

Mikrodalga ile kürleştirilen epoksi nanokompozitlerin polidimetil siloksan ile modifikasyonu

Ali Rıza ERDEM, Nurseli UYANIK*

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

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. Bu çalışmada, önce, katyon değiştirme kapasitesi 80 meq./100 g sodyum montmorillonit, dodesilamin, hegzadesilamin ve oktadesilamin ile üç farklı zincir uzunluğunda organokil haline getirilmiş ve hazırlanan bu organokiller polimer nanokompozit hazırlanmasında kullanılmışlardır. Bisfenol A bazlı epoksi içerisinde daha önceden belirlenen miktarlarda (%3, %5) organokil ve (%5, %10) silikon (PDMS V-Si 21) eklenerek mikrodalga kürleşme tekniği ile farklı içerikli nanokompozitler hazırlanmıştır. Hazırlanan organokil ve polimerik örneklerin X-ışınları kırınımı (XRD) yöntemi ile incelenmesi sonucunda kil tabakalarının aralıkları incelenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile termal özelliklerdeki değişiklik, universal 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 mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Nanokompozit sentezinde mikrodalga ile kürleştirme tekniğinin, hızlı kürleşme tekniği olarak gale-riler 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.

Anahtar Kelimeler: Nanokompozit, epoksi reçinesi, montmorillonit, organokil.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Nurseli UYANIK. uyanik@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 31 54.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programı'nda tamamlanmış olan "Mikrodalga ile kürleştirilen epoksi nanokompozitlerin polidimetil siloksan ile modifikasyonu" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 04.06.2007 tarihinde dergiye ulaşılmış, 29.06.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.03.2010 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Polydimethyl siloxane modified epoxy nanocomposites cured by microwave

Extended abstract

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. Smectite (especially montmorillonite), saponite, and synthetic mica are among the commonly used layered silicate minerals for effective dispersion of nanolayers into an organic polymer matrix to form a nanocomposite. 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 agent.

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 $< 10 \mu\text{m}$, 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 organo-

philic 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°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 $10 \times 70 \times 2 \text{ mm}^3$ 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 were investigated by scanning electron microscope (SEM).

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 and elastic properties

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.

Keywords: Nanocomposites, epoxy resin, montmorillonite, organoclay.

Giriş

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 (Utracki, 2004; Ranade vd., 1997). 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. Tabakalı silikatlar ve proses koşulları arasındaki etkileşime bağlı olarak, “intercalated” dan “exfoliated” yapılar kadar farklı tipte polimer nanokompozitler sentezlenebilmektedir. (Kawasumi vd., 1997; Kato vd., 1997; Hasegawa vd., 1999) “Exfoliated” yapılar polimerlerin yanma gecikmesinin artması, geçirgenliğin engellenmesi (barrier)  zelliklerinin iyileştirilmesi ve üstün mekanik özellik sağlanması açısından benzersiz özelliklerin birarada bulunduğu maddelerdir (Yano vd., 1997).

Nanokompozitlerin klasik kompozitlere üstünlüğü çok az miktarda kil katarak saydamlığı bozmadan yanma gecikmesi, barrier 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,  zelti/sol-jel ve in-situ katılma teknikleri ile olabilir (Kornmann vd., 2000). In-situ polimerizasyon tekniği özellikle termoset polimerlerde en yaygın kullanılan tekniktir. Bu yöntemde organokil monomerde iyice dağıtılır, çapraz bağlayıcı eklenerek, polimerin k rleşmesi uygun bir metodla sağlanır.

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 durum özelliklerin iyileşmesini sınır-

lar. Montmorillonit tabakalı bir silikat olup tabakalarının polimer zincirler arasında “intercalated” yapıda ayrılması veya tabakalarının tamamen dağılması “exfoliated” özelliklerin düzeltilmesinde büyük 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 şişirmeye ihtiyaç vardır. (Jiankun vd., 2000)

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 sızarak ve tabakaların birbirinden ayrılmasını sağlar (Lan ve Pinnavaia, 1994).

Bu organik modifiye silikatların (organokil) hem yüzey yükleri hem de hidrofilik özellikleri 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.

Epoksi malzemede kilin dağılmasının çok iyi sağlanmasında kullanılan kürleşme sistemi de başka bir parametredir. Bilindiği üzere galeriler arası kürleşme hızı kilin matrikte “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. Mikrodalga ile kürleşme de hızlı kürleşme sağladığı ve burada başlangıç kürleşmenin galeriler arasında olması nedeniyle bu kürleşme tekniğinin nanokompozitin “exfoliated” yapıda olmasına katkı sağlaması gerektiğini ortaya koymaktadır (Jiankun vd., 2001).

