].

2004 yılında Brown ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, farklı organokiller ile modifiye edilen montmorillonit ve epoksi reçineden elde edilen bir seri nanokompozitin özellikleri rapor edilmiştir. Dinamik, mekanik ve termal analizler ile polimer matriksteki kil plakalarının etkisi incelenmiştir. İyi dağılıma sahip kil sistemlerinde beklendiği gibi düşük sıcaklık modülünün yükseldiği gözlenmiştir. Polimer reçinedeki kil yüklemesinin artmasıyla camsı geçiş sıcaklığının yükseldiği tespit edilmiştir [78].

2004 yılında Liu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, epoksi reçinenin (Bisfenol A'nın diglisid eteri) organokil ile şişirilmesi ve daha sonra aromatik bir sertleştirici (dietiltoluendiamin) ile kürleştirilmesi ile epoksi / kil nanokompozitler hazırlanmıştır. XRD ve TEM analizleri matrikste "intercalated" ve "exfoliated" yapıların bir arada bulunduğunu göstermiştir. Dinamik ve mekanik analizler ile kil yüklenmesi arttıkça depolama modülünün arttığını, yüksek camsı geçiş sıcaklığının ise kademeli olarak azaldığını göstermiştir. Kil parçacıklarının sertleştirici etkisinden dolayı nanokompozitlerin kırılma dayanımının kil derişiminin artmasıyla belirgin bir şekilde arttığı görülmüştür [79].

2004 yılında Salahuddin'in yaptığı bir çalışmada, farklı molekül ağırlıklı aminler, polyoxypropilen triamin, primer polietertriamin ve üç tip polioksipropilen diamin

kullanılarak Na-montmorillonit organokil haline getirilmiştir. Montmorillonitteki Na^+ iyonu bu bileşiklerdeki amonyum grubu ile yer değiştirmiştir. XRD sonuçları örneklerde "intercalated" yapının oluştuğunu göstermiştir. Epoksi / kil nanokompozitlerde bazal boşluğun silikat modifikasyonuna bağlı olarak değiştiği kanıtlanmıştır [80].

2005 yılında Le Puart ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, iki çeşit alkil amonyum ile modifiye edilmiş montmorillonit epoksi reçine içerisinde dağıtılarak organofilik davranışın reaktiflik ve kürleşme üzerine etkisi ile son kompozitin morfolojisi ve elastiklik kırılma özellikleri incelenmiştir. Morfoloji ve mekanik özellikler arasındaki ilişki "exfoliated" yapıdaki nanokompozitlerin sertliklerini artırdığını açıkça ortaya koymaktadır. Bununla birlikte "intercalated" yapıdaki nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığını düşürmeksizin çok ilginç sertlik / dayanıklık dengesine sahip oldukları gözlenmiştir [81].

2005 yılında Kint ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, çeşitli bileşimlerde epoksi bazlı tabakalı slikat nanokompozitler sentezlenip fiziksel özellikleri ile su buharı difüzyonu özellikleri incelenmiştir. Epoksi reçinesi ve alifatik polioksipropilen diamin kürleştiricisi kullanılarak hidrofilik modifiye edilmemiş sodyum montmorillonit veya organofilik olarak modifiye edilmiş montmorillonit ile hazırlanan örnekler, optik mikroskop, reolojik ölçümler, TEM, XRD ile galeriler içindeki "intercalation" dağılımının değeri ölçülmüştür. Daha fazla hidrofilik özelliğe sahip organokilin epoksi monomer ile daha uyumlu olduğu ve "intercalated" yapının daha yüksek hidrofobik özelliğe sahip organokil ya da NaMMT kullanıldığında ise klasik kompozit sistemlerinin ya da daha az "intercalated" yapıda nanokompozitlerin oluştuğunu göstermiştir. Hazırlanan tüm epoksi bazlı nanokompozitlerin su buharı geçirmezlik özelliği açısından saf epoksi reçineye ve NaMMT ile doldurulmuş klasik kompozitlere oranlara çok üstün olduğu gözlenmiştir. Kütlece %20 oranında organokil içeren kısmen "exfoliated" yapıdaki nanokompozitlerin su buharı difüzyonu katsayısında %50 düşüşe sahip olduğu verilmiştir [82].

2005 yılında Mohan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Bisfenol A bazlı epoksi reçine organokil ve modifiye olmayan kil ile doldurularak mekanik karıştırma yöntemi ile diamino difenil metan sertleştirici ilave edilmiştir. Modifiye olmayan kil olarak sodyummontmorillonit, organokil olarak ise kilin alkil amonyum tuzu kullanılmıştır. Kilin epoksi polimerin ısıl, mekanik ve vibrasyon özelliklerindeki

güçlendirici etkisi incelenmiştir. XRD ve TEM nanokompozitin yapı ve morfolojisini incelemek için kullanılmıştır. Kürleşme çalışmalarında epoksi polimerin kürleşmesinde organik modifikasyonun hızlandırıcı bir etkisinin olduğu görülmüştür. TGA analizi ısıl kararlılığın organik modifiye kil ile doldurulmuş epoksi reçinenin modifiye olmayan kil ile olandan daha fazla olduğu gösterilmiştir. Darbe ve gerilme gibi mekanik özelliklerin modifiye kil içeren örneklerde saf epoksi ve diğer örneklere göre daha iyi olduğu gözlenmiştir [83].

Basara ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptığı bir çalışmada, nanokompozitlerin mekanik özellikleri ve yapısı üzerine farklı kil çeşitlerinin ve içeriğin etkisini incelemek amaçlı epoksi – kil nanokompozitler sentezlenmiştir. Bisfenol A nın diglisideteri kütlece %0.5 ile %11 oranında doğal ve organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit çeşitleri ile güçlendirilmiştir. SEM sonuçları kil içeriğinin artması ile büyük kil topaklarının bulunduğunu göstermiştir. Modifiye kil ile hazırlanan nanokompozitin doğal kil ile hazırlanana göre daha iyi bir dağılıma ve daha az topaklaşmaya sahip olduğu gözlenmiştir. Kütlece %3 organokil içeren nanokompozitin X ışınları kırınımı sonucu bazal boşluğun 18,4 angstromden 38,2 angstrome çıktığını göstermiştir. Saf epoksinin camsı geçiş sıcaklığı 73 °C'den kütlece %9 organokil içeren nanokompositte 83,5 °C'ye yükselmiştir. Kütlece %0,5 oranında modifiye olmayan kil darbe dayanımı %72 iyileştirirken kütlece %0,5 organik olarak modifiye edilmiş kil kullanımı epoksi reçinenin çarpma dayanımı %137 iyileştirmiştir. Hazırlanan iki ayrı nanokompozitte de kil miktarının artmasıyla gerilme modülünün arttığı belirlenmiştir [84].

2005 yılında Hu ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, tabakalı silikatlarla güçlendirilen epoksi bazlı nanokompozitlerin morfolojisi ve nem geçirmezlik özellikleri çalışılmıştır. Kuaterner alkilamin ile modifiye montmorillonit (KH – MT) ve oktadesilamin ile modifiye montmorillonit (130 P) içeren iki tip organokil kullanılmıştır. XRD ve TEM sonuçları KH – MT sisteminde tabakalar arası bazal boşluğun çok az değişmesine karşın 130 P sisteminde 3,39 nm'den 8 nm'ye çok büyük bir artış olduğunu göstermiştir [85].

Kim ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları bir çalışmada, organokil içeren epoksi bazlı nanokompozitlerin nem yayılma ve nem geçirmezlik özellikleri incelenmiştir. Çalışmada kuvaterner alkilamin ile modifiye montmorillonit (KH – MT), kuvaterner amonyum ile modifiye montmorillonit ve oktadesilamin ile montmorillonit (I30P)

kullanılmıştır. Modifiye MMT ve I30P sistemlerinin nem emme hızlarının KH – MT ve saf epoksi ile kıyaslandığında çok düşük olduğu görülmüş ve bunun nedeninin ise tabakalar arası uzaklıkların fazla olması, daha düzenli kil dağılımı ve nanokompozit içerisinde su moleküllerinin izlediği yolun daha fazla olduğu düşünülmüştür. Kullanılan tüm organokillerde nanokompozitteki kil içeriğinin artması ile nem geçirgenliğinin azaldığı tespit edilmiştir. Organokillere göre nanokompozitlerin nem geçirgenliklerinin azalışına göre sırası I30P, modifiye kil ve KH – MT olarak rapor edimiştir. Dolambaçlı yol modeli ile uyumlu olarak nem geçirgenliğinin kil miktarındaki artış ile sistematik olarak azaldığı saptanmıştır. Silikat tabalarının görünüm oranının (aspect ratio) büyük olması ve buna bağlı geçiş yolunun artması nem geçirgenliğini azaltmaktadır. I30P sisteminin camsı geçiş sıcaklığının hem kuru hem de nemli koşullarda saf epoksi reçineye göre çok yüksek olduğu gözlenmiştir. Nem miktarının artışıyla Tg'nin düştüğü görülmüştür [86].

2006 yılında Hutchinson ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, tabakalı silikat epoksi bazlı polimer nanokompozitlerin oluşumunda kürleşme sırasında ve kürleştirici ilavesi yapılmadan epoksi reçine organokil karışımının hazırlanmasında çeşitli yöntemler kullanılarak bunların nano yapı üzerindeki etkilerin incelenmiştir. Organik modifiye montmorillonit kullanılarak karışımlar basit karıştırma ve çözücü bazlı metot olmak üzere iki farklı şekilde hazırlanmıştır. X ışınları kırınımı ile kütlece %25 e kadar kil içeren örneklerde epoksi reçine içerisinde kil galerinin "intercalation" şeklinde dağılımının gerçekleştiği her iki yöntemde de gözlenmiştir. Çözücü hazırlama metodunda optik mikroskopla inceleme yapmanın daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Epoksi reçine / kil karışımının hazırlama koşullarının polimer nanokompozitin nano yapısının gelişiminde önemli etkisinin olduğu tespit edilmiştir [87].

Miyagawa ve arkadaşlarının 2006 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada, Bisfenol A bazlı (DGEBA) ve bisfenol F bazlı (DGEBF) epoksi reçineler anhidrit ve amin kürleştiriciler kullanılarak hazırlanan nanokompozitte organo montmorillonit kil tabakalarının güçlendirici etkisi incelenmiştir. Epoksi kil nanokompozitin hazırlanmasında "sonication" tekniği kullanılmıştır. Kil nanotabakaları arasındaki bazal boşluk geniş açı X ışınları saçınımı (WAXS), dar açı X ışınları saçınımı (SAXS) ve geçirgenlik elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmıştır. Epoksi matriks içerisindeki kil nanotabakaları arasındaki bazal boşluğun DGEBA ve DGEBF nin

metil tetra hidroftalik anhidrit (MTHPA) kürleştirici ile karıştırılması sonucu genişlediği tespit edilmiştir. Kürleşmede kullanılan "sonication" tekniği kil nanotabakaları arasında daha büyük bazal boşluğun olmasını desteklemiştir. Metil, tallow, bis (2-hidroksi etil) kuvaterner amonyum (MT2EtOH) ile modifiye kilin MTHPA ile farklı sıcaklıklarda kürleştirilmesi ile oluşan epoksi / kil nanokompozitteki bazal boşluğun trietilen tetraamin ile kürleştirilmesi ile oluşan nanokompozitinkinden daha geniş olduğu tespit edilmiştir. Kil nanotabakaları arasındaki bazal boşluğun setleştirici ve organik modifikasyon türüne göre 8,72 nm'ye kadar genişlediği gözlenmiştir [88].

Roman ve arkadaşlarının 2007 yılında yaptıkları bir çalışmada, epoksi bazlı tabakalı silikat nanokompozitlerin imalatında nano yapının geliştirilmesi açısından yöntemin önemli olduğu belirtilmiş, bu amaçla organik olarak modifiye edilmiş kilin (montmorillonit, MMT) epoksi reçinenin kürleşme kinetiği üzerindeki etkisi diferansiyel taramalı kalorimetri ile çalışılmıştır. Kütlece %10 ve %20 organokil içeren örnekler kullanılarak isotermal ve dinamik iyileştirmeler incelenmiştir. Kürleşmiş nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı kürleşmiş saf reçineninkinden daha düşük olduğu ve bunun sebebinin epoksi – amin reaksiyonu yanında homopolimerizasyonun da gerçekleşmesi olduğu rapor edilmiştir [89].

2.4.2.2.1 Siloksanlı nanokompozitler

1995 yılında Burnside ve Giannelis tarafından yapılan bir çalışmada, nanokompozit silanol sonlu PDMS ve ticari organosilikat kullanılarak oda sıcaklığında ultasonik homojenleştirme tekniği (sonicating) ile sentezlenmiştir. Organosilikat, sodyummontmorillonit ile dimetil ditallow amonyum bromür kullanılarak hazırlanmıştır. Çapraz bağlanma TEOS ile sağlanmış, kürleşme oda sıcaklığında yapılmıştır. Silikat tabakalarına ayrılma, başlangıç "sonication" sırasında su eklenerek optimize edilmiştir. Silikatların mekanik özelliklerinin ve termal dayanıklılıklarının yüksek sıcaklıklarda klasik elastomerlerden çok üstün olduğu zaten bilinmektedir. Nanokompozitin, dolgusuz (kilsiz) polimere nazaran bozunmasının geciktirildiği TGA çalışmalarında gösterilmiştir. Çalışmada, nanokompozitin termal dayanımının artışı yanında çözücü tutma özelliğinin de düştüğü ve şişmeye direncinin arttığı gösterilmiştir [90].

1999 yılında Takeuchi ve Cohen tarafından hidroksil ve vinil sonlu polidimetil siloksan (PDMS) kullanılarak, düşük oranda nanoboyutta kil, montmorillonit (MMT) kullanılarak polimernanokompozit sentezi yapılmıştır. Dolgusuz network (ağ yapı) için, klasik kullanımda, yüksek modül ve düşük çözünebilir fraksiyum için optimum TEOS kullanılırken, klasik kullanımdan daha fazla miktarda TEOS kullanılarak nanooptimal ağ yapı sentezlenmiştir. MMT–PDMS elastomerik kompozitinde, modülün arttırılması, sadece hidroksil sonlu zincirlerden oluşan optimal olmayan ağ yapılarda sağlanmış, bu durum vinil sonlu zincirlerle sağlanamamıştır. Bu sonuç elastomerin kuvvetlenmesini, hidroksil son gruplarının silikat dolgularda çıpa etkisi ile sağlanmıştır. Bu durum çözünebilir fraksiyonun çok azalmasına ve dallanmış zincir sonlarının bağlanmasından ileri gelir. Optimal ağ yapının modülü kil ile güçlendirilmiş yapıya pek katkıda bulunmamıştır [91].

Poli siloksan tabakalı silikat nanokompozitlerin yapısı ve özellikleri arasındaki ilişki Burnside ve Giannelis tarafından 2000 yılında yayınlanan bir çalışmada incelenmiştir. Bu çalışmada α,ω silanol sonlu polidimetilsiloksan ve dimetiltallow montmorillonit kullanılarak sol-gel yöntemi ile PNC sentezi yapılmıştır. Bilinen kompozitlere kıyasla nanokompozitlerin çözücüde şişme özelliğinde çok belirgin bir düşüşün olduğu belirtilmiştir. Şişme özelliği nanokompozit içerisindeki bağlanmış polimer miktarı ile ilişkilidir. Polimer zincirlerinin termal analizi, camsı geçiş sıcaklığının yükseldiğini ve kristalleşme geçişinin azaldığını göstermiştir. Hem modül hem de şişme özelliğinin sistemdeki bağlanmış polimer oluşumu ile ilişkili olduğu belirtilmiştir [92].

2000 yılında Mercier ve Pinnavaia tarafından yapılan bir çalışmada organik fonksiyonlu ara yapıdaki malzemenin tek basamakta hazırlanması tetra etoksisilan ve organo alkoksisilan moleküllerinin nötr alkilamin yüzey aktifleyici kullanılarak birlikte kondenzasyonuyla yapılmıştır. Organik–inorganik hibrit bileşiğin oluşumu için örnek "sübstitüsyon" ve "doğrudan katılma" olmak üzere iki ayrı yaklaşım kabul edilmiştir. Ara yapıdaki silikanın fonksiyonlandırılması için organosilan türlerinin geniş aralığında çalışılmış, kısa zincirli fonksiyonlu grupların hibrit malzemenin gözenekliliğini düşürdüğü buna karşılık en az 3 metilen birimli uzun zincirli organosilanların hidrofobik çekirdek ile etkileşimine izin verdiği ve böylece ara yapının gözenek duvarlarına organosilanların başarılı bir şekilde katılmasına imkan tanıdığı gösterilmiştir [93].

Hekzadesiltrimetilamonyum iyonu ile flurohektorit kilden hazırlanmış organokil ve hidroksil sonlu lineer PDMS den oluşan "intercalated" nanokompozit de PDMS'nin molekül ağırlığı arttıkça galeri şişmesinin genişlemesinin arttığı 2001 yılında Le Baron ve Pinnavaia nın yaptığı bir çalışmada gösterilmiştir. PDMS moleküllerinin metil grupla sonlanması durumunda "intercalated" yapının gözlenmemesi galeri yüzeyleri ile silanol son gruplarının galeri şişme mekanizmasında önemli rol oynadığını belirtmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı PDMS, TEOS ile organokil varlığında çapraz bağlandığında kilin nanotabakalarının "exfoliated" yapıda olduğu elastomerik nanokompozitler sentezlenmiştir. Bu durum başlangıç polimere göre gerilme özelliğini iyileştirmiş ve organik çözücüde şişmeye direnci arttırmıştır. Smektit killer arasında görünüş oranı (aspect ratio) açısından en yüksek nanotabakalı olan flurohektorit olmasına rağmen nanokompozitte oksijen geçirgenliğinde azaltma oldukça az olarak belirlenmiştir. TEM görüntülerinde polimer matrikste kil nanotabakaları yönlenmelerinin gelişigüzel olmasının bu engelleme özelliği eksikliğine neden olduğunu göstermiştir [94].

2.5. Polimerlerin Mekanik Özellikleri

Polimerik maddelerin en önemli yanı, malzeme olarak kullanılmasına olanak sağlayan mekanik özellikleridir. Bir polimerin mekanik davranışı, pek çok test yöntemi ile incelenebilirse de çekme deneyinden elde edilen gerilme-şekil değiştirme (stressstrain) eğrilerinden, kopma uzaması (ultimate elongation), çekme mukavemeti (tensile strength), kopma mukavemeti (ultimate tensile strength) ve elastisite modülü (Young's modulus) hesaplanabilir [95].

Çekme testi, örneğe sabit hızda, tek eksende ölçülen kuvvet üzerinden bir gerilme uygulanması ile yapılır. Deney, örnek kopuncaya kadar devam eder. Boyuttaki değişme kaydediciden izlenir. Cisimlerin çoğunda küçük gerilmeler altında şekil değiştirmeler elastik, yani tersinirdir ve başlangıç bölgesindeki gerilmeler şekil değiştirmelerle orantılıdır. Bu orana Young (elastisite) modülü, E, denir. Plastiklerde çekme mukavemeti, çubuğun taşıyabileceği maksimum kuvveti ilk kesite bölerek, kopma mukavemeti ise kopma anındaki kuvveti ilk kesite bölerek elde edilir. Kauçuksu, yumuşak polimerlerde uzama ile kesit alanı değişeceğinden gerilme hesaplarında kopmadaki kesit alanı kullanılır.

Kalınlıkları ve enleri hassas bir şekilde mikrometre ile ölçülen örnekler, aletin çeneleri arasına tutturulur ve iki çene arası hassas bir şekilde aletin kendi mikrometresinde ölçülür. Çenelerin birbirinden ayrılma hızı, HS ve kaydedici hızı, CS ayarlanarak, kopma anına kadar çekme testine devam edilir. Uygulanan gerilmeye, örneğin gösterdiği uzama kaydediciden izlenir. Her bir örnek için, oda sıcaklığında 5 mekanik test uygulanır ve mekanik öellikler bunların ortalaması olarak verilir.

Örnekler için bu yöntemle elde edilen, uygulanan yüke (w) karşılık uzamanın (L) çizildiği eğrilerden, kopma uzaması, çekme ve kopma mukavemetleri ile Young modülü değerleri hesaplanır. Grafiklerin değerlendirmeleri aşağıda kısaca açıklanmaktadır.

$$\text{Kopma uzaması} = \frac{\text{Kopma uzunluğu} - \text{Başlangıç uzunluğu}}{\text{Başlangıç uzunluğu}} \times 100$$

veya (2.3)

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100$$

ΔL değeri, uzama ekseninden, kopma anı ile başlangıç noktası arasında okunan değerin HS/CS ile çarpılmasıyla bulunur. L_0 ise aletin mikrometresinden başlangıçta okunan değerdir. ΔL ve L_0 aynı birimlerde alınarak, kopma uzaması, ε, hesaplanır.

$$\text{Çekme mukavemeti} = \frac{\text{Maksimum kuvvet}}{\text{Başaşlang kesit alanı}}$$

veya (2.4)

$$\sigma_ç = \frac{f_ç}{A_0}$$

$F_ç$ değeri, çubuğun taşıyabileceği maksimum yükün grafikten doğru okunmasıyla bulunur. Grafikten kg olarak okunan bu değer, kuvvet birimlerine çevrilerek kullanılır. A_0 ise başlangıçta mikrometre ile ölçülen örneğin eni ile kalınlığının çarpılmasından elde edilir.

$$\text{Kopma mukavemeti} = \frac{\text{Kopmadaki kuvvet}}{\text{Başlangıç kesit alanı}}$$

veya (2.5)

$$\sigma_k = \frac{f_k}{A_0}$$

F_k değeri, çubuğun kopma anındaki yükü olup kg olarak grafikten okunur. $F_ç$ değerinde olduğu gibi kuvvet birimlerine çevrilerek kullanılır.

$$\text{Young modülü} = \frac{\text{Birim alana uygulanan kuvvet}}{\text{Birim boydaki artış}}$$

veya (2.6)

$$E = \frac{f / A_0}{\Delta L / L_0}$$

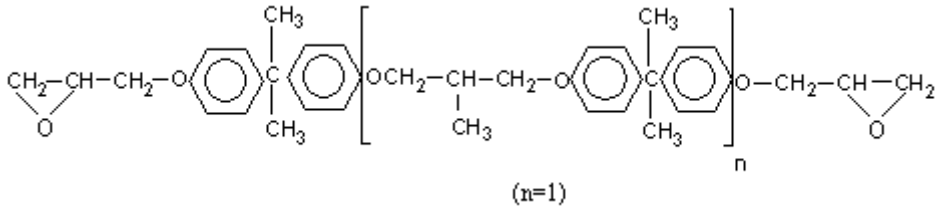
Buradaki f ve buna karşılık gelen Δl değeri, maddeye Hooke kanununun uygulanabildiği elastik uzama bölgesinden seçilen değerlerdir. Grafiğin doğrusal olan bu bölgesindei f için okunan yüke karşılık ölçülen uzama, HS/CS oranı ile çarpılarak Δl bulunur. F değeri de kuvvet birimlerine çevrilir ve birimlerin A_0 ve L_0 ile tutarlılığına dikkat edilerek Young modülü hesaplanır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

3.1.1. Epoksi monomeri

Saydam, düşük viskoziteli, kristallenmeye dayanıklı, bisfenol A bazlı epoksi reçine Vantico firmasından temin edilmiş olup ürün kodu ARALDITE GY 253 BD'dir. Vizkozitesi 25 °C de 1000-1300 mPa s, epoksi ekivalent ağırlığı 179-189 g/eq, n değeri 1 dir. Oda sıcaklığında sıvı olup yoğunluğu 1.13 g/ cm^3 olan az kokulu bir reçinedir. Herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır.