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 nano kompozit hazırlanmasında inorganik katkı olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada hazırlanan epoksi nanokompozit, malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi ve kırılabilirliğinin 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.

Deneysel kısım

Malzemeler

Saydam, düşük viskoziteli, kristallenmeye dayanıklı, bisfenol A bazlı epoksi reçine (Vantico), akışkanlığı yüksek olan, solventsiz, opak renkte alifatik poliamino sertleştirici (Vantico), α,ω -akrilo organo fonksiyonlu dimetil siloksan (PDMS V-Si 21) (Goldschmidt Chem Co) ve doğal sodyum bentonitten kademeli saflaştırma basamağından geçerek üretilen yüksek saflıktaki sodyum montmorillonit (Süd-

Chemi) hiçbir ön işlem uygulanmadan kullanılmıştır. Ayrıca dodesilamin, hegzadesilamin ve oktadesilamin (Merck) saflaştırılmadan alındığı gibi kullanılmıştır.

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 demir oksitin uzaklaştırılması sağlanan kil kurutulmuş olarak kullanıma hazır hale getirildi. 500 ml'lik bir behere 8.82 g dodesilamin, 4.8 ml derişik HCl ve 100 ml saf su kondu. Bu çözelti 80°C'ye kadar ısıtıldı. 500 ml'lik başka bir behere konan 400 ml saf suya 20 g kil ilave edilerek bu karışım da 80°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 içerisinde kondu. Karışım 1 saat karıştırıldı. Artık dodesilamin amonyum tuzunu ayırmak için bu işlem 2 kez tekrarlandı. Daha sonra oluşan organokil süzülüp kurutuldu. Bu işlemler hegzadesilamin ve oktadesilamin için aynen tekrarlanarak, üç çeşit farklı uzunlukta amin ile modifiye edilmiş organokiller sentezlendi.

Nanokompozit sentezi

Bisfenol A bazlı epoksi içerisinde daha önceden belirlenen miktarlarda (% 3, % 5) organokil ve (%5, %10) PDMS V-Si 21 eklendi. Organokilin uniform bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla karışım 80°C'de 30 dakika karıştırıldı. Oluşan karışıma poliamino sertleştirici, epoksi reçine/sertleştirici kütle oranı 2/1 olacak şekilde ilave edildi. Oluşan karışım 10x70x2 mm³ ebatlarındaki parmak biçimindeki teflon kalıplara yaklaşık 2 gramlık miktarlarda döküldü. Daha sonra örnekler mikrodalga fırında 400 W'da 20 dakika kürleştirildi. Bu şekilde her bir numuneden 8'er adet hazırlandı. Hazırlanan bu örnekler daha sonra test edilmek üzere soğukta ve nemsiz ortamda saklandı. Hazırlanan bu örnekler daha sonra test edilmek üzere soğukta saklandı. Hazırlanan örneklerin hazırlanma koşulları Tablo 1 de verilmiştir.

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

Nanokompozitlerin karakterizasyonu

XRD ile karakterizasyon

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

$$d_{00n} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (n = 1,2,3\dots)$$

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

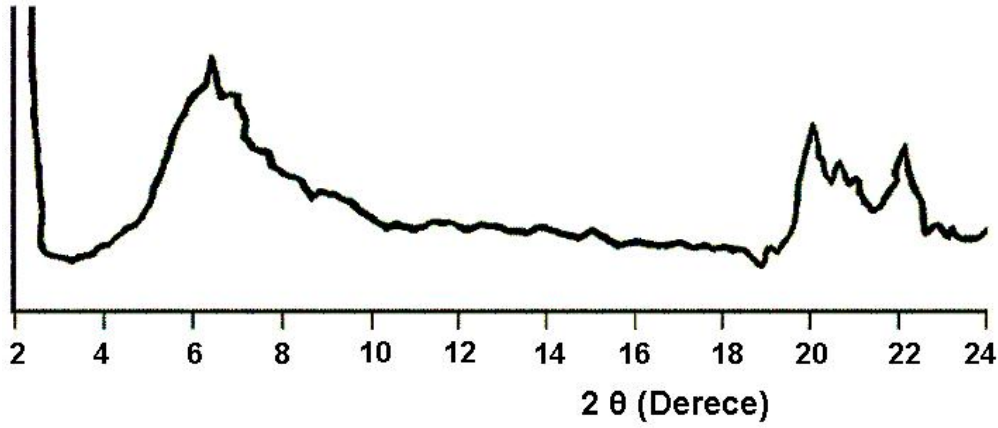
Şekil 1’de Nanofil 757 olan orijinal toz kil numunesinin XRD grafiği görülmektedir. Bu şekilde smektit kilin parmak izi olarak tabir edilen $2\theta=20$ derece ve $2\theta=22.2$ derece olan iki pik de $2\theta=6.5$ derece olan esas pikin yanında gözlenmiştir.

Burada Bragg bağıntısından, Nanofil 757 için Şekil 1’de okunan $2\theta=6.5$ dereceden $d=13.6 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır.

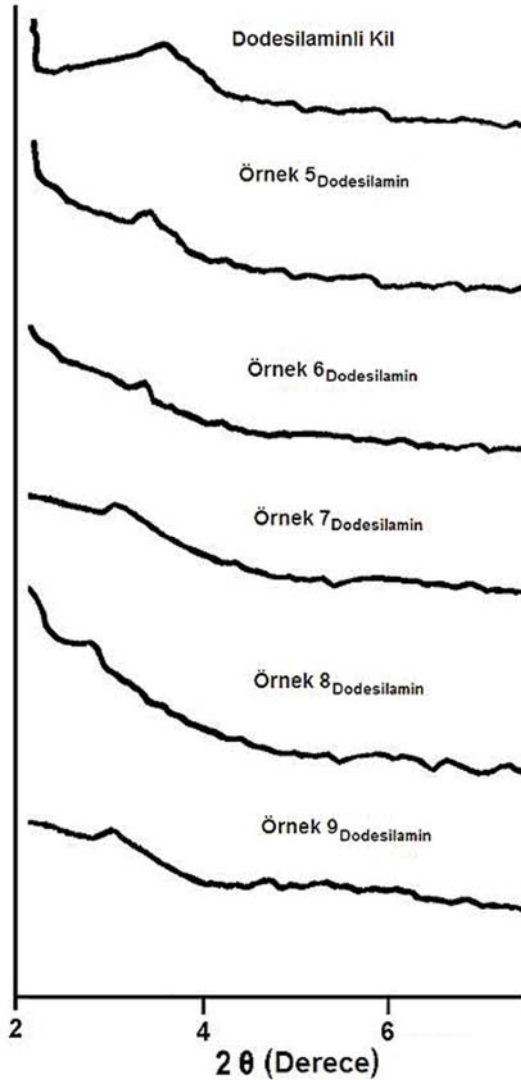
Şekil 2 dodesilamin ile modifiye kil ve bundan hazırlanan nanokompozit örneklerin XRD’sini göstermektedir. Tüm XRD ölçüm sonuçları ve Bragg eşitliği ile hesaplanan bazal boşluklar (d_{001}) Tablo 2’de verilmiştir. Kilin kimyasal modifikasyonu tabakalar arası boşlukta artışa neden olmaktadır. Küçük açılara karşılık gelen

Tablo 2. Örneklerin XRD sonuçları

Örnek Tanımlama	Difraksiyon Pik Değeri (2θ), \AA	Hesaplanmış Bazal Boşluk, \AA
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 Dodesilamin	3.47	25.5
6 Dodesilamin	3.40	26.0
7 Dodesilamin	3.06	28.8
8 Dodesilamin	2.80	31.5
9 Dodesilamin	3.04	29.0
5 Heksadesilamin	3.01	29.3
6 Heksadesilamin	2.95	29.9
7 Heksadesilamin	2.73	32.3
8 Heksadesilamin	2.66	33.2
9 Heksadesilamin	2.93	30.1
5 Oktadesilamin	2.78	31.8
6 Oktadesilamin	2.74	32.2
7 Oktadesilamin	2.56	34.5
8 Oktadesilamin	2.69	32.8
9 Oktadesilamin	2.84	31.1



Şekil 1. Nanofil 757nin XRD grafiği



Şekil 2. Dodesilamin ile modifiye edilmiş organokillerden hazırlanan nanokompozitlerin XRD grafiği

difraksiyon piklerinde elde edilen kaymalar, tabakalar arası uzaklıkta bir genişlemeyi gösterir. Başlangıç bazal boşluklarının ($n=1$) kürleşme zamanı ve sıcaklıkla artış gösterdiği bilinmektedir (Lan ve Pinnavaia, 1994). Mikrodalga fırındaki kürleşme bu artışa, kürleşme reaksiyonunun periyodunu da azaltarak katkıda bulunur (Jiankun vd., 2001).