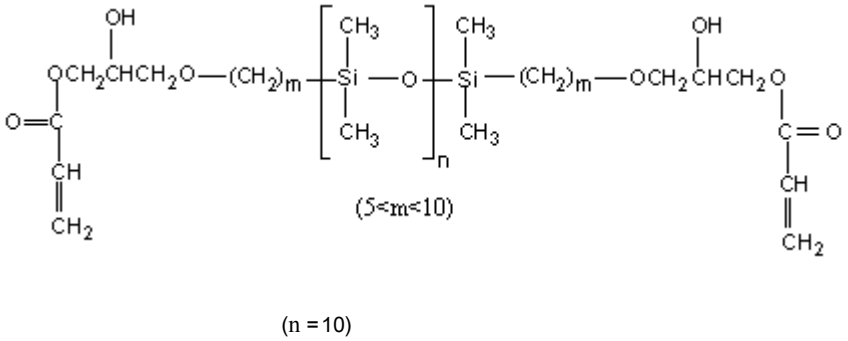
Şekil 3.1: Bisfenol A Bazlı Epoksi Reçinenin Yapı Formülü

3.1.2. Epoksi sertleştiricisi

Akışkanlığı yüksek olan, solventsiz, opak renkte alifatik poliamino sertleştirici olup Vantico firmasından temin edilmiştir. Ürün kodu ARADUR 2964 CH tır. Düşük viskoziteli (25 °C de 40-60 mPa s) ve kür zamanı düşük olması nedeniyle yüzey kaplama uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Amin değeri 580-595 mg KOH/g, yoğunluğu 1.00 g/cm^3 tür. Raf ömrü uzun olup, (2 – 40) °C de bozulmadan uzun yıllar saklanabilir. Herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

3.1.3. Poli dimetil siloksan prepolimeri (PDMS V-Si 21)

Kullanılan α,ω-akrilo organo fonksiyonlu dimetil siloksan olup, (Tegomer, V-Si 21) Goldschmidt Chem Co. ürünüdür. Solvent içermeyen, renksiz, birçok organik çözücüde çözünebilen, akriloksi ve hidroksil olmak üzere iki fonksiyonlu grup içeren 1298 ± 70 g/ml molekül ağırlıklı bir üründür. Spesifik gravitesi 1.00 g/cm^3 olup viskozitesi 240+/- 30cP'dır. Herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Poli Dimetil Siloksan Prepolimerinin (PDMS V-Si 21) Yapı Formülü

3.1.4. Sodyum montmorillonit

Ham ve doğal sodyum bentonitten kademeli saflaştırma basamağından geçerek üretilen yüksek saflıktaki sodyum montmorillonit Süd-Chemi firmasından temin edilmiş olup ürün kodu Nanofil 757 dir. Katyon değiştirme kapasitesi 80 meq./100 g, ortalama partikül boyutu 10 μm den küçük olan toz halindeki maddenin yoğunluğu 2.6 g/cm^3 tür. Herhangi bir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır.

3.1.5. Dodesilamin

$C_{12}H_{27}N$ kapalı formülüne sahip alifatik bir amin olup molekül ağırlığı 185.36 g/mol dür."Merck" firmasından temin edilip saflaştırmadan kullanılmıştır (EN = 25-28 ^{0}C).

3.1.6. Hekzadesilamin

$C_{16}H_{35}N$ kapalı formülüne sahip alifatik bir amin olup molekül ağırlığı 241.46 g/mol dür."Merck" firmasından temin edilip saflaştırmadan kullanılmıştır (EN = 43-46 ^{0}C).

3.1.7. Oktadesilamin

$C_{18}H_{39}N$ kapalı formülüne sahip alifatik bir amin olup molekül ağırlığı 269.52 g/mol dür."Merck" firmasından temin edilip saflaştırılmadan kullanılmıştır (EN=52-56 ^{0}C).

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Mikrodalga fırın

Vestel marka mikrodalga fırının iç ölçüleri 295x187x314 mm(genişlik x yükseklik x derinlik) olup çıkış gücü 650 W ve mikrodalga salınımı 2.45 GHz' tir. Kürleşme deneyleri 400 W'ta 20 dakikada yapılmıştır.

3.2.2. Teflon kalıp

Kürleşme için 10 x 70 x 2 mm^3 boyutlarında parmak şeklinde poly (tetraflüoro) etilen kalıplar kullanılmıştır.

3.2.3. X-Işınları kırınımı (XRD)

Shimadzu XRD 6000 Model difraktometrenin Cu X ışınları tüpü kullanılarak çekim yapıldı. Kullanılan dalga boyu λ=1.5405 Å dür. Alet toz ve 2x2 örnek boyutunda film çekebilmektedir.

3.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

JEOL-JXA-840 A model mikroskopta ölçüm yapıldı. Sıvı N_2'de kırılan örnekler yaklaşık 300 Å Au kaplandı. Her bir ölçümün büyütmesi fotoğrafın altında belirtildi.

3.2.5. Üniversal çekme cihazı

Shimadzu AGS-J Model, 5 kN'luk yük hücreli standart PC kontrollü olup bu test, örneğe sabit hızda (5 mm/dak.), tek eksende ölçülen kuvvet üzerinden bir gerilme uygulanması ile gerçekleştirildi. Deneme örnek kopuncaya kadar devam etti. Boyuttaki değişme bilgisayar kontrollü olarak izlendi. Örneğe uygulanan yük, belli bir hızda limit değerine ulaşıncaya kadar arttırıldı. Gerilme genel olarak başlangıç kesit alana göre değişeceğinden gerilme hesaplarında kopmadaki kesit alanı için başlangıç kesit alanı kullanıldı. Her bir numune için en az 5'er defa olmak üzere ölçüm yapılarak deneyler tamamlandı. Standart sapmalar en fazla ± %9 olarak belirlenmiştir.

3.2.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre

Örneklerin termogramları Shimadzu DSC-41 model kalorimetrede alındı. -55 ^{0}C - 300 ^{0}C arasında çalışıldı ve 10 ^{0}C/dak ısıtma hızı uygulandı.

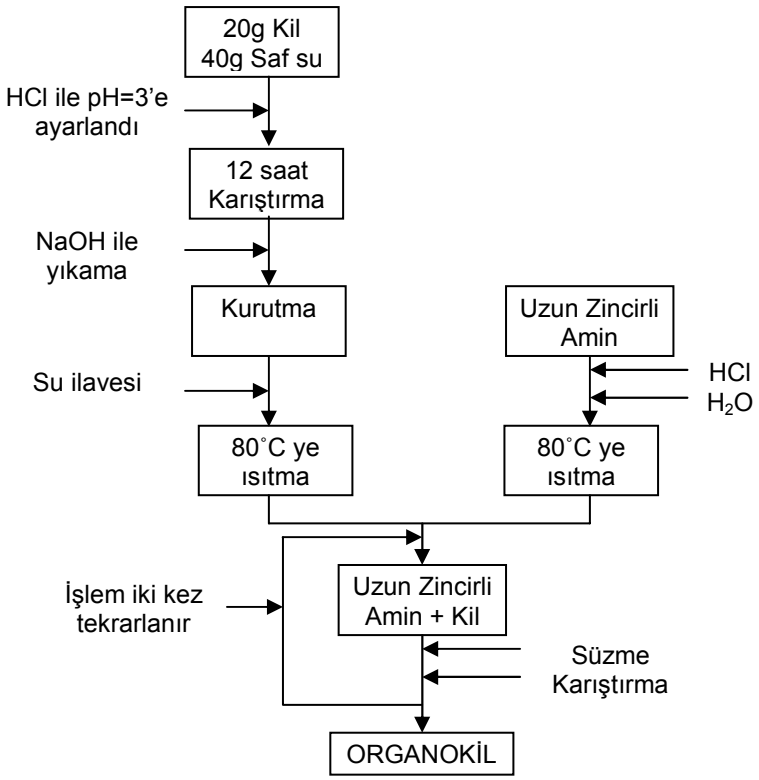
3.2.7. Sertlik ölçme cihazı

Zwick marka Shore D durometer ile ASTM D-2240 standartına uygun sertlik ölçümü yapıldı. Ölçümler cihazın uygulanan örnek yüzeyine dik olarak uygulanmasından 3 saniye sonra okuduğumuz değerler olarak kaydedildi**.**

3.3. Deneysel Yöntem

3.3.1. Organokilin sentezi

2 g kil 40 g saf su ile karıştırıldı.Oluşan karışıma derişik HCl ilave edilerek pH=3 olacak şekilde ayarlandı. Bu karışım oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Daha sonra karışım NaOH çözeltisi ile yıkandı. Bu şekilde içerdiği Fe_2O_3'ün uzaklaştırılması sağlanan kil etüvde kurutulduktan sonra öğütülerek ince toz haline getirildi.

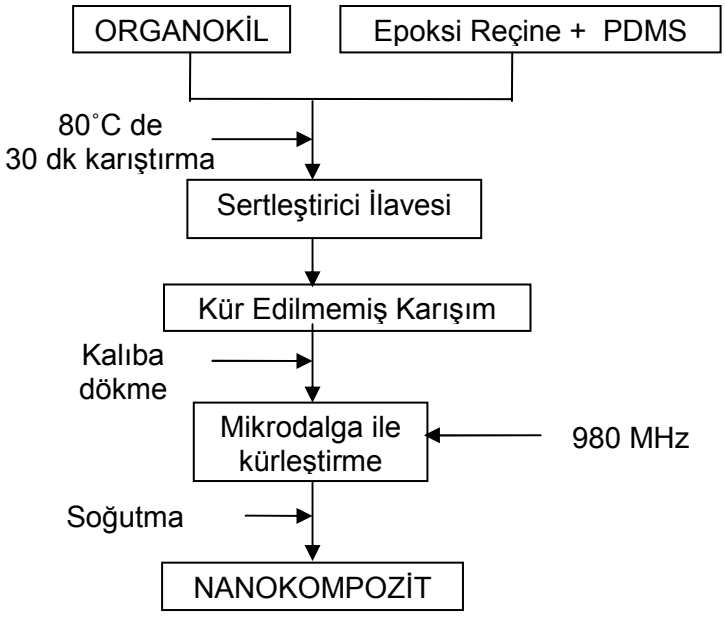


Şekil 3.3: Organokil Sentezi için Akış Şeması

500 ml'lik bir behere 8.82 g dodesilamin, 4.8 ml derişik HCl ve 100 ml saf su kondu. Bu çözelti 80 ^{0}C'ye kadar ısıtıldı. 500 ml'lik başka bir behere konan 400 ml saf suya 20 g kil ilave edilerek bu karışım da 80 ^{0}C'ye kadar ısıtıldı. Kilin suda dağılmasıyla oluşan bu karışım başlangıçta hazırlanan dodesilamin amonyum tuzu çözeltisine ilave edilip karışım kuvvetli bir şekilde 1 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzme ile ayrılıp 500 ml lik bir beherdeki 400 ml sıcak suyun içerisine ilave edildi. Karışım 1 saat karıştırıldı. Atık dodesilaminin amonyum tuzunu ayırmak için bu işlem 2 kez tekrarlandı. Daha sonra oluşan organokil süzülüp etüvde kurutuldu ve öğütülerek saklandı. Bu işlemler hekzadesilamin ve oktadesilamin için aynen tekrarlanarak, üç çeşit farklı uzunlukta amin ile modifiye edilmiş organokiller sentezlendi.

3.3.2. Nanokompozit sentezi

Bisfenol A bazlı epoksi içerisine daha önceden belirlenen miktarlarda (% 3, % 5) organokil ve (% 5, % 10) PDMS V-Si 21 eklendi. Organokilin uniform bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla karışım 80 ^{0}C'de 30 dakika karıştırıldı. Oluşan karışıma poliamino sertleştirici, epoksi reçine/sertleştirici kütle oranı 2/1 olacak şekilde ilave edildi. Oluşan karışım 10x70x2 mm^3 ebatlarındaki parmak biçimindeki teflon kalıplara yaklaşık 2 gramlık miktarlarda dökülerek mikrodalga fırında 400 W'da 20 dakika kürleştirildi. Bu şekilde her bir numuneden 8'er adet hazırlandı. Hazırlanan örnekler daha sonra test edilmek üzere soğukta ve nemsiz ortamda saklandı.



Şekil 3.4: Nanokompozit Sentezi için Akış Şeması

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada Bisfenol A bazlı epoksi monomer alifatik poliamino bazlı sertleştirici değişik uzunluklarda alkil aminlerle modifiye edilmiş değişik oranlardaki organokil ve değişik oranlarda silikon akrilatın in-situ polimerizasyon tekniği ile mikrodalgada kür edilmesi sonucunda elde edilen epoksi nanokompozit filmlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Bu amaçla önce bölüm 3.3.1 de verilen yöntemle 3 çeşit organokil sentezlenmiştir. Daha sonra bu organokiller ağırlıkça % 3 ve % 5 oranlarında kullanılarak bölüm 3.3.2 de belirtilen yöntemle nanokompozit sentezi yapılmıştır. Yöntemde de belirtildiği gibi nanokompozit sentezi sırasında PDMS V-Si 21 % 5 ve % 10 oranlarında eklenerek silikonla modifiye edilmiş 12 adet epoksi nanokompozit hazırlanmıştır. Bu 12 adet slikon içeren epoksi nanokompozit örneklerin slikonsuz ve organokilsiz referansları hazırlanmıştır. Organokilsiz ve slikonlu referansların içerikleri Tablo A.1 de verilmiştir. Burada temel referans organokil ve slikon içermeyen saf epoksi polimeridir (Örnek No.1). Örnek No 2 ve 3 ise nanokompozitlerde kullanılan %5 ve %10 oranlarında PDMS V-Si 21 içeren örneklerdir. Genelde kullanılan tüm organokillerde 4 ve 5 nolu örnekler slikonsuz nanokompozitlerdir (Tablo A.2, A.6, A.9) Bunlar PDMS V-Si 21 in malzeme özelliklerine etkisine daha iyi anlaşılabilmesi için hazırlanan slikonsuz referans örneklerdir. Bu örneklerden Örnek No.4 ler %3 organokil, Örnek No.5 ler %5 organokil içermektedir. Bu örnekler kendi organokil tabloları içinde tanımlanarak gösterilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin XRD ile tabakalar arası uzaklıkları, SEM ile bazı örneklerin morfolojik incelemesi yapılmıştır. Sertlik ve çekme deneyleri ile mekanik karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca sadece dodesilaminli organokil içeren örnek grubunda DSC ile termal karakterizasyon yapılmıştır.

4.1. Epoksi Nanokompozitlerin Sentezi

Bu çalışmada önce silikonsuz, % 5 ve % 10 silikonlu kilsiz örnekler referans olarak hazırlanmıştır. Daha sonra modifiye edilmiş killeri içeren silikonsuz örnekler de silikonun, nanokompozitteki davranışını irdeleyebilmek için karşılaştırma amacıyla sentezlenmiştir.
Bisfenol A bazlı reçine (ARALDITE GY 253) daha önce denenmiş düşük viskoziteli ve uzun kürleşme süreçli bir reçinedir [29]. Bu özelliklerinden düşük viskoziteli olması kolay tartım yapılmasına, iyi karışım elde edilmesine ve deneylerin tekrarlanabilmesine yardımcı bir özelliktir. Uzun kürleşme süreçli olması ise hazırlanan örneklerde kürleşmenin mikrodalgaya konmadan başlamaması açısından uygundur. Bu özellikler düşünülerek standartlara göre hazırlanan kalıplar yardımı ile kürleşmeden sonra 1.2 ± 0.2 mm kalınlığında filmler elde edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalardan bilindiğine göre gerek referans amaçlı hazırlanan örnekler ve gerekse kullanılan kilin yüzdesi düşük olduğu için epoksi nanokompozitler gayet homojen ve saydam olarak elde edilmiştir.

4.2. Epoksi Nanokompozitlerin Karakterizasyonu

4.2.1. XRD ile karakterizasyon

Örneklerin XRD ölçüm sonuçlarından elde edilen 2θ değerlerinden en küçük değer, Bragg bağıntısında;

$$d_{00n} = n\lambda / (2\sin\theta) \qquad (n = 1,2,3...) \qquad (4.1)$$

n=1 alınan ilk kırınıma karşılık gelen (d_{001}) bazal boşluk değeri olarak hesaplanmıştır.

Şekil B.1 de Nanofil 757 olan orijinal toz kil numunesinin XRD grafiği görülmektedir. Bu şekilde smektit kilin parmak izi olarak tabir edilen 2θ=20 derece ve 2θ=22.2 derece olan iki pik de 2θ=6.5 derece olan esas pikin yanında gözlenmiştir. Burada Bragg bağıntısından, Nanofil 757 için Şekil B.1.'de okunan 2θ=6.5 dereceden d_{001}=13.6 Å olarak hesaplanmıştır.
Şekil B.2 dodesilamin ile modifiye kil ve bundan hazırlanan nanokompozit örneklerin XRD'sini göstermektedir. XRD ölçüm sonuçları ve Bragg eşitliği ile hesaplanan bazal boşluklar (d_{001}) Tablo A.3, A.7 ve A.10'da görülmektedir. Kilin kimyasal modifikasyonu tabakalar arası boşlukta artışa neden olmaktadır. Orjinal kile ait d_{001} değeri 13.6 Å iken, dodesilaminle modifiye kilin 24.5 Å, hekzadesilamin ile modifiye kilin 26.4 Å ve oktadesilaminle modifiye kilin 27.2 Å olarak ölçülmüştür.

Organokile ait d_{001} değerlerinin orijinal kilden çok daha fazla olduğu ve kilin kimyasal modifikasyonunun tabakalar arası boşluğun açılmasına neden olduğu XRD sonuçlarında görülmektedir. Ayrıca bu açılma modifiye ajanın zincir uzunluğuna bağlı olarak artmaktadır. Seride en uzun zincirli oktadesilamin kullanılarak hazırlanan organokilin d_{001} değeri en büyük değer olarak ölçülmüştür.

4.2.2. Örneklerin mekanik karakterizasyonu

Hazırlanan 12 adet silikonlu epoksi nanokompozit, 6 adet silikonsuz epoksi nanokompozit ve 3 adet referans örneğin mekanik ölçüm sonuçları toplu halde Tablo A.4, A.8 ve A.11'de verilmiştir.

Mekanik ölçüm değerlerinden hesaplanan Young modülü, çekme mukavemeti, F maksimumdaki uzama ve kopma mukavemeti değerleri bu tabloda gösterilmiştir. Örneklerdeki organokil içeriği arttıkça Young modülünde artış ve uzama değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bunun yanısıra PDMS V-Si 21 içeriğindeki artış ters bir değişime neden olmuştur. % 10 silikon içeren örneklerde kopmada uzamanın artışı çok belirgindir. Bu durum silikon eklenmesinin kilin epoksiye katılmasında verdiği sertliğin silikon katkısıyla karşılandığı anlamına gelmektedir.

Hazırlanan örneklerden bazılarının film halindeki örneklerinin her iki yüzeyinin sertlik ölçüm sonuçları Tablo A.5 te verilmiştir. Silikonun film-hava yüzeyinde birikmesinden dolayı PDMS içeren bu örneklerin her iki yüzeyinin de Shore-D sertlik ölçümleri yapılmıştır. Tabloda verilen sertlik ölçüm sonuçları, filmlerin "film-kalıp" ve "film-hava" yüzeyleri açısından farklı olması, silikonun yüzeye göç etmesinden ileri gelmektedir. "Film-hava" yüzeyinde silikon yüzdesinin daha fazla olmasından dolayı sertlik değerlerinin daha düşük olduğu tablodan görülmektedir.

4.2.3. Örneklerin termal karakterizasyonu

Dodesilaminli nanokompozit örneklerin DSC termogramları Şekil B.3'te verilmiştir. Saf epoksi (Örnek no.1) ile $5_{dodesilamin}$, $6_{dodesilamin}$, $8_{dodesilamin}$ ve $9_{dodesilamin}$ örneklerinin DSC termogramları şekilde verilerek bu örneklerin termal davranışları hazırlanan NK örneklerinin genel davranışı olmak üzere gösterilmiştir.

4.2.4. SEM ile karakterizasyon

Hazırlanan bazı örneklerin sıvı azotta kırılıp Au kaplanmış kırık yüzeyleri SEM de incelenmiştir (Şekil B.4-B.8). Şekiller, kullanılan organokil ve silikon miktarlarına bağlı olarak morfolojik değişimi göstermektedir.

4.3. Dodesilaminli Organokil İçeren Örneklerin Deneysel Sonuçları

Hazırlanan nanokompozit örneklerin tüm sonuçları, modifiye ajan olarak kullanılan yüzey aktif maddenin zincir uzunluğuna bağlı olarak aşağıda ayrı ayrı incelendi.

4.3.1. Dodesilaminli organokil içeren örneklerin XRD sonuçları

Dodesil aminle modifiye edilmiş killer kullanılarak hazırlanan nanokompozitlerde, sadece %5 organokil içeren örneğin bazal boşluk (d_{001}) değeri 25.5 Å olarak ölçülmüştür (Tablo A.3). %3 organokil ve %5 polidimetil siloksan (PDMS) içeren $6_{dodesilamin}$ nolu örnekte ise bu değer ancak 26 Å değerine ulaşmıştır. Organokil içeriği sabit (%3) iken PDMS içeriği %10 a çıkarıldığında d_{001} değerinin 28.8 Å e çıktığı görülmüştür. Serinin içinde en büyük d_{001} değerine 31.5 Å ile $8_{dodesilamin}$ örneği sahiptir. $8_{dodesilamin}$ ile $9_{dodesilamin}$ örnekleri karşılaştırıldığında organokil içerikleri (%5) aynı iken PDMS içeriğinin %10 a çıkarılması d_{001} değerinin 29 Å e düşmesine sebep olmuştur. Bu durum, seride en fazla (%10) PDMS kullanılan örnekte, PDMS'in kil tabakaları arasındaki boşluğun açılmasında engelleyici etkisinin olduğunu göstermiştir.

4.3.2. Dodesilaminli organokil içeren örneklerin mekanik karakterizasyonu

Tablo A.4'de görüldüğü üzere sadece % 5 organokil içeren $5_{dodesilamin}$ örneğinin (d_{001}) değeri 25.5 Å olmasına rağmen E-modül değeri 1740 MPa olarak ölçülmüştür. Organokil içeriği bir miktar azaltılmış PDMS içeren $6_{dodesilamin}$ örneğinin (d_{001}) değeri PDMS içermeyen %5 organokilli örnekten bir miktar daha yüksek olmasına rağmen PDMS etkisi ile E-modül değeri 1080 MPa değerine düşmüştür. $6_{dodesilamin}$ ile aynı organokil içeriğinde PDMS yüzdesi arttırılmış $7_{dodesilamin}$ örneğinin (d_{001}) değeri artmış olmasına rağmen E-modül değeri çok düşmüştür. $8_{dodesilamin}$ örneğininde organokil yüzdesi %5 ($5_{dodesilamin}$ ile aynı) ve PDMS yüzdesi % 5 'dir. Bu örnek serinin içinde (d_{001}) değeri en yüksek olan örnek olup E-modül değeri 1270 MPa olarak belirlenmiştir. PDMS ile modifiye edilmiş bu örnekte organokil kullanılarak nanokompozit hazırlanmış olması ile modül değerinin saf epoksiden sadece %9 daha düşük olduğu bulunmuştur. Literatürdeki benzer çalışmada organokil içermeyen nanokompozit hazırlanmamış halinde aynı PDMS nin yaklaşık aynı oranlarda kullanıldığı

durumlarda modülün %30' lara kadar düştüğü rapor edilmiştir [97]. Ancak PDMS yüzdesi %10 a çıkarılmış (organokil yüzdesi %5) $9_{dodesilamin}$ örneğinde E-modül değerinin çok düştüğü Şekil B.9'dan da görülmektedir. Ancak %10 PDMS içeren nanokompozit haline getirilmemiş örneklerde E-modül değeri %50 nin üzerinde azalırken organokilli örnekte bu düşmenin %40 larda kalması sağlanmıştır [97].

Örneklerin çekme mukavemetlerindeki değişmelerin E-modüldeki ile aynı paralelliği gösterdiği Şekil B.10'dan görülmektedir. d_{001} değeri 25.5 Å olan %5 organokil içeren $5_{dodesilamin}$ örneğinin çekme mukavemeti 35.2 MPa olarak ölçülmüştür. %3 organokil, %5 PDMS içeren $6_{dodesilamin}$ örneğinde d_{001} değeri bir miktar artmasına rağmen PDMS in etkisi ile çekme mukavemeti 26 MPa değerine düşmüştür. $6_{dodesilamin}$ örneği ile aynı oranda organokil içeren $7_{dodesilamin}$ örneğinde ise d_{001} değerinin 28.8 Å çıkmasıyla birlikte çekme mukavemetinin 21.8 MPa değerine düştüğü görülmüştür. Aynı oranda PDMS (%10) içeren $7_{dodesilamin}$ ve $9_{dodesilamin}$ nolu örneklerin hem d_{001} değerleri hem de çekme mukavemetleri birbirine çok yakındır. Serinin içinde d_{001} değeri en yüksek olan $8_{dodesilamin}$ örneğininde ise çekme mukavemeti 26.1 MPa olarak belirlenmiştir.

Örneklerin kopma mukavemetleri ile d_{001} değerlerinin değişimi Şekil B.11'de görülmektedir. d_{001} değeri 25.5 Å olan %5 organokil içeren $5_{dodesilamin}$ örneğinin kopma mukavemeti 29.1 MPa olarak ölçülmüştür.Organokil içeriği bir miktar uzatılmış %5 PDMS içeren $6_{dodesilamin}$ örneğinde d_{001} değeri 26 Å e çıkarken kopma mukavemeti 20 MPa değerine düşmüştür. $6_{dodesilamin}$ ile aynı oranda (%3) organokil içeren PDMS yüzdesi artırılmış $7_{dodesilamin}$ örneğinin d_{001} değeri artmış olmasına rağmen kopma mukavemeti 17.5 MPa ile serinin en küçük değeri olarak ölçmüştür. E-modül ve çekme mukavemetinde olduğu gibi $9_{dodesilamin}$ nolu örneğin kopma mukavemeti ve d_{001} değerleri $7_{dodesilamin}$ örneği ile hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. d_{001} değeri 31.5 Å ile en yüksek değere sahip olan $8_{dodesilamin}$ örneğinin kopma mukavemeti 21.1 MPa olarak belirlenmiştir.

E-modül, çekme ve kopma mukavemetleri tabakalar arası uzaklık değerine çok bağlı olmakla birlikte F_{max}' taki uzama değeri PDMS içeriğinden en fazla etkilenen mekanik özellik olmuştur. %3 organokil, %5 PDMS içeren $6_{dodesilamin}$ örneği PDMS içeriğinden dolayı sadece aynı oranda organokil içeren $4_{dodesilamin}$ örneği ile karşılaştırıldığında %100 ün biraz üstünde bir artış sağladığı gözlenmiştir (Şekil B.12). Bu çerçevede en düşük kil ve en yüksek PDMS içeren $7_{dodesilamin}$ nolu örnekte F_{max}' taki uzama yüzdesi serinin en yüksek değeridir. Bu değer organokil içermeyen örnekle karşılaştırıldığında çok düşük olmakla birlikte saf epoksi ile

karşılaştırıldığında %158 ve aynı miktarda organokil içeren $4_{dodesilamin}$ nolu örnekle karşılaştırıldığında %300 ün üzerinde artış olduğunu göstermektedir.

Diğer mekanik özellikleri en iyi olan $8_{dodesilamin}$ örneğinin PDMS yüzdesi $7_{dodesilamin}$ inkinden düşük olduğu için F_{max}'taki uzama değerinin de düşük olduğu gözlenmiştir. Ancak Şekil B.12'den görüldüğü gibi $9_{dodesilamin}$ nolu örnek $8_{dodesilamin}$ den daha fazla PDMS içerdiğinden F_{max}'taki uzama değeri daha büyüktür. Ancak bu değer yine de %3 organokil ve %5 PDMS içeren $6_{dodesilamin}$ örneğinden daha düşük bir değerde kalmıştır.

Filmlerin her iki yüzeyinin sertlik ölçüm sonuçları Tablo A.5'te verilmiştir. Silikonun film-hava yüzeyinde birikmesinden dolayı PDMS içeren örneklerin iki yüzeyinin ölçüm sonuçları farklıdır. Tabloda verilen sertlik ölçüm sonuçları filmlerin "film-kalıp" ve "film-hava" yüzeyleri açısından incelendiğinde silikonun yüzeye göç etmesinden ileri gelen film-hava yüzeyinde içeriye (film-kalıp yüzeyi) göre silikon yüzdesinin daha fazla olmasından dolayı sertlik değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, örneklerin film-hava yüzeylerinin sertlikleri film-kalıp yüzeyininkinden daha düşük olmasına neden olmuştur. Silikon yüzdesi arttıkça, artan silikon yüzdesi ile sertlik değerlerinde düşüş görülmektedir. Silikon içeren örneklerde çapraz bağlanma olduğu durumlarda bile silikonun "film-hava" yüzeyinde daha fazla bulunduğu bilinmektedir [97]. Nanokompozit malzemelerin film-hava yüzeylerindeki sertlik değerlerindeki düşüşün, organokil ve PDMS V-Si 21 miktarına ve tipine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir [96].

4.3.3. Dodesilaminli organokil içeren örneklerin termal karakterizasyonu

Dodesilaminli nanokompozit örneklerin DSC termogramları Şekil B.3'te verilmiştir. Saf epoksi (Örnek no.1) ve Örnek 2'nin (sadece %5 PDMS V-Si 21 içeren örnek) camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) sırasıyla 180 °C ve 178 °C'dir. Şekilden de görüldüğü gibi bu maddelerin bozunmaya başlama sıcaklıkları¸ 230 °C ve 207 °C'de gerçekleşmektedir. Bu örneklerle ilgili literatürde verilen TGA sonuçları bozunma başlangıçlarını desteklemektedir [97].

$5_{dodesilamin}$ ve $6_{dodesilamin}$ nolu örneklerin Tg değerleri sırasıyla 150 °C ve 124 °C olarak belirlenmiştir. PDMS'nin Tg değerini düşürdüğü açıkça görülmektedir. $8_{dodesilamin}$ (%5 organokil ve %5 PDMS V-Si 21 içeren örnek) nolu örneğin Tg değeri şekilden net olarak belirlenememiştir, ancak bozunmanın 153 °C'de başladığı görülmektedir. DSC termogramlarından elde edilen en iyi sonuç $9_{dodesilamin}$ (%5 organokil ve %10 PDMS V-Si 21 içeren örnek) nolu örneğe aittir. Bu örneğin Tg değeri 141 °C, bozunma başlangıcı ise 237 °C'dir.

4.3.4. Dodesilaminli organokil içeren örneklerin SEM ile karakterizasyonu

Dodesilaminli organokil içeren örneklerin morfolojik karakterizasyonu SEM sonuçları ile incelenmiştir (Şekil B.4-B.8). Şekil B.4 saf epoksinin morfolojisini göstermektedir [97]. Şekil B.5 %10 PDMS içeren 3 nolu örneğin film-hava yüzeyine yakın bölgenin SEM görüntüsüdür. Bu görüntüden slikonun film-hava yüzeyindeki bolluğu açıkça görülmektedir. Şekil B.6 a-c ise silikonsuz %5 organokil içeren Örnek no. $5_{Dodesilamin}$'in sıra ile film-kalıp yüzeyine yakın bölge, orta kısım ve film-hava yüzeyine yakın bölgeyi göstermektedir. Kırılma yüzeylerinde sert kırılmalar görülmekle beraber karışmanın homojen olduğu kırılma yüzeylerinden görülmektedir.

% 5 silikon içeren $8_{Dodesilamin}$ nolu nanokompozitin ise $5_{Dodesilamin}$ nolu örneğe nazaran daha az derin kırılma tabakaları içerdiği (daha az pürüzlü) ve çok az gözlenen parlaklığı PDMS V-Si 21 den ileri geldiği çekim sırasında yapılan kantitatif ölçümde belirlenmiştir (Şekil B.7).

% 10 silikon içeren $9_{Dodesilamin}$ nolu nanokompozit örneğinde (Şekil B.8) ise PDMS V-Si 21 in daha fazla yer aldığı, parlak bölgelerin yüzdesinin daha fazla olduğu SEM üzerinde yapılan kantitatif Si analizinde de görülmüştür.

$5_{Dodesilamin}$ nolu örnek (Şekil B.6a) ile $9_{Dodesilamin}$ nolu örnek (Şekil B.7) karşılaştırıldığında PDMS V-Si 21 in varlığının kırılmış yüzeyi belirgin bir şekilde düzgünleştirdiği görülmüştür. Organokilin çeşidinin onun epoksi matriks içerisindeki dağılımını da etkilediği bilinmektedir [96].

4.4. Heksadesilaminli Organokil İçeren Örneklerin Deneysel Sonuçları

4.4.1. Hekzadesilaminli organokil içeren örneklerin XRD sonuçları

Hekzadesilaminle modifiye edilmiş killerle hazırlanan örneklerde, sadece %5 organokil içeren nanokompozitin bazal boşluk (d_{001}) değeri 29.3 Å olarak ölçülmüştür (Tablo A.7). %3 organokil ve %5 polidimetil siloksan (PDMS) içeren $6_{heksadesilamin}$ nolu örnekte bu değer ancak 29.9 Å e ulaşmıştır. Organokil içeriği sabit (%3) iken PDMS içeriği %10 a çıkarıldığında d_{001} değerinin 32.3 Å değerine çıktığı görülmüştür. Serinin içinde en büyük d_{001} değerine 33.2 Å ile %5 organokil ve %5 PDMS içeren $8_{heksadesilamin}$ örneği sahiptir. $8_{heksadesilamin}$ ile $9_{heksadesilamin}$ örnekleri karşılaştırıldığında organokil içerikleri (%5) aynı iken PDMS içeriğinin %5'den %10 a çıkarılması, d_{001} değerinin 30.1 Å e düşmesine neden olmuştur.

4.4.2. Hekzadesilaminli organokil içeren örneklerin mekanik karakterizasyonu

%5 organokil içerip PDMS içermeyen $5_{heksadesilamin}$ örneğinin d_{001} değeri 29,3 Å iken E-modül değeri 1823 MPa olarak belirlenmiştir (Tablo A.8). Organokil içeriği %3, PDMS içeriği %5 olan $6_{heksadesilamin}$ örneğinde d_{001} değerinin çok az artmasına karşın E-modül değeri 1204 MPa değerine inerek ciddi bir azalma göstermiştir. Serinin en düşük E-modül değerine %3 organokil ve %10 PDMS içeren $7_{heksadesilamin}$ örneği sahiptir. Bu örneğin d_{001} değeri 32,3 Å iken E-modül değeri 784 MPa olarak ölçülmüştür. d_{001} değeri 33,2 Å ile serinin içinde en yüksek değere sahip olan $8_{heksadesilamin}$ nolu örneğin E-modül değeri 1305 MPa olarak ölçülmüştür. PDMS ile modifiye edilmiş bu örnekle organokil kullanılarak nanokompozit hazırlanması ile modül değerinin saf epoksiden sadece %6 daha düşük olduğu bulunmuştur. %5 organokil , %10 PDMS içeren $9_{heksadesilamin}$ örneğinde ise hem d_{001} hem de E-modül değerinin düşük olduğu Şekil B.13'den görülmektedir.

Örneklerin çekme mukavemetlerinin d_{001} ile değişimi Şekil B.14'de verilmiştir. d_{001} değeri 29,3 Å olan $5_{heksadesilamin}$ örneğinin çekme mukavemeti 37,5 MPa olarak ölçülmüştür. Kil yüzdesi $5_{heksadesilamin}$ nolu örneğine göre %2 azaltılmış bununla birlikte %5 PDMS ile modifiye edilmiş $6_{heksadesilamin}$ örneğinde d_{001} değerinin çok az artmasına rağmen çekme mukavemetinin 24,3 MPa değerine düşmesi ile önemli ölçüde azalma gözlenmiştir. $6_{heksadesilamin}$ ile aynı kil oranına sahip $7_{heksadesilamin}$ örneğinde PDMS yüzdesinin artmasıyla d_{001} değeri artmasına rağmen çekme mukavemeti 20,4 Å değerine düşmüştür d_{001} değeri en yüksek olan $8_{heksadesilamin}$ örneğinde ise çekme mukavemetinin 23 MPa olduğu ölçülmüştür. Serinin en küçük çekme mukavemeti değerine 18,8 MPa ile $9_{heksadesilamin}$ örneği sahiptir. Kopma mukavemeti ile ilgili ölçümlerde $6_{heksadesilamin}$, $7_{heksadesilamin}$, $8_{heksadesilamin}$ ve $9_{heksadesilamin}$ nolu örneklerin sonuçlarının birbirine çok yakın olduğu Şekil B.15'den görünmektedir. Sadece %5 organokil içeren $5_{heksadesilamin}$ örneğinin 32,2 MPa olan kopma mukavemeti değeri PDMS katılmasıyla yaklaşık 3'te 1'ine inmiştir.

Dodesilaminli örneklerde olduğu gibi heksadesilaminli örneklerde de PDMS içeriğinden en fazla etkilenen mekanik özellik F_{max}'daki uzama değeri olmuştur. $5_{heksadesilamin}$ örneğinin F_{max}' daki uzama değeri %3,3 iken $6_{heksadesilamin}$ örneğinde bu değer %6,5 e çıkarak hemen hemen %100 artış göstermiştir (Tablo A.8, Şekil B.16). En düşük kil ve en yüksek PDMS içeren $7_{heksadesilamin}$ örneğinde F_{max}' daki uzama yüzdesi %9,8 ile serinin en yüksek değerine ulaşmıştır. PDMS yüzdesi $7_{heksadesilamin}$ örneğinden daha düşük olan $8_{heksadesilamin}$ örneğinin F_{max}' daki uzama değerinin de düşük olduğu gözlenmiştir. %5 organokil ile %10 PDMS

içeren $9_{heksadesilamin}$ örneğinin F_{max} daki uzaman değeri ise $8_{heksadesilamin}$ örneğinden büyük olmasına rağmen $6_{heksadesilamin}$ ve $7_{heksadesilamin}$ örneklerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir.

4.5. Oktadesilaminli Organokil İçeren Örneklerin Deneysel Sonuçları

4.5.1. Oktadesilaminli organokil içeren örneklerin XRD sonuçları

Hazırlanan nanokompozit örneklerinde seride en uzun zincirli oktadesilaminle modifiye edilmiş killer kullanıldığında, sadece %5 organokil içeren örneğin bazal boşluk (d_{001}) değeri 31.8 Å olarak ölçülmüştür (Tablo A.10). %3 organokil ve %5 polidimetil siloksan (PDMS) içeren $6_{oktadesilamin}$ nolu örnekte bu değer ancak 32.2 Å e ulaşmıştır. Organokil içeriği sabit (%3) iken PDMS içeriği %10 a çıkarıldığında d_{001} değerinin 34.5 Å e çıktığı görülmüştür. Bu değer serinin içinde en büyük d_{001} değeridir. Diğer organokillerle hazırlanan NK'lerde en büyük değer 8 no.lu örnek olmakla beraber, bu 18 karbonlu modifiye ajanın diğerlerinden daha etkin olarak PDMS'nin etkisini azaltarak tabakalararası uzaklığın artmasına neden olduğu gözlenmiştir. %5 organokil ve %5 PDMS içeren $8_{oktadesilamin}$ örneğinin d_{001} değeri 32.8 Å dür. $8_{oktadesilamin}$ ile $9_{oktadesilamin}$ örnekleri karşılaştırıldığında ise organokil içerikleri (%5) aynı iken PDMS içeriğinin %10 a çıkarılmasının d_{001} değerinin 31.1 Å e düşmesine neden olduğu Tablo A.10'dan görülmektedir.

4.5.2. Oktadesilaminli organokil içeren örneklerin mekanik karakterizasyonu

d_{001} değeri 31,8 Å olan %5 organokil içeren $5_{oktadesilamin}$ nolu örneğin E-modül değeri 1918 MPa olarak ölçülmüştür (Tablo A.11). Bu değer diğer organokillerle hazırlanan 5 nolu örneklerin en yükseğidir. Diğer serilerde olduğu gibi kil oranı %3 e indirilip %5 PDMS ile modifiye edilmiş $6_{oktadesilamin}$ örneğinde d_{001} değerinin çok az artmasıyla E-modül değeri 1286 MPa değerine düşmüştür. Bu serinin en düşük E-modül değerini 911 MPa ile $7_{oktadesilamin}$ örneği göstermiştir. Bu örneğin d_{001} değeri 34,5 Å ile serinin en yüksek değeri olmuştur. %5 organokil %5 PDMS içeren $8_{oktadesilamin}$ örneğinde E-modül değerinin 1383 MPa olarak hemen hemen saf epoksiyle aynı olduğu görülmüştür. Bu serinin d_{001} değeri 31,1 Å ile en küçük olan $9_{oktadesilamin}$ örneğinde E-modül değerini aynı PDMS yüzdesine sahip ancak daha az organokil içeren $7_{oktadesilamin}$ örneğinden daha fazla olduğu tespit edilmiştir (Şekil B.17).

Oktadesilaminli örneklerin çekme mukavemeti ve bazal boşluk (d_{001}) değerlerinin karşılaştırılması Şekil B.18'ten görülmektedir. %5 organokil içeren $5_{oktadesilamin}$ örneğinin çekme mukavemeti 39 MPa olarak ölçülmüştür. Organokil içeriği %3, PDMS içeriği %5 olan $6_{oktadesilamin}$ örneğinde ise çekme mukavemeti 23.2 MPa 'dır. $6_{oktadesilamin}$ nolu örnek ile aynı

oranda organokil içeren %10 PDMS ile modifiye edilmiş $7_{oktadesilamin}$ nolu örnekte d_{001} değeri 34.5 Å gibi çok yüksek bir değerken çekme mukavemeti silikonun etkisinden dolayı 20 MPa değerine düşmüştür. Aynı oranda kil içeren $8_{oktadesilamin}$ ve $9_{oktadesilamin}$ nolu örnekler kendi içlerinde karşılaştırıldığında PDMS yüzdesi fazla olan $9_{oktadesilamin}$ örneğinin hem d_{001} değerinin hem de çekme mukavemetinin daha düşük olduğu görülmüştür.

Oktadesilaminli örneklerin kopma mukavemeti değerleri incelendiğinde PDMS içermeyen $5_{oktadesilamin}$ nolu örneğin PDMS içeren $6_{oktadesilamin,}$ $7_{oktadesilamin,}$ $8_{oktadesilamin}$ ve $9_{oktadesilamin}$ nolu örneklerden çok farklı olduğu Şekil B.19'dan görülmektedir. PDMS içermeyen $5_{oktadesilamin}$ örneğinin kopma mukavemeti 33.1 MPa iken diğer örneklerin d_{001} değerleri farklı olmasına rağmen kopma mukavemetlerinin birbirine çok yakın ve $5_{oktadesilamin}$ örneğinin yaklaşık 3'te 1'i olduğu gözlenmiştir.

Oktadesilaminli örneklerin F_{max} 'daki uzama değerleri Şekil B.20'den incelendiğinde PDMS içermeyen $5_{oktadesilamin}$ örneğinin %2.8 ile en küçük değere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca %10 PDMS içeren $7_{oktadesilamin}$ ve $9_{oktadesilamin}$ örneklerinde F_{max}'daki uzama değerlerinin %5 PDMS içeren $6_{oktadesilamin}$ ve $8_{oktadesilamin}$ nolu örneklerinden daha fazla olduğu görülmüştür. d_{001} değeri 34.5 Å ile en fazla olan $7_{oktadesilamin}$ örneğinin F_{max}'daki uzama değeri de %7.4 ile oktadesilaminli diğer örneklerin içerisinde en fazla değer olarak ölçülmüştür.

5. DENEY SONUÇLARININ TARTIŞILMASI

XRD ölçümlerine göre küçük açılara karşılık gelen difraksiyon piklerinden elde edilen kaymalar, tabakalar arası uzaklıkta bir genişlemeyi göstermektedir. Başlangıç bazal boşluklarının kürleşme zamanı ve sıcaklıkla artış gösterdiği bilinmektedir [64]. Mikrodalga fırındaki kürleşme bu artışa, kürleşme reaksiyonunun periyodunu da azaltarak katkıda bulunur [6]. Epoksi nanokompozit sentezinde, galeri içi ve galeri dışı kürleşmelerde galeri içi kürleşmenin diğerinden hızlı olması kil tabakalarının epoksi içinde daha iyi dağılmasını (exfoliation) sağlar. Mikrodalga kürleşmesi hızlı kürleşme olduğu için, galeri içi kürleşme, galeri dışı kürleşme ile epoksinin jelleşme noktasına varmadan kürleşmenin tamamlanmasını sağlamaktadır [96]. Yüzey aktif modifiye ajanının zincir uzunluğundaki artış ayrıca tabakalar arası boşluğun da artışına neden olmaktadır [64].

Buna ek olarak nanokompozit örneklerindeki organokil içeriğini artırmak bu aralığı artırırken akrilat yapıda polidimetil siloksan (PDMS V-Si 21) eklenmesi bu genişlemeyi aksi yönde etkilemektedir. %5 organokil ve %5 PDMS V-Si 21 içeren örnekler tüm organokil tiplerinde en iyi tabakalar arası boşluğu sağlamıştır. Burada organokilin zincir uzunluğunun tabakalar arası boşluğu açmadaki katkısı PDMS V-Si 21 ile engellendiğinden %5 organokil ve %5 PDMS V-Si 21 içeren örneklerde bu engelleme en aza indirilmiştir. %3 organokil ve %10 PDMS V-Si 21 içeren örneklerde bu etkinin çok belirgin olmadığı ancak %5 organokil ve %10 PDMS V-Si 21 içeren örneklerde etkinin tersine olarak tabakaların uzaklaşmasını engellediği tablo ve grafiklerde verilen XRD sonuçlarından görülmektedir.

Tabakalar arası boşluğun en çok arttığı %5 organokil ve 5% PDMS V-Si 21 içeren tüm organokilli örnekler için (8 nolu örnekler) E-modülü değerleri saf epoksi (1 nolu örnek) kadar

yüksektir. Örnekleri kendi içerisinde karşılaştırdığımızda; organokil hazırlamakta kullanılan yüzey aktif maddenin zincir uzunluğu arttıkça modül ve mukavemet değerlerinde artış gözlenmekle beraber, tabakalar arası uzaklığın PDMS V-Si katkısının belirgin etkisi ile azalan %5 organokil ve 10% PDMS V-Si 21 içeren 9 nolu örneklerde modül ve mukavemet değerlerinde düşme gözlenmiştir.

Nanokompozitlerin içerdikleri PDMS yüzdelerine göre E-modül, çekme mukavemeti, kopma mukavemeti ve F_{max} 'daki uzama değerleri sıra ile Şekil B.21-24 'de verilmiştir. %3 killi 6 ve 7 nolu örneklerde PDMS yüzdesine göre relatif E-modül değerlerindeki artış en uzun zincirli oktadesilamin ile modifiye edilen örnekte çok belirgindir. Aynı sonuç %5 kil içeren 8 ve 9 nolu örneklerde de gözlenmektedir. 6 ve 8 nolu aynı PDMS yüzdeli örnekler karşılaştırıldığında aynı tip organokilde kil yüzdesinin bariz bir şekilde relatif E-modül değerinin artmasında etkin olduğu Şekil B.21'den görülmektedir. Bu durum aynı PDMS yüzdeli 7 ve 9 nolu örneklerde de gözlenmektedir. En fazla relatif etki en uzun zincirli oktadesilamin ile modifiye edilmiş ve PDMS oranı %10 olan örnekte (Örnek No.9) görülmüştür.

Relatif çekme mukavemeti değerlerinin d_{001} değerleri (Tablo A.3, A.7 ve A.10) ile ilişkisi Şekil B.22'de görülmektedir. Burada 6, 7 ve 8 nolu örnekleri kendi içlerinde organokil tiplerine göre d_{001} değerlerindeki artış açısından karşılaştırırsak, çekme mukavemetinin de bu artışı desteklediği görülmektedir. Ancak PDMS yüzdesi arttıkça çekme mukavemeti ve relatif çekme mukavemeti düşmektedir. Aynı oranda kil içeren 6 ve 7 nolu örnekler ile 8 ve 9 nolu örnekler karşılaştırıldığında, PDMS yüzdesi arttıkça relatif çekme mukavemeti düşmektedir.

Relatif kopma mukavemeti değerleri (Şekil B.23) relatif çekme mukavemeti ile aynı eğilimi göstermekle beraber, burada en bariz değişim, zincir uzunluğu en kısa olan dodesilamin ile hazırlanan organokilin kullanıldığı seride olmuştur.

Relatif F_{max}'daki uzama değerleri ise PDMS yüzdesi arttıkça relatif uzama artmıştır (Şekil B.24). PDMS yüzdesi arttıkça relatif uzamada artışın çok belirgin olduğu ve Şekil B.23' deki gibi dodesilaminli organokil kullanıldığında, serideki relatif yüzde uzamanın beklendiği gibi en büyük olduğu görülmüştür. Çünkü epoksi polimerini, epoksi nanokompozit yapısına dönüştürdüğümüzde, ana matriks epoksinin daha sert yapıya ulaşması söz konusudur. Slikon katkının buna ters etki yaptığı, bu relatif uzama şeklinden (Şekil B.24) de açıkça gözlenmiştir.

Nanokompozitlerin içerdikleri kil yüzdelerine göre, PDMS içermeyen aynı kil yüzdeli örnekten oranı ile elde edilen relatif E-modül, çekme mukavemeti, kopma mukavemeti, ve F_{max}' daki uzama değerleri sırasıyla Şekil B.25 – 28 de verilmiştir. %3 kil içeren 6 ve 7 nolu örnekler incelendiğinde relatif E–modül değerlerindeki artışın dodesilaminle modifiye edilen organokille hazırlanan örnekte çok belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca 6 ve 7 nolu örneklerde relatif E–modül değerinin kullanılan organokildeki aminin zincir uzunluğu arttıkça düzenli bir şekilde azaldığı Şekil B.25 ten görülmektedir.

Örnek No.8'de diğer örneklerden farklı olarak zincir uzunluğu arttıkça E-modül değeri de artmıştır. Şekil B.26, B.27 ve B.28 'de Şekil B.25'deki relatif eğilim gözlenmemekle beraber 7 ve 8 nolu örneklerin kendi organokil serilerinde relatif değerler açısından genelde oldukça iyi örnekler olduğu söylenebilir. Ancak mutlak değerler açısından, 7 ve 8 nolu örnekler karşılaştırıldığında, 8 nolu örnek 7 nolu örnekten kopma mukavemeti ve F_{max}'daki uzama değerleri açısından çok farklı olmamakla beraber E-modül ve çekme mukavemeti açısından çok daha iyi mekanik özellikler gösterdiği Tablo A.4, A.8 ve A.11'den de görülmektedir.

6. SONUÇLARIN YORUMLANMASI

Bu çalışmada oda sıcaklığında kürleşme için uygun epoksi monomer ve çapraz bağlayıcı seçilerek, mikrodalgada kürleştirme süresinin çok kısaltılabildiği gösterilmiştir. Bu epoksi monomer - çapraz bağlayıcı çifti ile organokil kullanılmak suretiyle ilk defa epoksi nanokompozitler de mikrodalgada hazırlanmıştır. Nanokompozit sentezinde mikrodalga ile kürleştirme tekniğinin, hızlı kürleşme tekniği olarak galeriler içi epoksi kürleşmesini desteklemesinden ötürü, çok etkili olduğu görülmüştür.

Çalışmada epoksi nanokompozitin sertliği silikon katkısıyla azaltılmak istenmiştir. Bilindiği gibi silikon, çapraz bağlı veya matriks ile uyuşabilir olmadığı takdirde yüzeye göç ederek ayrı bir faz oluşturmaktadır. Ancak bu sistemde silikon akrilat kullanıldığı halde hızlı kürleşme tekniği ile silikonun polimer matriks içinde kalması sağlanmış ve yüzeye göçü önlenmiştir. Silikonun katılmasının nanokompozitin uyumluluğunu ve ısıl kararlılığını iyileştirdiği termal karakterizasyon sonuçlarından görülmüştür. %5 organokil ve %5 silikon içeren nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları da dikkate almak üzere mekanik özelliklerinde belirgin iyileşmelere neden olduğu yapılan çalışmanın sonuçlarından görülmüştür.

Nanokompozit örneklerinde sertlik ölçüm sonuçları silikonun "film-hava" yüzeyinde biriktiğini ve silikon yüzdesi arttıkça sertliğin azaldığını göstermiştir.

Morfoloji çalışmalarında da PDMS' nin "film – hava" yüzeyinde biriktiği gözlenmiştir. PDMS içeren epoksi nanokompozit örnekleri ile PDMS içermeyen örneklerin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, silikonsuz örneklerdeki derin kırılma tabakalarının silikon varlığı ile belirgin bir şekilde düzgünleştiği görülmüştür.

KAYNAKLAR

[1] **Utracki, L.A.,** 2004. Clay - Containing Polymeric Nanocomposites, Vol 1, Rapra Technology Ltd, Shropshire, UK.

[2] **Ranade, A., D'Souza, N.A., Gnade, B.,** 2002. Exfoilated and Intercalated Polyamide-Imide Nanocomposites with Montmorillonite, *Polymer*, **43**, 3759-3766.

[3] **Yano, K. Usuki, A., Okada, A.,** 1997. Synthesis and Properties of Polyimide–Clay Hybrid Films, *J. Polym. Sci A : Polym Chem,* **35**, 2289 – 2294.

[4] **Akovalı, G. Uyanık, N.,** 2001. Handbook of Composite Fabrication, Ch.1, Rapra Technology Ltd, Shropshire, UK.

[5] **X. Kornmann., H.Lindberg., L.A.Berglund.,** 2000. Synthesis of Epoxy-Clay Nanocomposites. Influence of the Nature of Curing Agent on Structure, *Polymer*, **42**, 4493 – 4499.

[6] **Lü Jiankun., Ke Yucaı., Qi Zongneng., Yi Xiao-Su.,** 2001. Study on Intercalation and Exfoliation Behavior of Organoclays in Epoxy Resin, *J. Polym. Sci., Part B : Polymer Physics*, **39**, 115 – 120.

[7] **Israelachvili, T.N. and McGuiggan, P.M.,** 1988. *Science,* **241**, 795 – 800.

[8] **Guggenheim, S.T., Martin, R.T.,** 1995. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 255 – 256.

[9] **http://webmineral.com**

[10] **Olphen, H.,**1979. Data Handbook for Clay Materials and other non-metallic Mineralles, Pergamon Press, Oxford.

[11] **Worral, W.E.,** 1986. *Clays and Ceramic Raw Materials*, Elsevier, London

[12] **Huntur, R.J.,** 1986. Foundation of Colloid Science Vol.1, Clarendon Press, New York.

[13] **Lagaly, G.,** 1993. Coagulation and Flocculation Theory and Applications, 427 – 491 Eds. Bohuslav Dobias, Marcel Dekker Inc., New York.

[14] **Akbulut, A.,** 1996. Bentonit, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Yayınları, Eğitim serisi, No:32.

[15] **Grim, R.E.,** 1968. Clay Minerology, 2nd ed., Mc Graw Hill, New York.

[16] **Alemdar, A.,** 2001. Bentonit ve Montmorillonit Dispersiyonlarının Reolojik, Viskoelastik, Kolloidal Özellikleri Üzerine Organik ve İnorganik Tuzların Etkisi , Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fizik Mühendisliği, İstanbul.

[17] **Van Oss, C.J. and Giese, R.F.,** 1995. *Clays Clay Minerals*, **43**, 474 – 481,

[18] **Quirk, I.P. and Marcelja, S.,** 1997. *Langmuir*, **13**, 6241 – 6248.

[19] **Hendricks, S.B., Jefferson, M.E.** 1938. *Am. Minerol*, **23**, 863.

[20] **Fukushima, Y.,** 1984. *Clays and Clay Minerals*, **32**, 320 – 326.

[21] **Meier, L.P.** 1998. Organic Cations – Related Adsorption Behaviour of Surface Modified Smectites, PhD Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich.

[22] **Parfitt, R.L., Greenland, D.J.,** 1970. *Clay Minerals,* **8**, 305 – 315,

[23] **Deraj, R.N., Guy, R.D.,** 1981. *Clays and Clay Minerals*, **29**, 205 – 212.

[24] **Lagaly, G.,** 1986. Colloids in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, pp. Vol A7.

[25] **VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim , Worral, W.e.,** 1986. *Clays and Ceramic Raw Materials*, Elsevier, London,

[26] **Searle, B.A., Grimshaw. R.W.,** 1960. The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials, Ernest Bern Ltd., London.

[27] **Bryan, E.,** 1993. Chemistry and Technology of Epoxy Resins Blackie Academic&Professional, London.

[28] **May C.A.,** 1988. Epoxy Resins Chemistry and Technology, New York : Marcel Dekker Inc.

[29] **Karadayı, M.,** 2001. Mikrodalga ile Kür Edilmiş Silikon İçeren Epoksi Reçineler, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitisü, İstanbul.

[30] **Lee, H., Neville K.,** 1982. Handbook of Epoxy Resins, New York : McGraw Hill Book Company.

[31] **Marand E., Baker KR, Graybeal JD,** 1992. Comparison of reaction mechanism of epoxy resins undergoing thermal and microwave cure from in situ measurements of microwave dielectric properties and infrared spectroscopy, *Macromolecules*, **25**, 2243 – 2252.

[32] **Boey FYC, Yap BH, Chia L.,** 1999. Microwave curing of epoxy-amine system-effect of curing agent on the rate enhancement, *Polymer Testing*, **18**, 93 – 109.

[33] **Hardman B.B., Torkelson A.,** 1989. Silicones, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering.

[34] **Mark, H.F. Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, L.,** (Eds), Vol.15, 2nd Ed. John Wiley & Sans, Inc.,pp 205 – 308.

[35] **Yılgör, İ., Mcgrath, J.E.,** 1988. Polysiloxane Containing Copolymers: *A Survey of Recent Developments Adv. Polym. Sci.*, **Vol 86**, pp. 1 – 86.

[36] **Kawasumı M., Hasegawa N., Kato M., Usiki A., Okada A.,** 1997. Preparation and mechanical proprerties of polypropyleneclay hybrids, *Macromolecules,* **30 (20)**, 6333 – 6338.

[37] **Kato M., Usuki A., Okada A.,** Synthesis of polypropylene oligomer – clay intercalation compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, **66 (9)**, 1781 – 1785.

[38] **Hasegawa N., Okamoto H., Kawasumi M., Usuki A.,**1999. Preparation and mechanical properties of polystyrene-clay hybrids, *Journal of Applied Polymer Science*, **74 (14)**, 3359 – 3364.

[39] **Okada, A., et al.,** 1990. Composite material and process for producing the same, *United States Patent*, No : 4894411 dated 16.01.1990.

[40] **Okada, A., et al.,** 1988. Composite material and process for manufacturing same, *United States Patent*, No : 4739007 dated 19.04.1988.

[41] **Usuki, A., et al.,** 1989. Composite material containing a layered silicate, *United States Patent*, No : 4889885 dated 26.12.1989.

[42] **Kawasumi, M., et al.,** 1989. Process for producing composite material, *United States Patent*, No : 4810734 dated 7.03.1989.

[43] **Ray, S.S., Okamato, M.,** 2003. Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Progress in Polymer Science,* **28**, 1539 – 1641.

[44] **Ray, S.S.,** 2006. Rheology of Polymer / Layered Silicate Nanocomposites, *Journal Ind. Eng. Chem.,* **12 (6)**, 811 – 842.

[45] **Churman, G.J., Theng, B.K.G.**, 1984. Interactions of Halloysites with Amides: Mineralogical Factors Affecting Complex Formation, *Clay Minerals*, **19**, 261-175.

[46] **Churman, G.J., Whitton, J.S., Claridge, G.G.C., Theng, B.K.G.**, 1984. Intercalation Method Using Formamide for Differentiating Halloyside from Kaolinite, *Clays and Clay Minerals*, **32**, 241-248.

[47] **Messersmith P.B., Giannelis E.P.,** 1995. Synthesis and Barrier Properties of poly (Epsilon-Caprolactone) – Layered Silicate Nanocomposites, *J.Poly.Sci*, Part A : Poly Chem., **33 (7)**, 1047 – 1057.

[48] **Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P.,** 1995. Kinetics of Polymer Melt Intercalation, *Macromolecules*, **28 (24)**, 8080 – 8085.

[49] **Vaia R.A., Vasudevan S., Krawiec W., Scanlon L.G., Giannelis E.P.,** 1995. New Polymer Electrolyte Nanocomposites–Melt Intercalation of Poly(ethylene oxide) in Mica–Type Silicates Advanced Materials, **7 (2)**, 154 – 156.

[50] **Vaia R.A., Giannelis E.P.,** 1997. Polymer Melt Intercalation in Organically–Modified Layered Silicates : Model Predictions and Experiment, *Macromolecules,* **30 (25)**, 8000 – 8009.

[51] **Vaia R.A., Giannelis E.P.,** 1997. Lattice Model of Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered silicates, *Macromolecules,* **30 (25)**, 7990 – 7999.

[52] **D.J. Suh., Y.T. Lim., O.O. Park.,** 2000. The Property and Formation Mechanism of Unsaturated Polyester-Layered Silicate Nanocomposite Depending on the Fabrication Methods, *Polymer*, **Vol 41**, 8557 – 8563.

[53] **Sur, G.S., Sun, H.L., Lyu, S.G., Mark, J.E.,** 2001. Synthesis, Structure, Mechanical Properties and Thermal Stability of Some Polysulfone / Organoclay Nanocomposites, *Polymer* (42), 9783-9789.

[54] **Tseng, C.R., Wu, J.Y., Lee,H.Y., Chang, F.C.,** 2001. Preparation and Crystallization Behavior of Syndiotactic Polystyrene-Clay Nanocomposites, *Polymer* (42) , 10063-10070.

[55] **Zhou, W., Mark, J.E., Unroe, M.R., Arnold, F.E.,** 2001. Some clay nanocomposites based on a high-temperature, high-performance polymer, *J. Macromol. Sci. Pure*. **38 (1)**, 1-9.

[56] **Simha, R., Utracki, L.A., Garcia-Rejon, A.,** 2001. Pressure-volume-temperature relations of a poly-epsilon-caprolactam and its nanocomposite, *Composite İnterfaces* **8 (5)**, 345-353.

[57] **Triantafillidis C.S., Le Baron P.C., Pinnavaia T.J.,** 2002. Thermoset epoxy-clay nanocomposites : The dual role of alpha, omega–diamines as clay surface modifiers and polymer curing agents, *Journal of Solid State Chemistry*, **167(2)**, 357 – 362.

[58] **Utracki, L.A., Simha, R.,, Garcia-Rejon, A.,** 2003. Pressure-volume-temperature dependence of poly-epsilon- caprolactam/clay nanocomposites, *Macromolecules* **36 (6)**, 2114-2121.

[59] **Samakande, A., Hartmann, P.C., Cloete Sanderson, R.D.,** 2007. Use of arcylic based surfmers for the preparation of exfoliated polystyrene – clay nanocomposites, *Polymer*, **48 (6)**, 1490 – 1499.

[60] **Zhang, Y. Janes, D., Zhend, Y., Hetzer, M., De Kee, D.,** 2007. Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay – polyethylene nanocomposite films, *Polymer Engineering and Science*, **47 (7)**, 1101 – 1107

[61] **Lee, Y.H., Park, C.B., Sain, M., Kontopouiov, M., Zheng, W.,** 2007. Effects of clay dispersion and contnet on the rheological mechanical properties, and flame retardance of HDPE / clay nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **105 (4)**, 1993 – 1999.

[62] **Sikdar, D., Katti, D., Katti, K., Mohanty, B.,** 2007. Effect of organic modifiers on dynamic and static nanomechanical properties and crystallinity of intercalated clay – polycaprolactam nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, **105 (2)**, 790 – 802.

[63] **Mohanty, S., Nayak, S.K.,** 2007. Mechanical, Thermal and Viscaelastic Behavior of Nylon 6 / Clay Nanocomposites with Cotreated Montmorillonites, *Polymer – Plastics Technology and Engineering*, **46 (4)**, 367 – 376.

[64] **Lan, T., Pinnavaia, T.J.,** 1994. Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chem.Mater.*, **Vol. 6**, 2216-2219.

[65] **Wang, M.S., Pinnavaia, T.J.,** 1994. Clay-Polymer Nanocomposites Formed From Acidic Derivatives of Montmorillonite and an Epoxy Resin, *Chem. Mater.*,**Vol. 6**., 468-474.

[66] **Messersmith P.B., Giannelis E.P.,** 1994. Synthesis and Characterization of Layered Silicate–Epoxy Nanocomposites , *Chemistry of Materials*, **6 (10)**, 1719 – 1725.

[67] **Lan T., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.J.,** 1995. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites , *Chemistry of Materials*, **7 (11)**, 2144 – 2150.

[68] **Wang Z., Pinnavaia T.J.,** 1998. Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane, *Chemistry of Materials*, **10 (12)**, 3769 -

[69] **Wang Z., Lan T., Pinnavaia T.J.,** 1996. Hybrid Organic–Inorganic Nanocomposites Formed From an Epoxy Polymer and a Layered Silicic Acid (Magadiite), *Chemistry of Materials*, **8(9)**, 2200 –

[70] **Pinnavaia T.J., Lan T., Wang Z., Shi H.Z., Kaviratna P.D.,** 1996. Clay–Reinforced Epoxy Nanocomposites : Synthesis, Properties and Mechanism of Formation, Nanotechnology ACS Symposium Series, 622, 250 – 261.

[71] **Lan T., Kaviratna D., Pinnavaia T.J.,** 1996. Epoxy self – polymerization in smectite clays, *Journal of Physics and Chemistry of solids*, **57 (6 – 8)**, 1005 – 1010.

[72] **Wang Z., Pinnavaia T.J.,** 1998. Hybrid Organic – Inorganic Nanocomposites: Exfoliation of Magadiite Nanolayers in an Elastomeric Epoxy Polymer, *Chemistry of Materials*, **10 (7)**, 1820 – 1826.

[73] **Chin I-J, Thurn-Albrecht, T., Kim, H-C., Russell, T.P., Wang, J.,** 2000. On exfoliation of montmorillonite in epoxy, *Polymer*, **Vol 42**, 5947 – 5952.

[74] **Salahuddin, N., Moet, A., Hiltner, A., Baer, E.,** 2002. Nanoscale Highly Filled Epoxy Nanocomposite, *European Poly.J.*, **Vol 38**, 1477 – 1482.

[75] **Chen, J.S., Poliks, M.D., Ober, C.K., Zhang, Y., Wiesner, U., Giannelis, E.,** 2002. Study of the Interlayer Expansion Mechanism and Thermal–Mechanical Properties of Surface–Initiated Epoxy Nanocomposites, *Polymer* **(43)**, 4985-4904.

[76] **Lepoittevin, B., Devalckenaere, M., Pantaustier, N., Alexandre, R., Kubies, D., Calberg, C., Jerome, R., Dubois, P.,** 2002. Poly (ε- Caprolactone) / Clay Nanocomposites Prepared by Melt Intercation : Mechanical, Thermal and Rhelogical Properties , *Polymer* **(43)**, 4017-4023.

[77] **Işık, I., Yılmazer, Ü., Bayram, G.,** 2003. Impact modified epoxy/montmorillonite nanocomposites: synthesis and caracterization, *Polymer* **(44)**, 6371-6377.

[78] **Brown, J., Rhoney, I., Pethrick, R.A.,** 2004. Epoxy resin based nanocomposites: 1. Diglycidylether of bisfenol A (DGEBA) with trietylenetetramine (TETA), *Polymer International*, **53(12)**, 2130 – 2137

[79] **Liu, T.X., Tjiu, W.C, Tong, Y.J., He, C.B., Goh, S.S. Chung, T.S.,** 2004. Morphology and fructure behaviour of intercalated epoxy / clay nanocompoties, *Jonurnal of Applied Polymer Science,* **94 (3)**, 1236 – 1244

[80] **Salahuddin, N.A.,** 2004. Layered silicate, epoxy nanocompoties: synthesis, characterization and properties, *Polymer for Advanced Technologies*, **15 (5)**, 251 – 259

[81] **Le Pluart, L., Duchet, J., Sautereau, H.,** 2005. Epoxy / Montmorillanite Nanocomposites : Influence of Organophilic Treatment an Reactivity, Morphology and Fracture Properties, *Polymer*, **46 (26)**, 12267 – 12278

[82] **Kint, D.P.R., Seeley, G., Gio – Batta, M. Burgess, A.N.,** 2005. Structure and Properties of Epoxy – Based Layered Silicate Nanocomposites, *Journal of Macromolecular Science – Physics,* **B44 (6)**, 1021 – 1040

[83] **Mohan, T.P., Kumar, M.R., Velmurugan, R.,** 2005. Rheology and Curing Characteristics of Epoxy – Clay Nanocomposites, *Polymer International*, **54 (12)**, 1653 – 1659

[84] **Basara, G., Yilmazer, U., Bayram, G.,** 2005. Synthesis and Characterization of Epoxy Based Nanocomposites, *Journal of Applies Polymer Science*, **98 (3)**, 1081 - 1086

[85] **Hu, C.G., Kim, J.K.,** 2005. Epoxy – Organoclay Nanocomposites : Morphology, Moisture Absortion Behaviour and Thermo – Mechanical Properties, *Composite Interfaces*, **12 (3 – 4)**, 271 – 289.

[86] **Kim, J.K, Hu, C.G., Woo, R.S.C., Sham, M.L.,** 2005. Moisture Barrier Characteristics of Organoclay – Epoxy Nanocomposites, *Composites Science and Technology*, **65 (5)**, 805 – 813

[87] **Hutchinson, J. M., Montserrat, S., Roman, F., Cartes, P., Compos, L.,** 2006. Intercalation of Epoxy Resin in Organically Modified Montmorillonite, *Journal of Applied Polymer Science*, **102 (4)**, 3751 – 3763

[88] **Miyagawa, H., Drzal, L.T., Miyagawa, H., Carsello, J.A.,** 2006. Intercalation and Exfoliation of Clay Nanoplatelets in Epoxy – Based Nanocomposites : TEM and XRD observations, *Polymer Engineering and Science*, **46 (4)**, 452 – 463

[89] **Roman, F., Montserrat S., Hutchinson, J.M.,** 2007. On the effect of Montmorillonite in the Curing Reaction of Epoxy Nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87 (1)**, 113 – 118

[90] **Burnside, S.D., Giannelis, E.,** 1995. Synthesis and Properties of New Poly(Dimethylsiloxane) Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **Vol. 7**, 1597-1600.

[91] **Takeuchi,H., Cohen,C.,** 1999. Reinforcement of Poly (Dimethylsiloxane) Elastomers by Chain-End Anchoring to Clay Particles, *Macromolecules*, **32**, 6792-6799.

[92] **Shelly D. Burnside., Emmanuel P. Giannelis.,** 2000. Nanostructure and Properties of Polysiloxane–Layered Silicate Nanocomposites, *J. Polym. Sci: Part B : Polymer Physics*, **Vol. 38**, 1595 – 1604.

[93] **Mercier, L., Pinnavaia, T.J.,** 2000. Direct Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Nanoporous Silica by a Neutral Amine Assembly Route: Structure incorporation of Organosiloxane Molecules, *Chem. Mater.*, **Vol. 12**, 188-196.

[94] **Le Baron P.C., Pinnavaia T.J.,** 2001. Clay Nanolayer Reinforcement of a Silicone Elastomer, *Chemistry of Materials*, **13 (10)**, 3760 – 3765.

[95] **Nielsen, L.E., Landel, R.F.,** Mechanical Properties of Polymers and Composites 2nd Ed.,Marcel Dekker Inc., New York (1994).

[96] **Uyanık, N., Erdem, A.R., Can, M.F., Çelik, M.S.,** 2006. Epoxy Nanocomposites Curing by Microwaves, *Polymer Engineering Science,* 8 (Special Issue: Polymeric Nanocomposites) , 1104 – 1110.

[97] **Uyanık, N., Erbil, C., Karadayı, M.,** 2004. Studies on Thermal and Morphological Characteristics of Siloxane Containing Epoxy Resins Cured by Microwave, *Surf.Coat.Int.Part B Coat. Trans.*, **87**, 91-96.

EK A

Tablo A.1. Referans Olarak Hazırlanan Örneklerin İçerikleri (Organokilsiz)

Örnek No.	Epoksi İçeriği, %	Sertleştirici İçeriği, %	Organokil İçeriği, %	PDMS V-Si 21 İçeriği, %
1	66.7	33.3	–	–
2	63.4	31.6	–	5
3	60.0	30.0	–	10

Tablo A.2. Dodesilaminli Organokil İçeren Örneklerin İçerikleri

Örnek No.	Epoksi İçeriği, %	Sertleştirici İçeriği, %	Organokil İçeriği, %	PDMS V-Si 21 İçeriği, %
$4_{Dodesilamin}$	64.7	32.3	3	–
$5_{Dodesilamin}$	63.4	31.6	5	–
$6_{Dodesilamin}$	61.4	30.6	3	5
$7_{Dodesilamin}$	58.0	29.0	3	10
$8_{Dodesilamin}$	60.0	30.0	5	5
$9_{Dodesilamin}$	56.7	28.3	5	10

Tablo A.3. Dodesilaminli Organokil ve Bu Killerle Hazırlanan Örneklerin XRD Sonuçları

Örnek Tanımlama	Difraksiyon Pik Değeri (2θ), Å	Hesaplanmış Bazal (d_{001})Boşluk, Å
Nanofil 757	6.50	13.6
Dodesilaminli organokil	3.60	24.5
5 $_{\text{Dodesilamin}}$	3.47	25.5
6 $_{\text{Dodesilamin}}$	3.40	26.0
7 $_{\text{Dodesilamin}}$	3.06	28.8
8 $_{\text{Dodesilamin}}$	2.80	31.5
9 $_{\text{Dodesilamin}}$	3.04	29.0

Tablo A.4. Dodesilaminli Organokil ile Hazırlanan Örneklerin Mekanik Test Ölçüm Sonuçları

Örnek No.	E-Modülü MPa	Çekme Mukavemeti MPa	F_{max} daki Uzama, %	Kopma Mukavemeti, MPa
1 (saf epoksi)	1395	33.0	6.2	22.5
2 (%5 Si)	983	23.0	6.1	17.9
3 (% 10 Si)	640	16.0	88.8	15.6
$4_{Dodesilamin}$	1510	33.0	3.7	27.5
$5_{Dodesilamin}$	1740	35.2	3.4	29.1
$6_{Dodesilamin}$	1080	26.0	7.7	20.0
$7_{Dodesilamin}$	768	21.8	16.0	17.5
$8_{Dodesilamin}$	1270	26.1	3.8	21.1
$9_{Dodesilamin}$	800	20.4	5.5	18.0

Tablo A.5. Bazı Örneklerin Shore D Sertlik Ölçüm Sonuçları

Örnek No.	Film-Kalıp Yüzeyi	Film-Hava Yüzeyi
1	74.0	74.0
2	67.0	66.0
3	65.0	63.0
4 Dodesilamin	76.0	76.0
5 Dodesilamin	79.0	79.0
6 Dodesilamin	69.0	67.0
7 Dodesilamin	70.0	69.0
8 Dodesilamin	69.0	65.0
9 Dodesilamin	71.0	68.0

Tablo A.6. Heksadesilaminli Organokil İçeren Örneklerin İçerikleri

Örnek No.	Epoksi İçeriği, %	Sertleştirici İçeriği, %	Organokil İçeriği, %	PDMS V-Si 21 İçeriği, %
$4_{Heksadesilamin}$	64.7	32.3	3	–
$5_{Heksadesilamin}$	63.4	31.6	5	–
$6_{Heksadesilamin}$	61.4	30.6	3	5
$7_{Heksadesilamin}$	58.0	29.0	3	10
$8_{Heksadesilamin}$	60.0	30.0	5	5
$9_{Heksadesilamin}$	56.7	28.3	5	10

Tablo A.7. Heksadesilaminli Organokil ve Bu Killerle Hazırlanan Örneklerin XRD Sonuçları

Örnek Tanımlama	Difraksiyon Pik Değeri (2θ), Å	Hesaplanmış Bazal (d_{001})Boşluk, Å
Nanofil 757	6.50	13.6
Heksadesilaminli organokil	3.34	26.4
5 $_{\text{Heksadesilamin}}$	3.01	29.3
6 $_{\text{Heksadesilamin}}$	2.95	29.9
7 $_{\text{Heksadesilamin}}$	2.73	32.3
8 $_{\text{Heksadesilamin}}$	2.66	33.2
9 $_{\text{Heksadesilamin}}$	2.93	30.1

Tablo A.8. Heksadesilaminli Organokil ile Hazırlanan Örneklerin Mekanik Test Ölçüm Sonuçları

Örnek No.	E-Modülü MPa	Çekme Mukavemeti MPa	F_{max} daki Uzama, %	Kopma Mukavemeti, MPa
1 (saf epoksi)	1395	33.0	6.2	22.5
2 (%5 Si)	983	23.0	6.1	17.9
3 (% 10 Si)	640	16.0	88.8	15.6
4 $_{Heksadesilamin}$	1615	36.2	3.6	30.5
5 $_{Heksadesilamin}$	1823	37.5	3.3	32.2
6 $_{Heksadesilamin}$	1204	24.3	6.5	10.3
7 $_{Heksadesilamin}$	784	20.4	9.8	12.5
8 $_{Heksadesilamin}$	1305	23.0	4.2	10.8
9 $_{Heksadesilamin}$	845	18.8	5.5	11.5

Tablo A.9. Oktadesilaminli Organokil İçeren Örneklerin İçerikleri

Örnek No.	Epoksi İçeriği, %	Sertleştirici İçeriği, %	Organokil İçeriği, %	PDMS V-Si 21 İçeriği, %
$4_{Oktadesilamin}$	64.7	32.3	3	–
$5_{Oktadesilamin}$	63.4	31.6	5	–
$6_{Oktadesilamin}$	61.4	30.6	3	5
$7_{Oktadesilamin}$	58.0	29.0	3	10
$8_{Oktadesilamin}$	60.0	30.0	5	5
$9_{Oktadesilamin}$	56.7	28.3	5	10

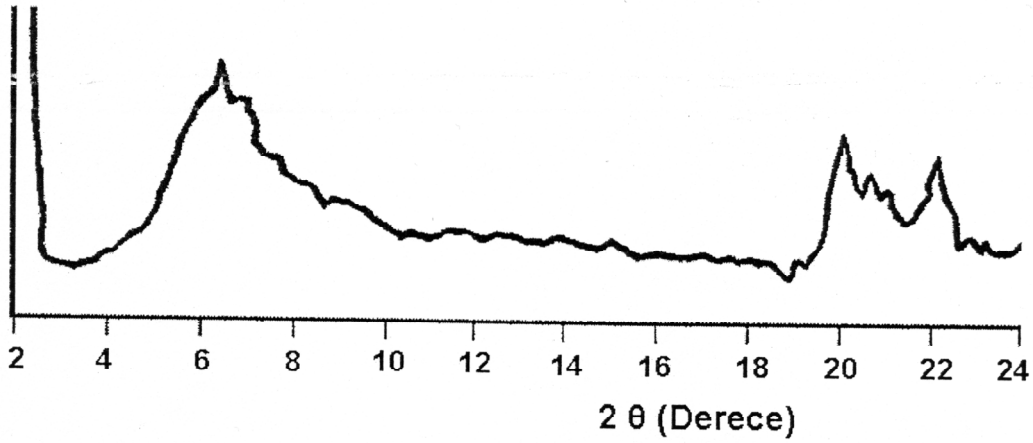
Tablo A.10. Oktadesilaminli Organokil ve Bu Killerle Hazırlanan Örneklerin XRD Sonuçları

Örnek Tanımlama	Difraksiyon Pik Değeri (2θ), Å	Hesaplanmış Bazal (d_{001})Boşluk, Å
Nanofil 757	6.50	13.6
Oktadesilaminli organokil	3.24	27.2
5 $_{\text{Oktadesilamin}}$	2.78	31.8
6 $_{\text{Oktadesilamin}}$	2.74	32.2
7 $_{\text{Oktadesilamin}}$	2.56	34.5
8 $_{\text{Oktadesilamin}}$	2.69	32.8
9 $_{\text{Oktadesilamin}}$	2.84	31.1

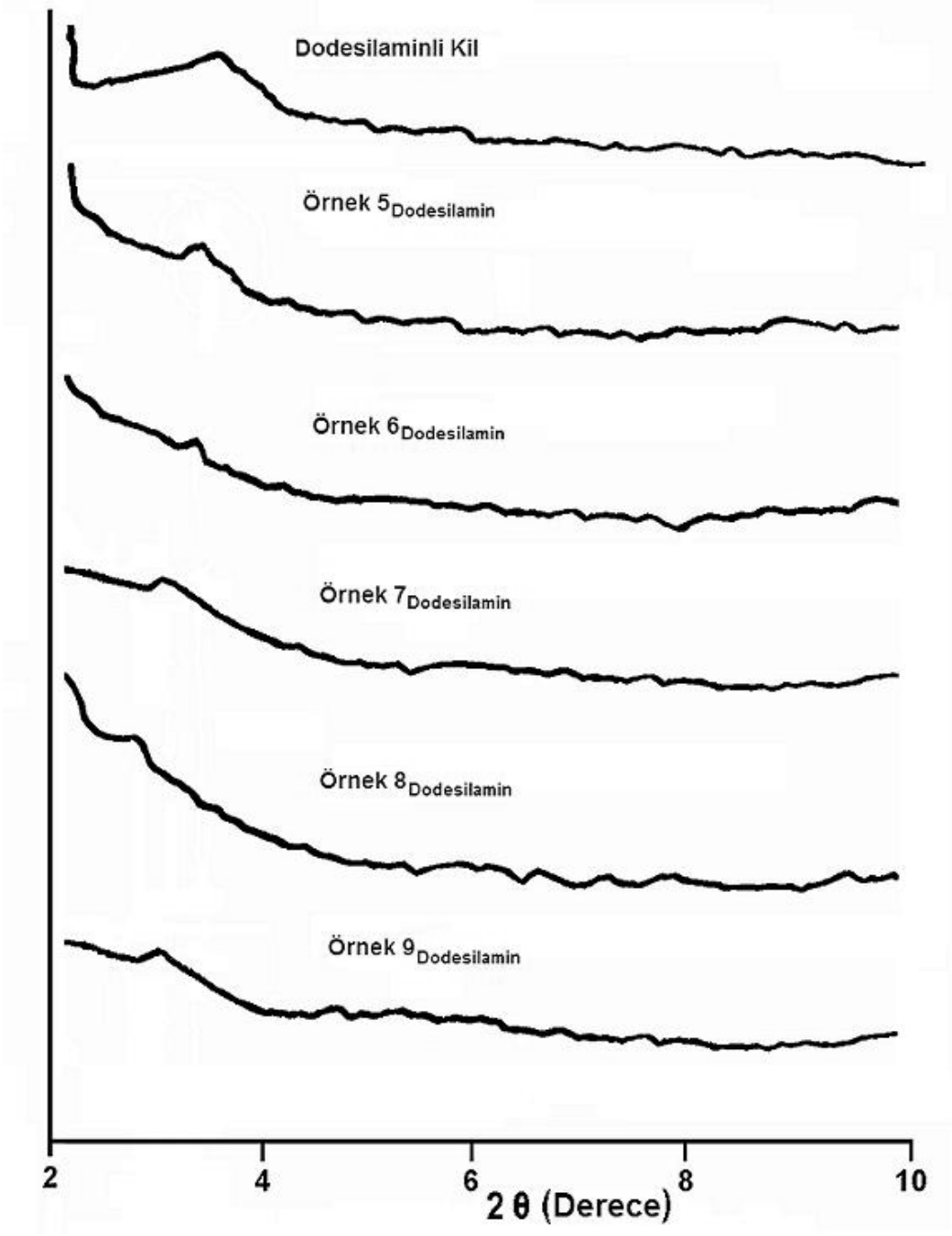
Tablo A.11. Oktadesilaminli Organokil ile Hazırlanan Örneklerin Mekanik Test Ölçüm Sonuçları

Örnek No.	E-Modülü MPa	Çekme Mukavemeti MPa	F_{max} daki Uzama, %	Kopma Mukavemeti, MPa
1 (saf epoksi)	1395	33.0	6.2	22.5
2 (%5 Si)	983	23.0	6.1	17.9
3 (% 10 Si)	640	16.0	88.8	15.6
4 $_{\text{Oktadesilamin}}$	1710	37.7	3.1	31.8
5 $_{\text{Oktadesilamin}}$	1918	39.0	2.8	33.1
6 $_{\text{Oktadesilamin}}$	1286	23.2	4.8	9.3
7 $_{\text{Oktadesilamin}}$	911	20.0	7.4	10.4
8 $_{\text{Oktadesilamin}}$	1383	22.8	5.1	9.8
9 $_{\text{Oktadesilamin}}$	1080	18.1	6.3	10.2

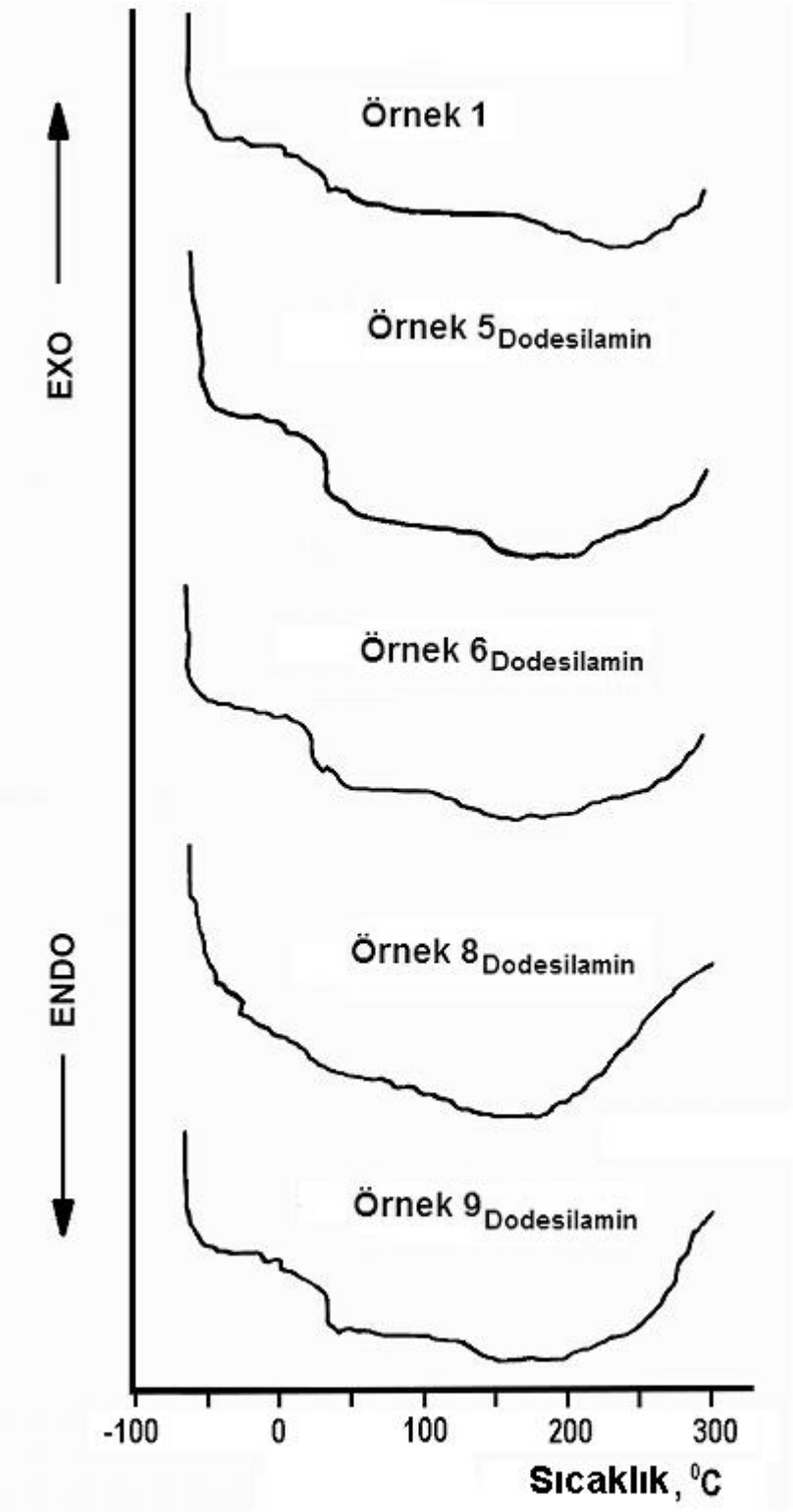
EK B



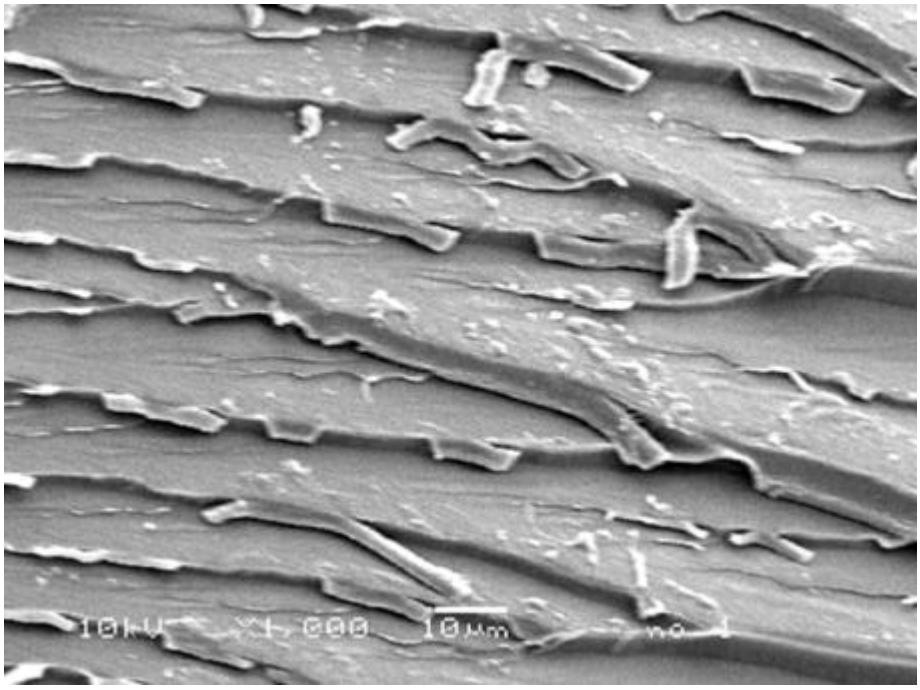
Şekil B.1. Nanofil 757 nin XRD Grafiği



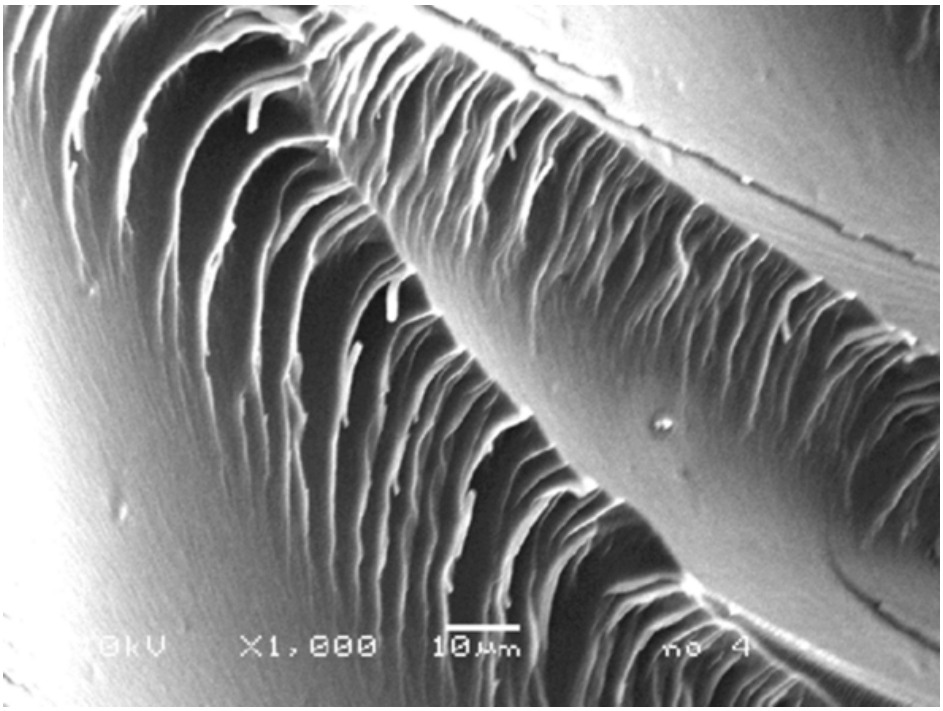
Şekil B.2. Dodesilamin ile Modifiye Edilmiş Organokillerden Hazırlanan Nanokompozitlerin XRD Grafiği



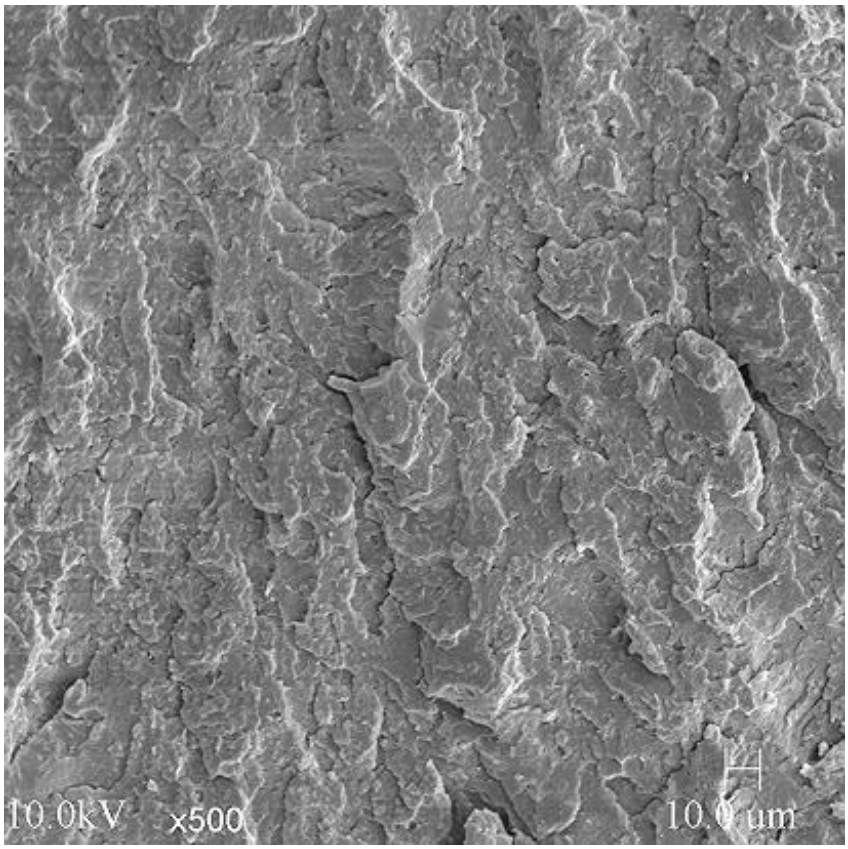
Şekil B.3. Bazı Örneklerin DSC Thermogramları



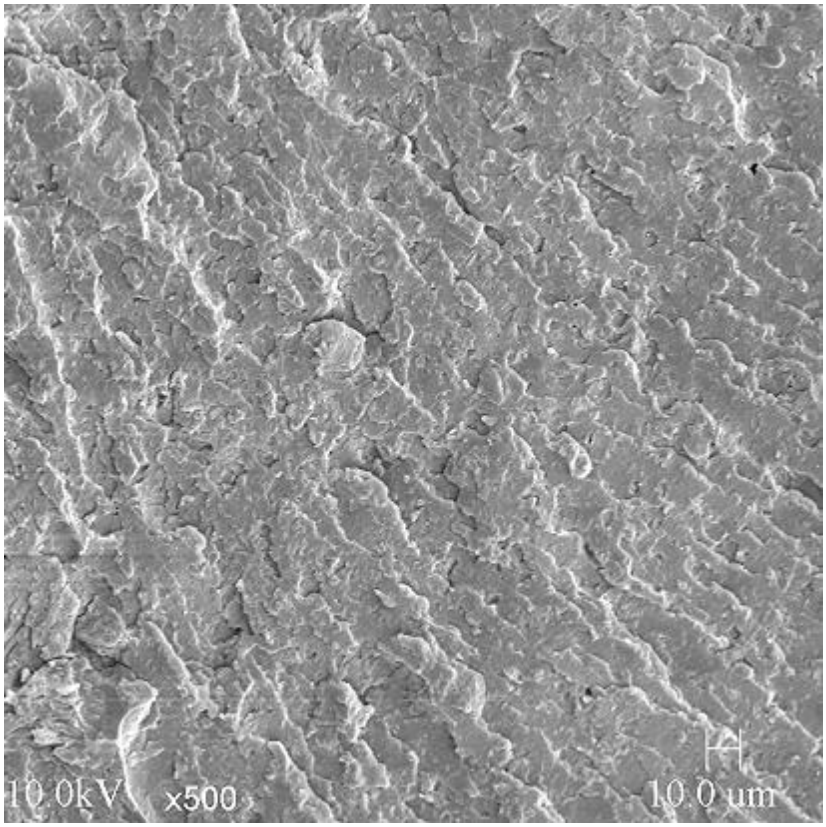
Şekil B.4. Saf Epoksi reçinenin (Örnek No.1) SEM Görüntüsü



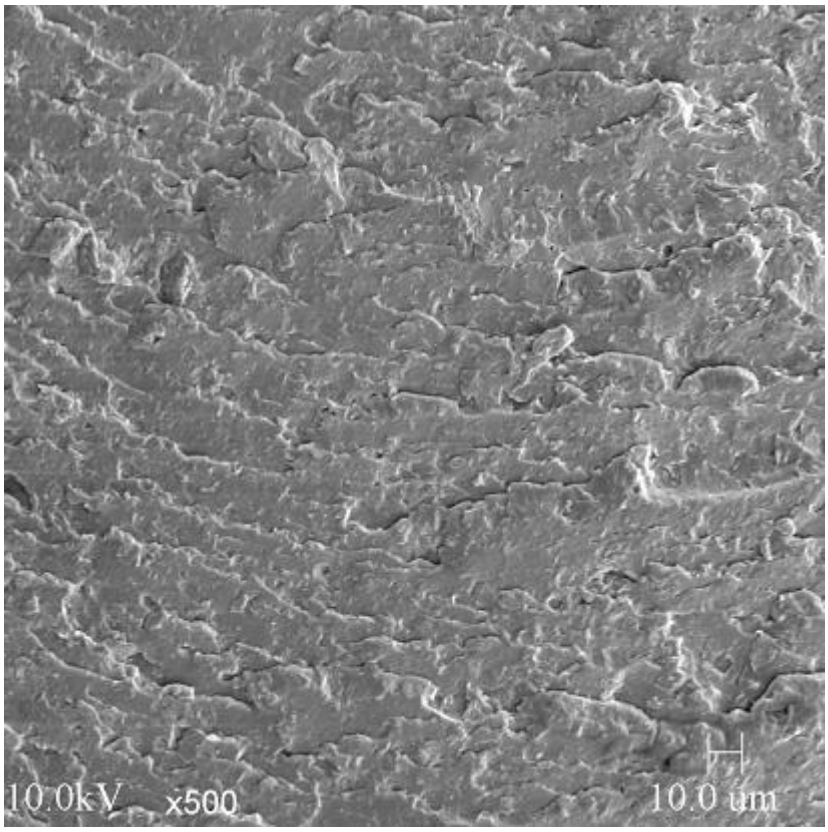
Şekil B.5. %10 PDMS içeren Epoksi reçinenin (Örnek No.3) SEM görüntüsü



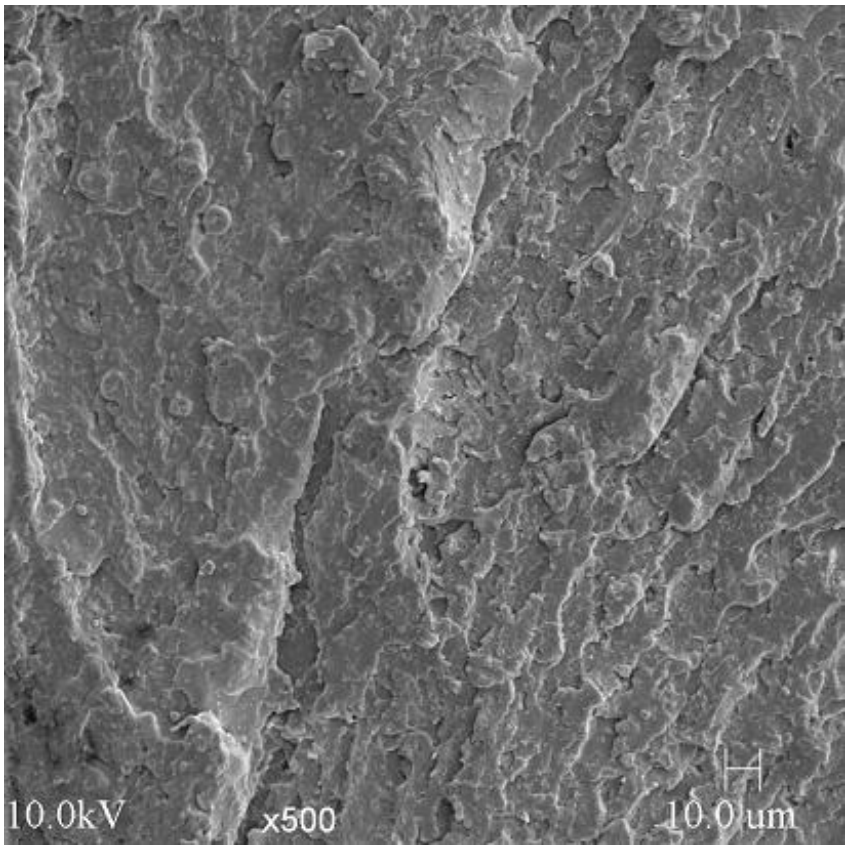
Şekil B.6.a. Örnek No.$5_{Dodesilamin}$ SEM Görüntüsü (film-kalıp yüzeyine yakın bölge)



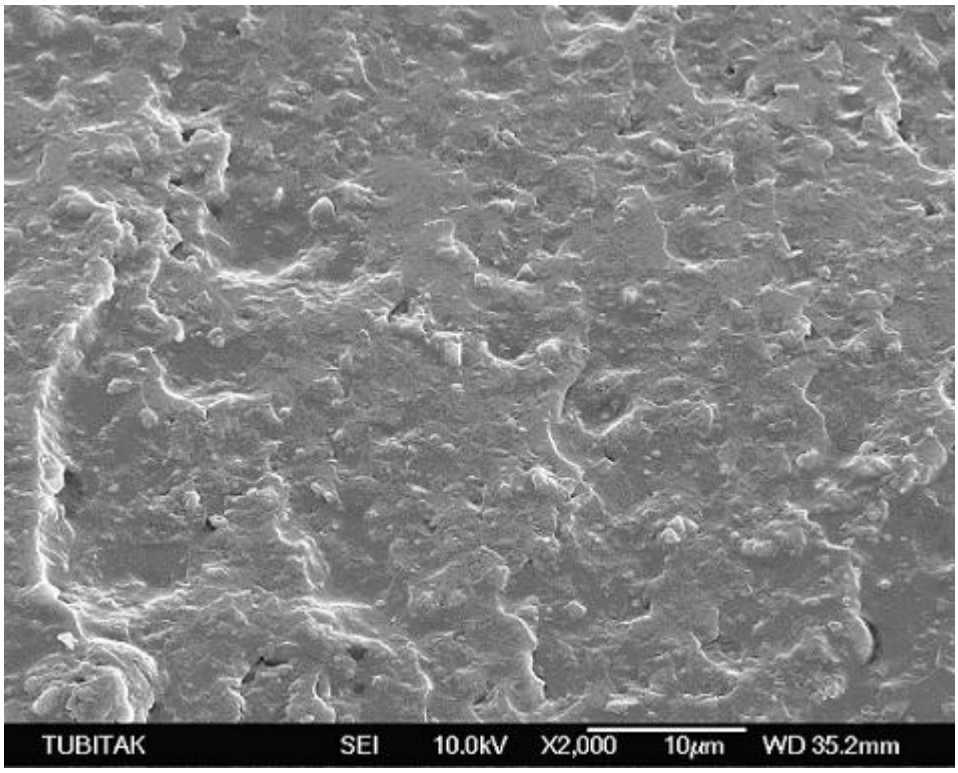
Şekil B.6.b. Örnek No.5$_{Dodesilamin}$ SEM Görüntüsü (orta kısım)



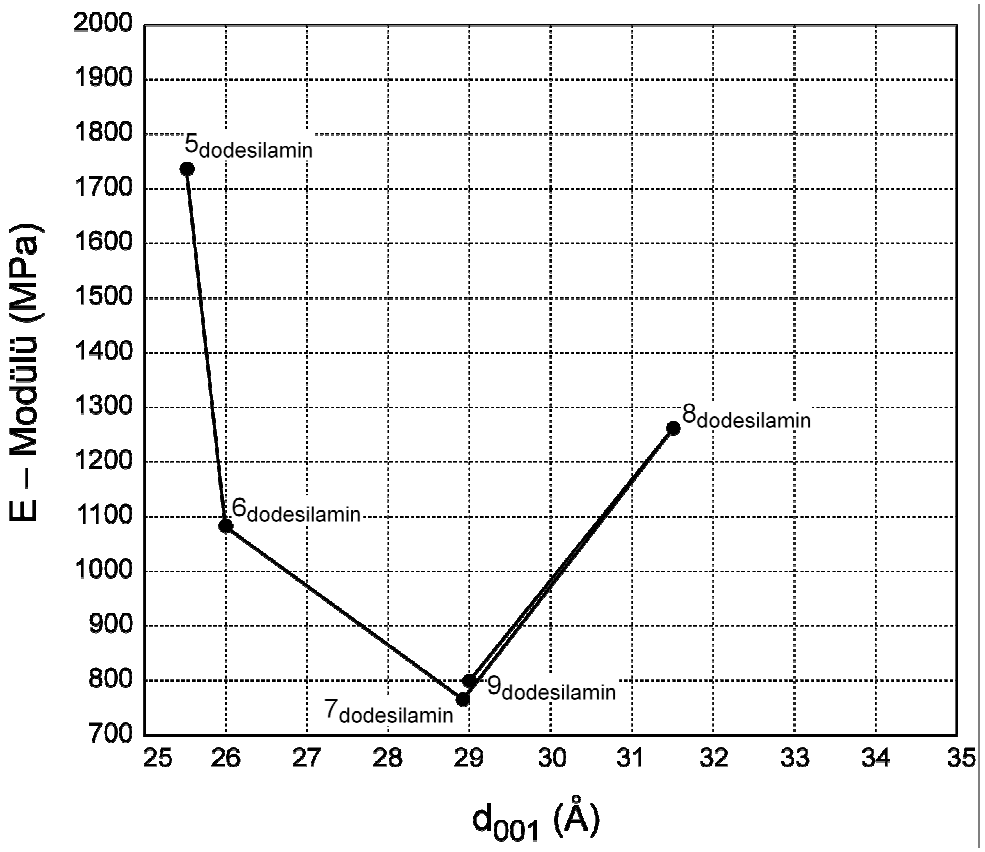
Şekil B.6.c. Örnek No.$5_{Dodesilamin}$ SEM Görüntüsü (film-hava yüzeyine yakın bölge)



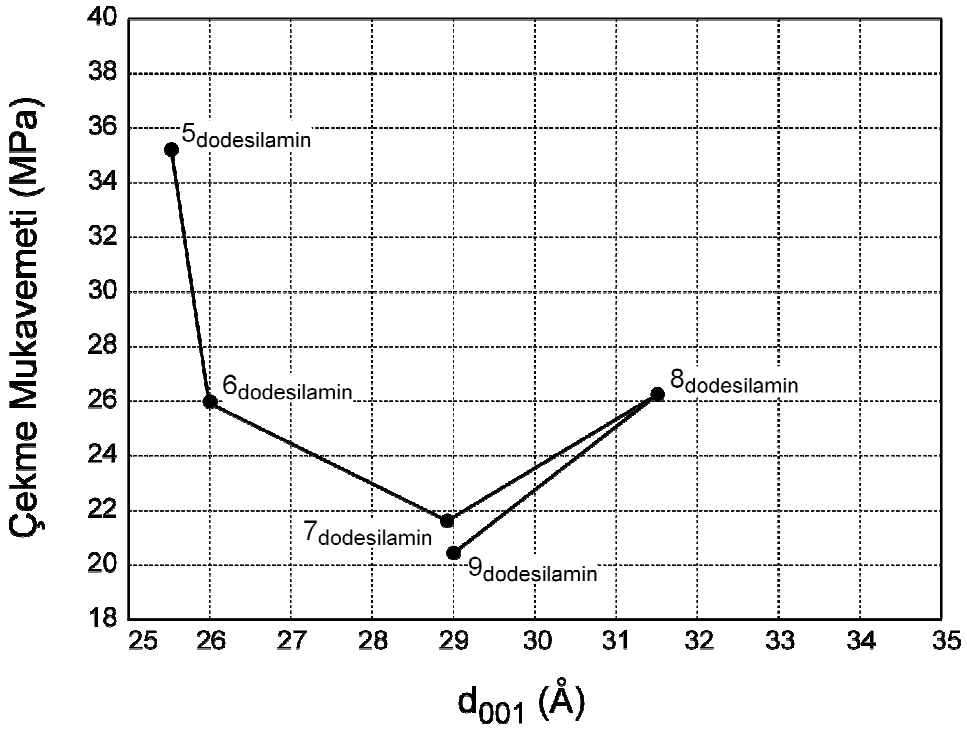
Şekil B.7. Örnek No.$8_{\text{Dodesilamin}}$ SEM Görüntüsü (orta kısım)



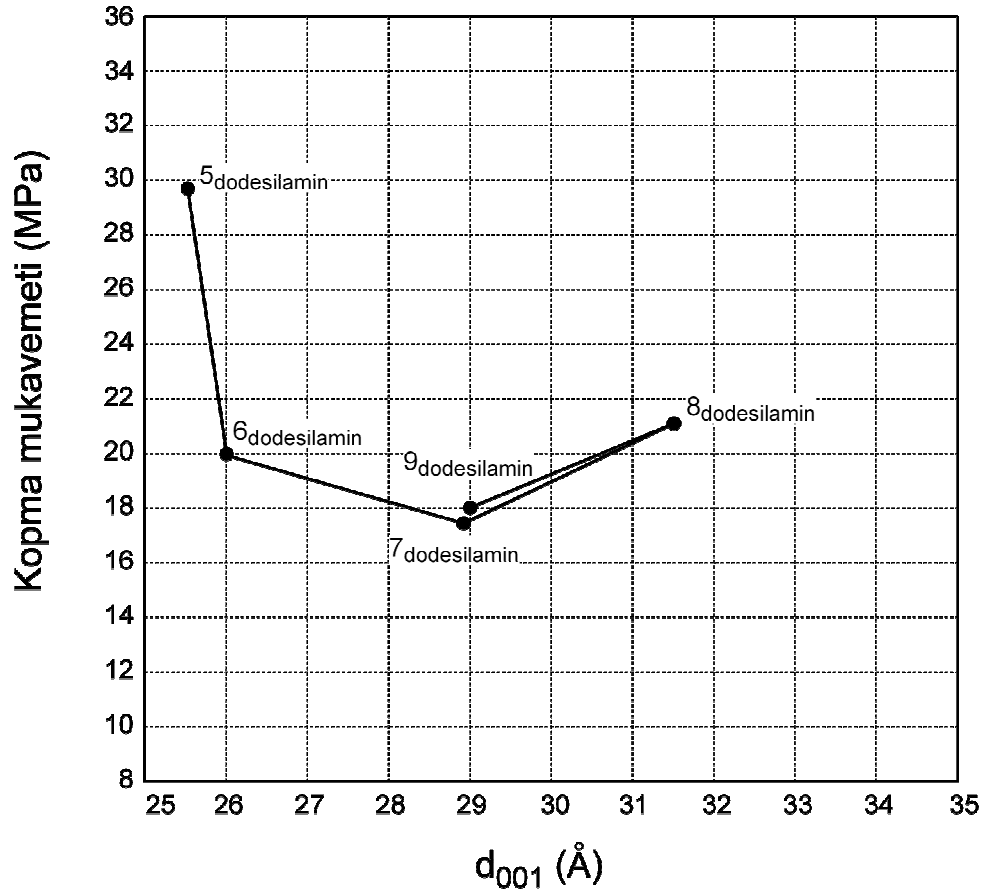
Şekil B.8. Örnek No.$9_{\text{Dodesilamin}}$ SEM Görüntüsü (orta kısım)



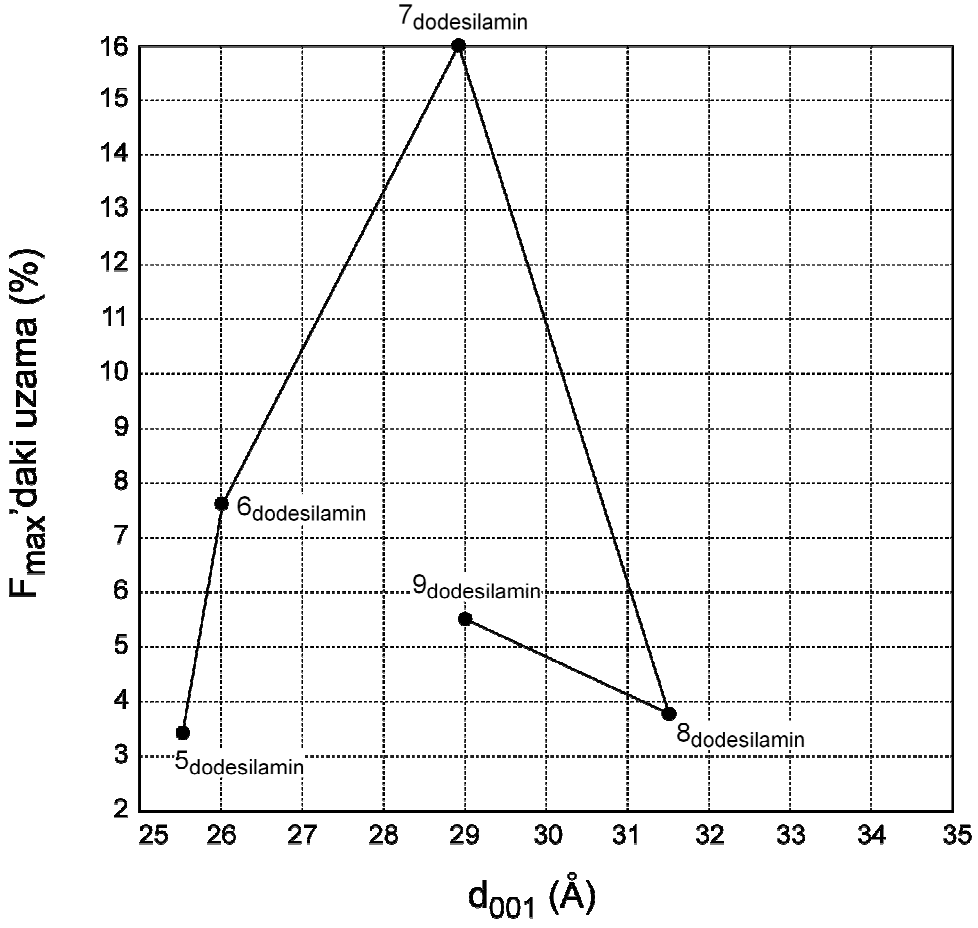
Şekil B.9.. Tablo A.3 ve Tablo A.4 deki Deney Sonuçlarına Göre E-Modül ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



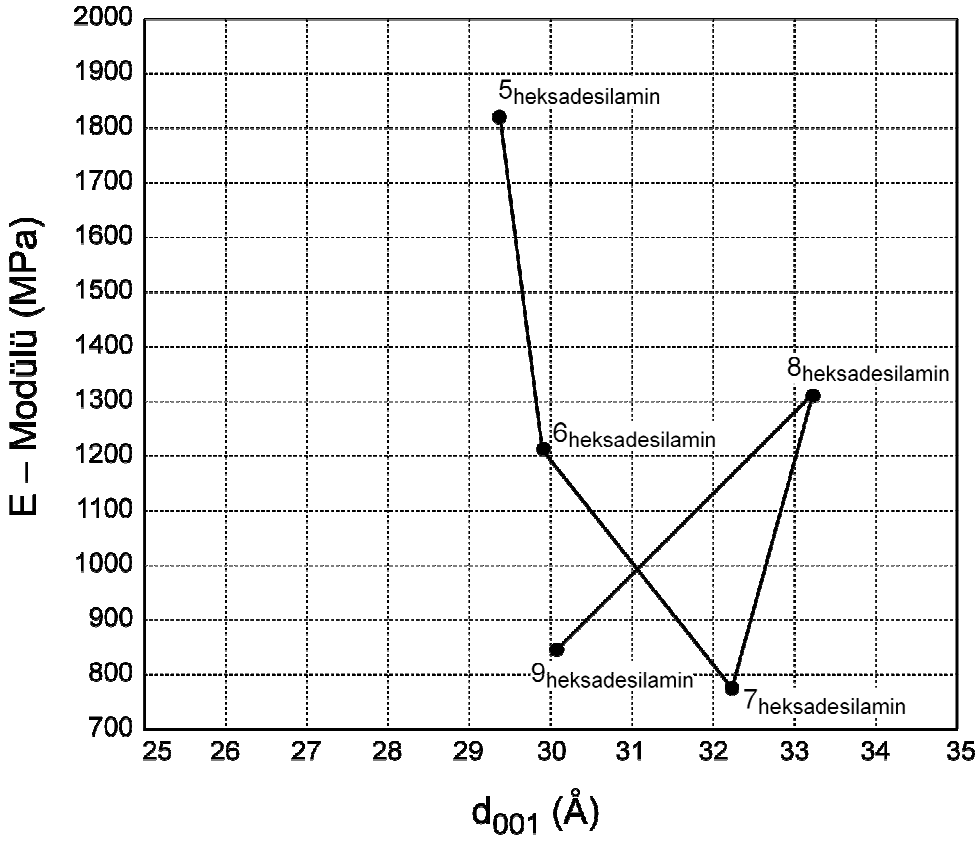
Şekil B.10. Tablo A.3 ve Tablo A.4 deki Deney Sonuçlarına Göre Çekme Mukavemeti ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



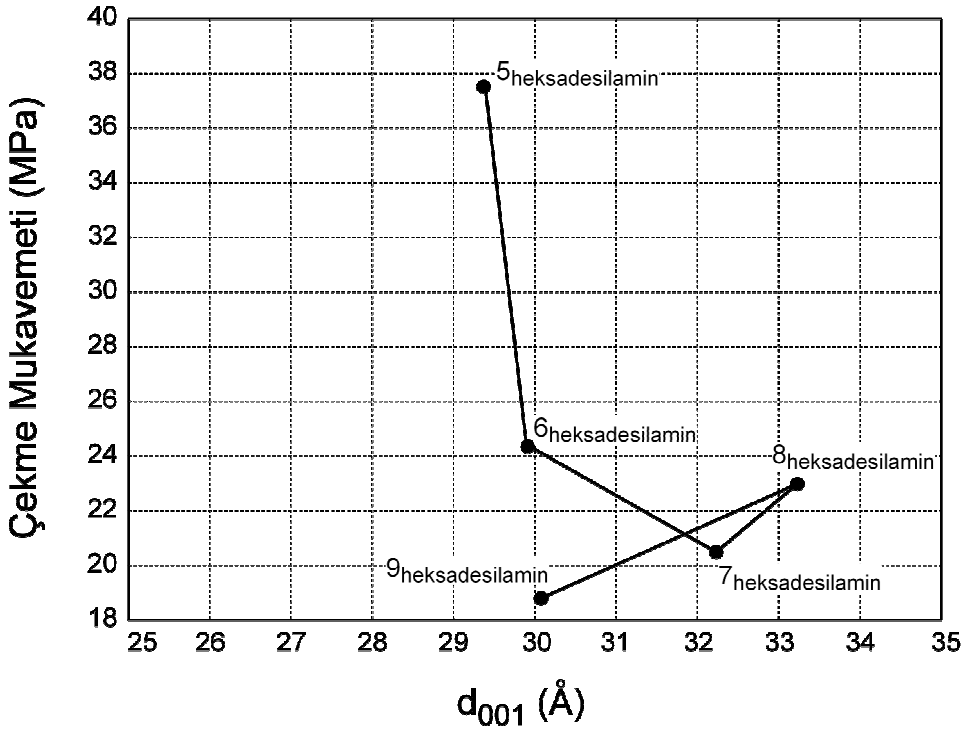
Şekil B.11. Tablo A.3 ve Tablo A.4 deki Deney Sonuçlarına Göre Kopma Mukavemeti ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



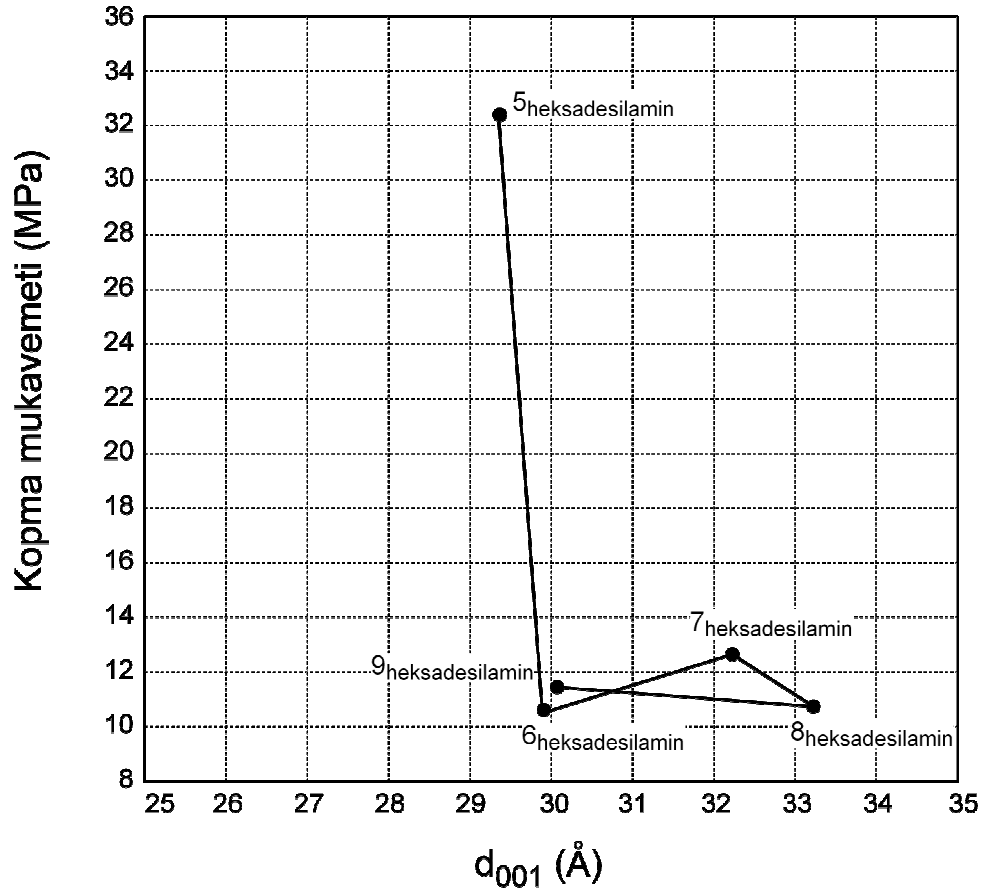
Şekil B.12. Tablo A.3 ve Tablo A.4 deki Deney Sonuçlarına Göre F_{max} 'daki Uzama ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



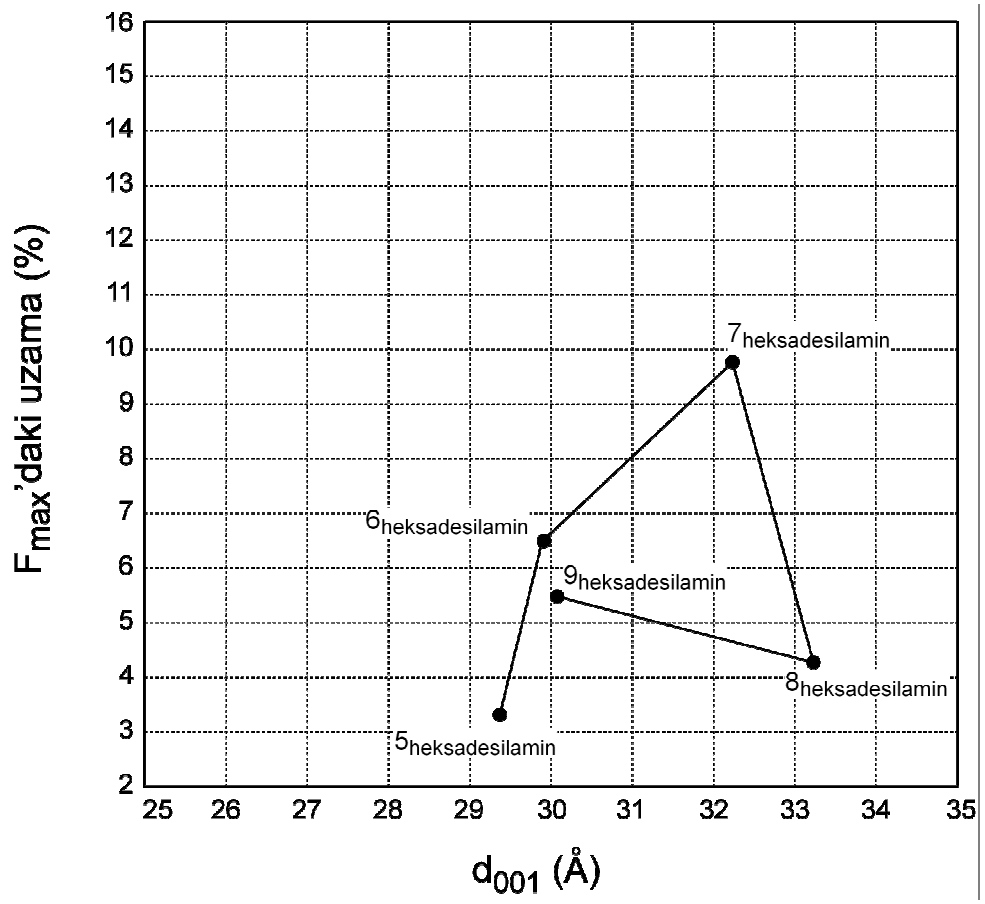
Şekil B.13. Tablo A.7 ve Tablo A.8 deki Deney Sonuçlarına Göre E-Modül ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



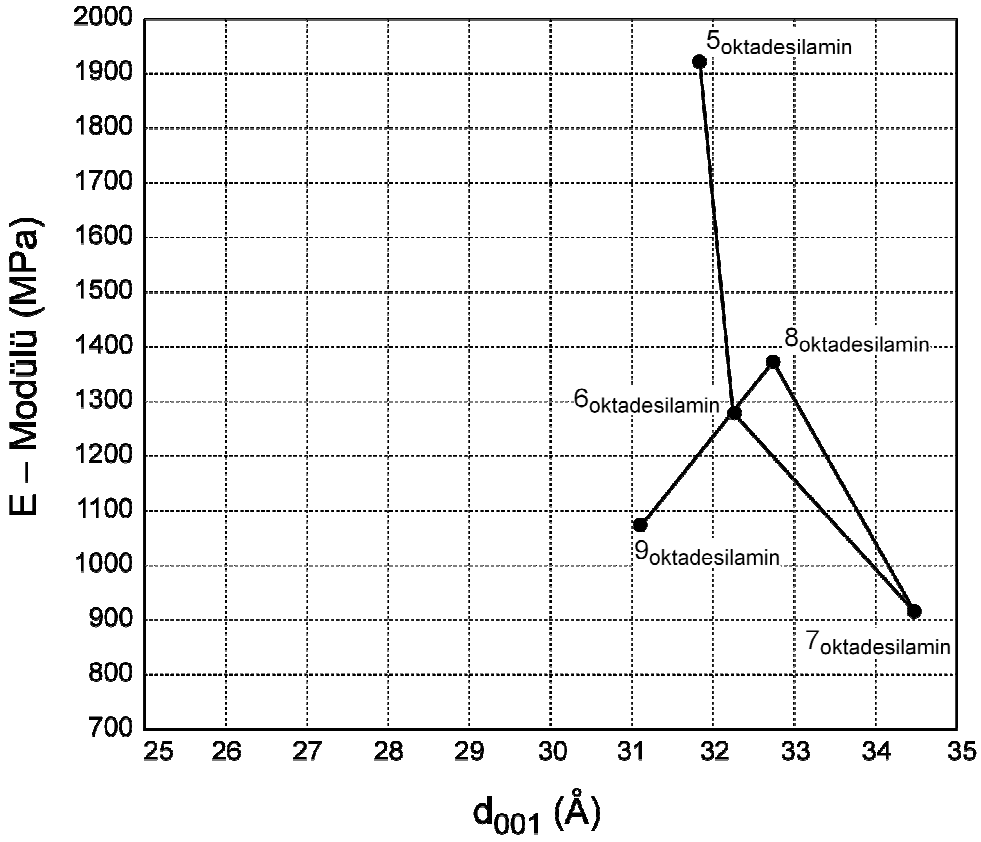
Şekil B.14. Tablo A.7 ve Tablo A.8 deki Deney Sonuçlarına Göre Çekme Mukavemeti ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



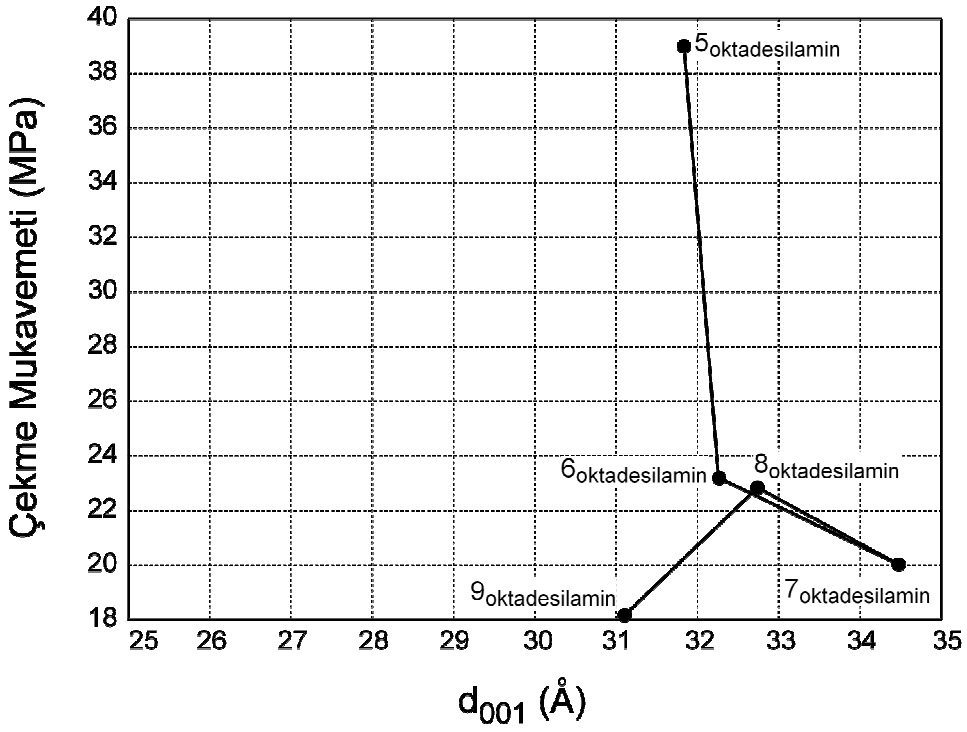
Şekil B.15. Tablo A.7 ve Tablo A.8 deki Deney Sonuçlarına Göre Kopma Mukavemeti ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



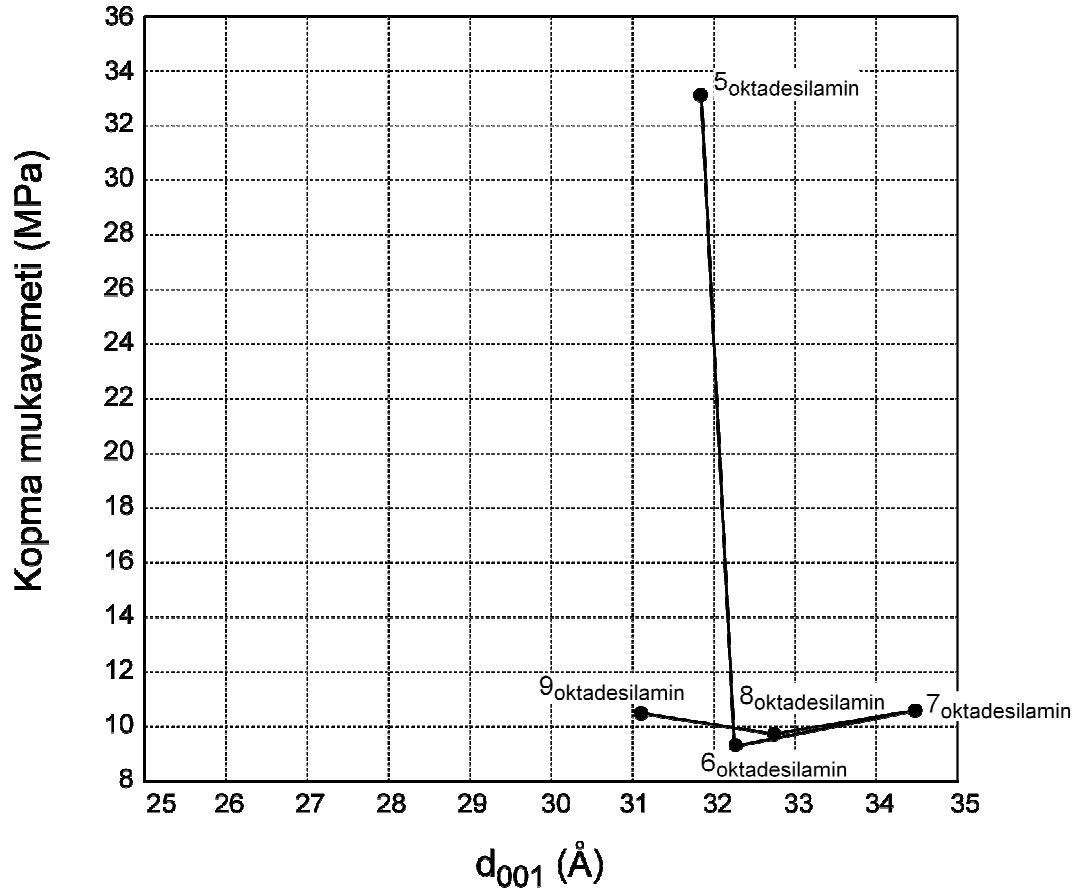
Şekil B.16. Tablo A.7 ve Tablo A.8 deki Deney Sonuçlarına Göre F_{max} 'daki Uzama ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



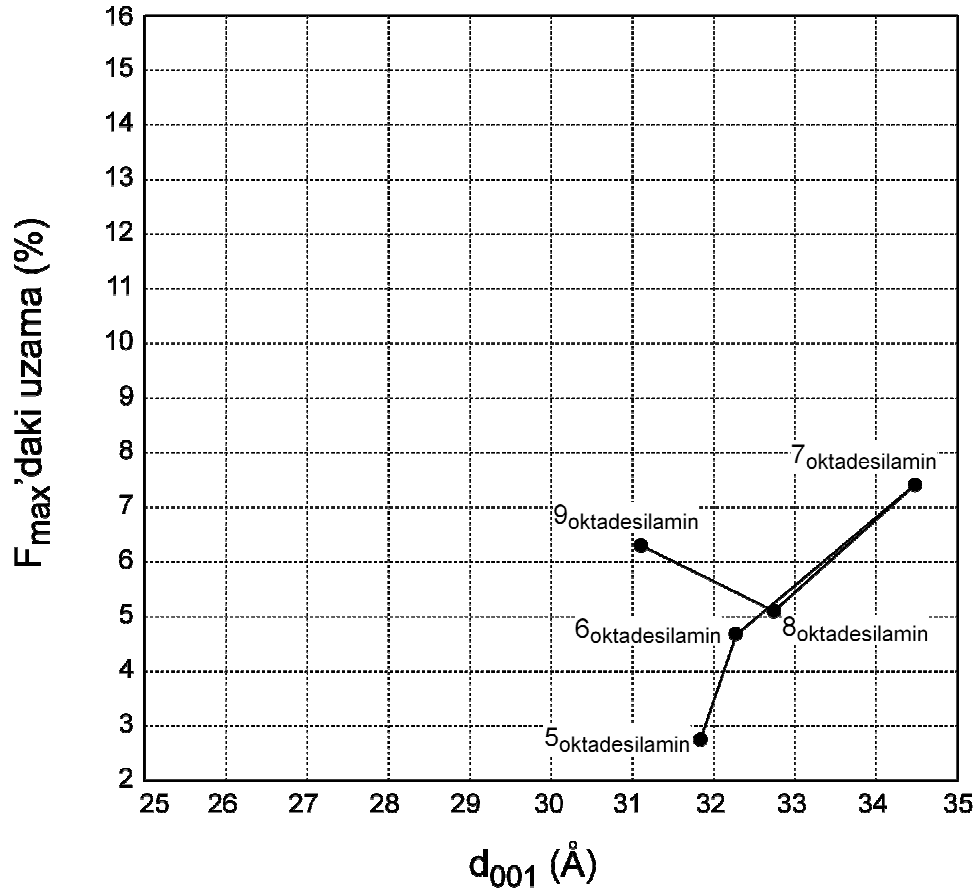
Şekil B.17. Tablo A.10 ve Tablo A.11 deki Deney Sonuçlarına Göre E-Modül ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



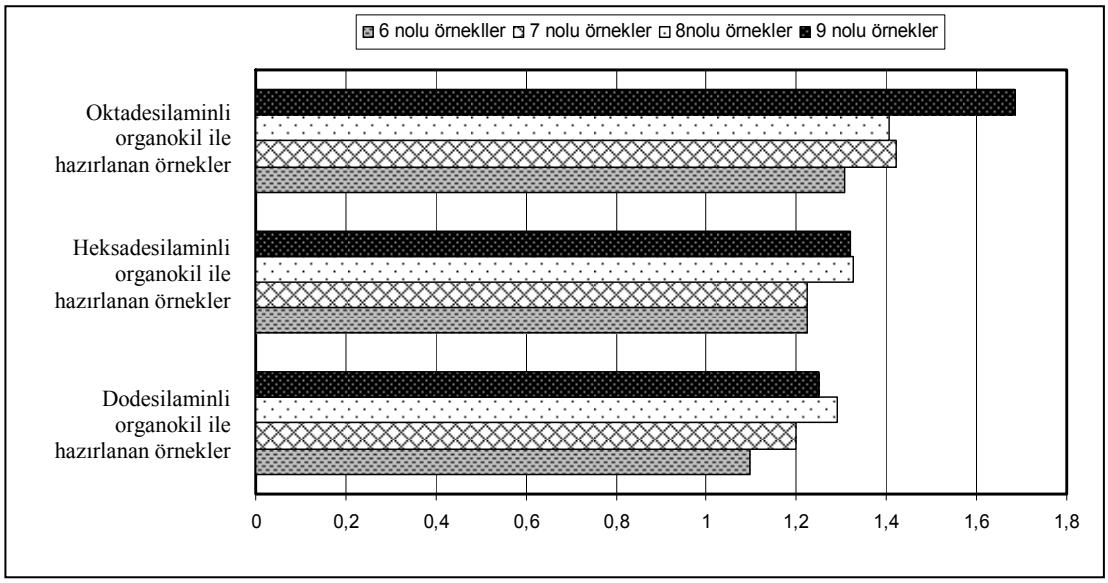
Şekil B.18. Tablo A.10 ve Tablo A.11 deki Deney Sonuçlarına Göre Çekme Mukavemeti ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



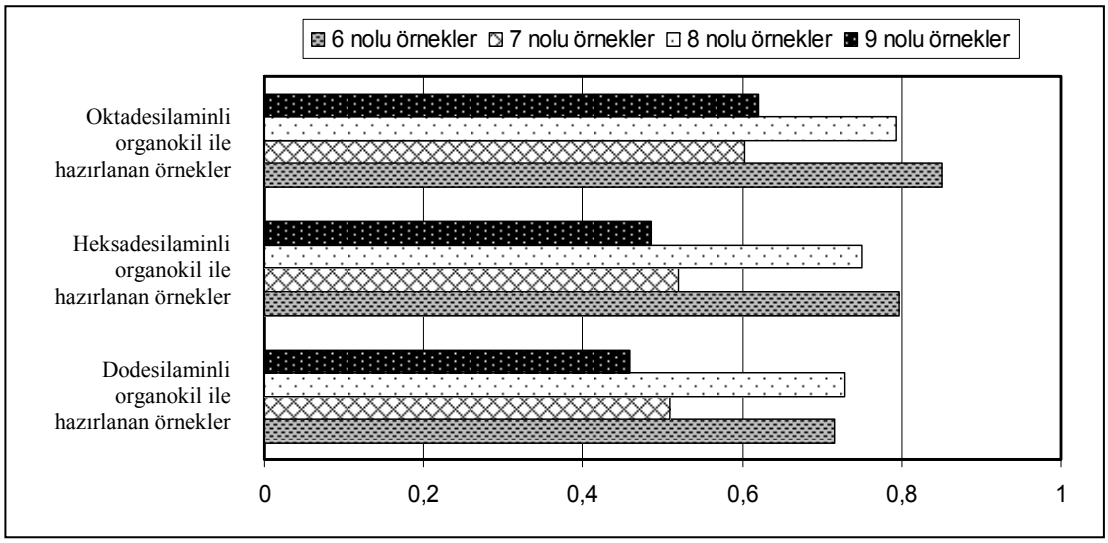
Şekil B.19. Tablo A.10 ve Tablo A.11 deki Deney Sonuçlarına Göre Kopma Mukavemeti ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



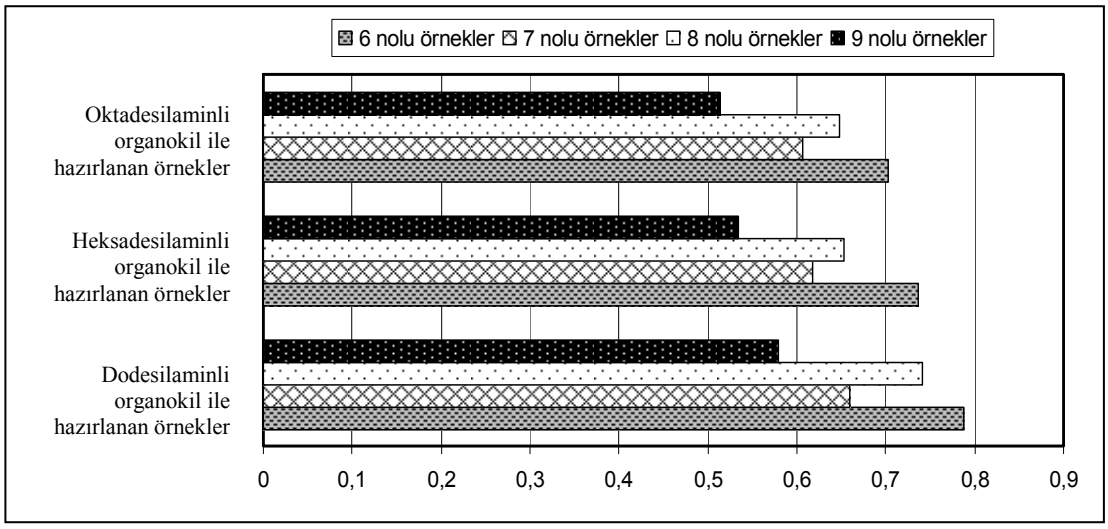
Şekil B.20. Tablo A.10 ve Tablo A.11 deki Deney Sonuçlarına Göre F_{max} 'daki Uzama ve Bazal Boşluk (d_{001}) Değerlerinin Karşılaştırılması



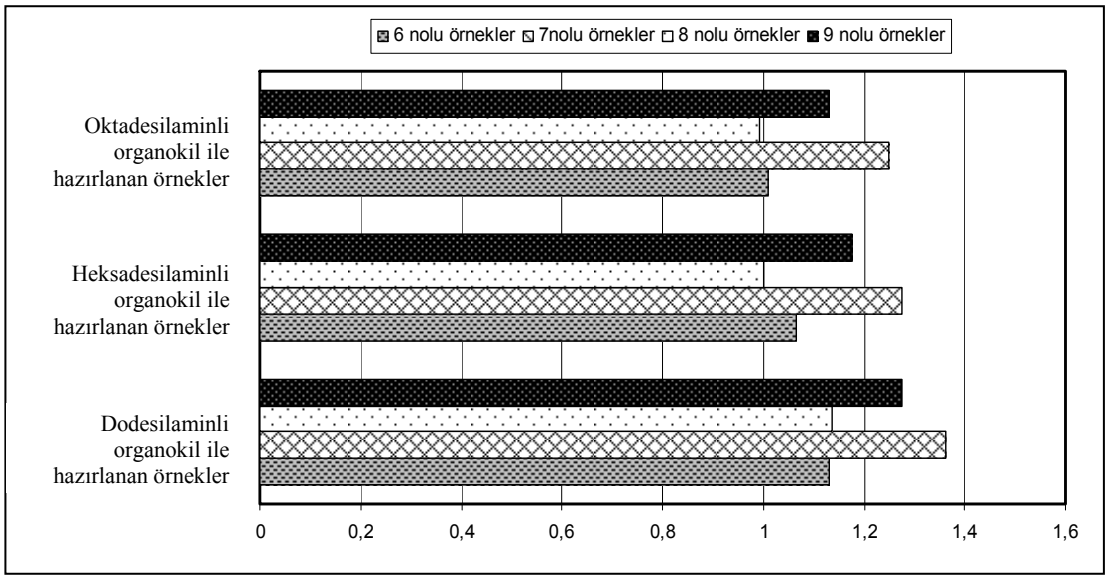
Şekil B.21. Nanokompozitlerin İçerdikleri PDMS Yüzdesine Göre, Kil İçermeyen Aynı PDMS Yüzdeli Örnekten Oranı ile Elde Edilmiş Relatif E-Modül Değerleri



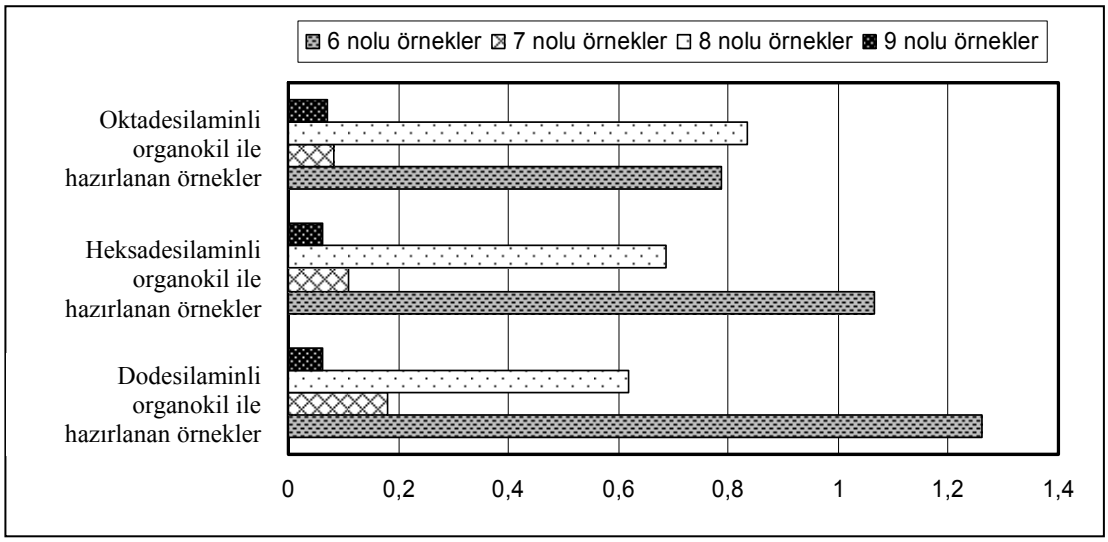
Şekil B.22. Nanokompozitlerin İçerdikleri PDMS Yüzdesine Göre, Kil İçermeyen Aynı PDMS Yüzdeli Örnekten Oranı ile Elde Edilmiş Relatif Çekme Mukavemeti Değerleri



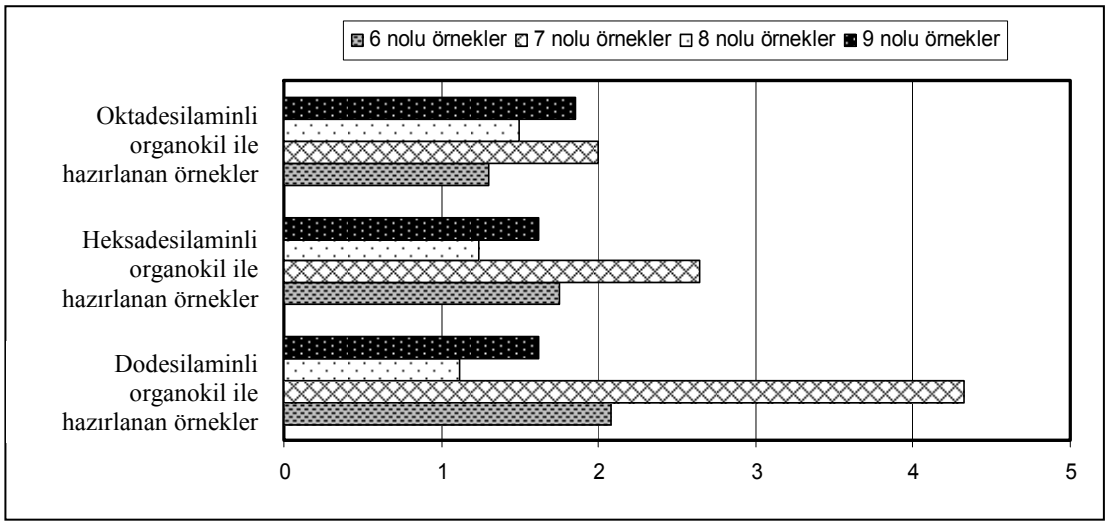
Şekil B.23. Nanokompozitlerin İçerdikleri PDMS Yüzdesine Göre, Kil İçermeyen Aynı PDMS Yüzdeli Örnekten Oranı ile Elde Edilmiş Relatif Kopma Mukavemeti Değerleri



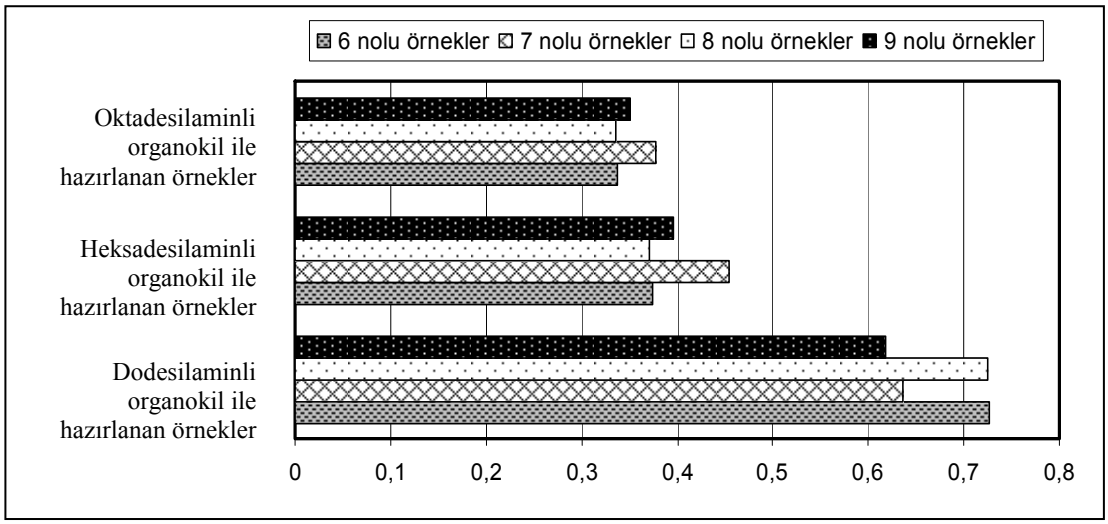
Şekil B.24. Nanokompozitlerin İçerdikleri PDMS Yüzdesine Göre, Kil İçermeyen Aynı PDMS Yüzdeli Örnekten Oranı ile Elde Edilmiş Relatif F_{max} daki Uzama Değerleri



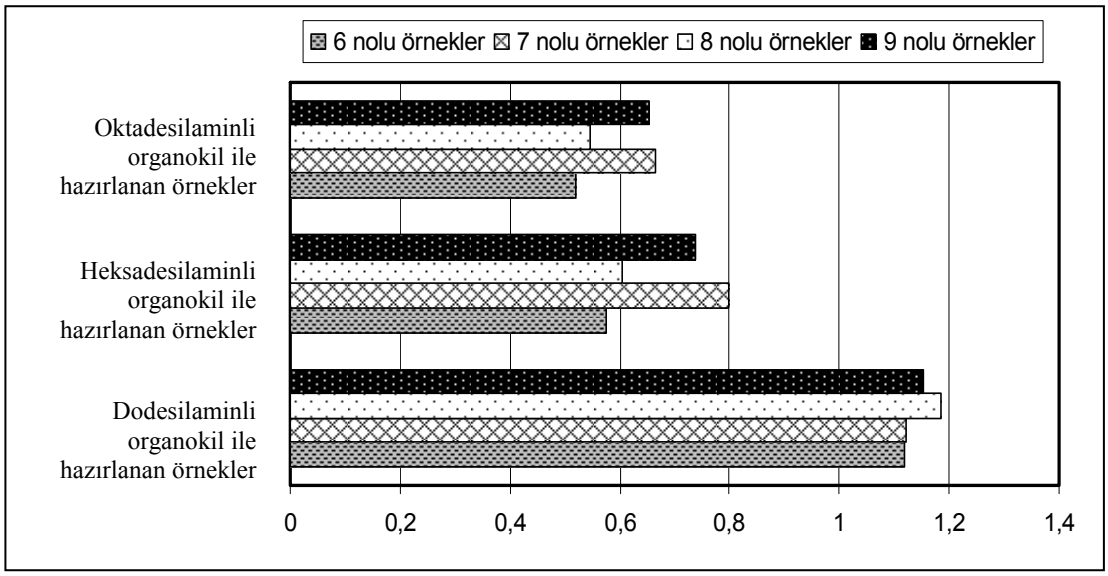
Şekil B.25. Nanokompozitlerin İçerdikleri Kil Yüzdelerine Göre, PDMS İçermeyen Aynı Kil Yüzdeli Örnekten Oranı ile Elde Edilmiş Relatif E-Modül Değerleri



Şekil B.26. Nanokompozitlerin İçerdikleri Kil Yüzdelerine Göre, PDMS İçermeyen Aynı Kil Yüzdeli Örnekten Oranı ile Elde Edilmiş Relatif Çekme Mukavemeti Değerleri



Şekil B.27. Nanokompozitlerin İçerdikleri Kil Yüzdelerine Göre, PDMS İçermeyen Aynı Kil Yüzdeli Örnekten Oranı ile Elde Edilmiş Relatif Kopma Mukavemeti Değerleri



Şekil B.28. Nanokompozitlerin İçerdikleri Kil Yüzdelerine Göre, PDMS İçermeyen Aynı Kil Yüzdeli Örnekten Oranı ile Elde Edilmiş Relatif F_{max} daki Uzama Değerleri

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında İstanbul'da doğdu. 1987 yılında girdiği Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünden 1992 yılında mezun oldu. 1993 yılında İTÜ Kimya bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı. 1996 yılında aynı bölümde doktora çalışmalarına başladı. Halen özel bir eğitim kurumunda kimya öğretmeni olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.