Epoksi nanokompozit sentezinde, galeri dışı kürleşmelerde, galeri içi kürleşmenin diğerinden hızlı olması kil tabakalarının epoksi içinde daha iyi dağılmasını sağlar. Mikrodalga kürleşmesi hızlı kürleşme olduğu için, galeri içi kürleşme, galeri dışı kürleşme ile epoksinin jelleşme noktasına varmadan kürleşmenin tamamlanmasını sağlamaktadır (Uyanık vd., 2006).

Yüzey aktif modifiye ajanının zincir uzunluğundaki artış ayrıca tabakalar arası boşluğun da artışına neden olmaktadır. Buna ek olarak nanokompozit örneklerindeki organokil içeriğini artırmak bu aralığı artırırken siloksan akrilat (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 XRD sonuçlarından görülmektedir.

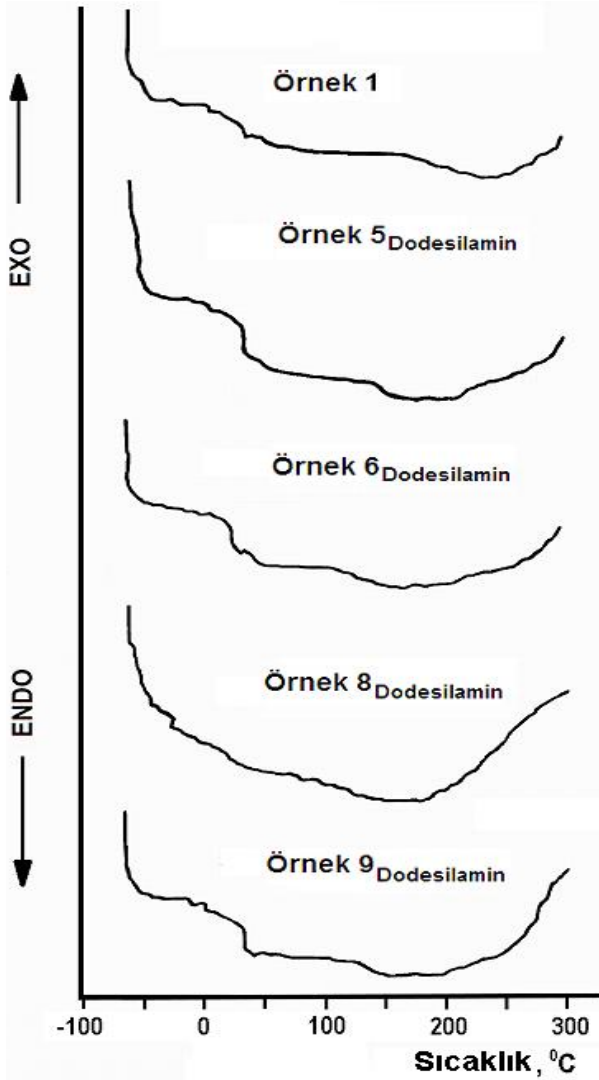
Örneklerin termal karakterizasyonu

Dodesilaminli nanokompozit örneklerin DSC termogramları Şekil 3'te verilmiştir. Saf epoksi (Örnek no.1) ve Örnek 2'nin (sadece %5 PDMS V-Si 21 içeren örnek) camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) sırasıyla 180°C ve 178°C'dir. Şekilden de görüldüğü gibi bu tip maddelerin bozunmaya başlama sıcaklıkları, 230°C ve 207°C'de gerçekleşmektedir. Bu örneklerle ilgili literatürde verilen TGA sonuçları bozunma başlangıçlarını desteklemektedir (Uyanık vd., 2004).

5_{dodesilamin} ve 6_{dodesilamin} nolu örneklerin T_g değerleri sırasıyla 150° ve 124°C olarak belirlenmiştir. PDMS'nin T_g değerini düşürdüğü açıkça görülmektedir 8_{dodesilamin} (%5 organokil ve %5 PDMS V-Si 21 içeren örnek) nolu örneğin T_g 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 T_g değeri 141°C, bozunma başlangıcı ise 237°C'dir.

Örneklerin mekanik karakterizasyonu

Hazırlanan 12 adet silikonlu epoksi nanokompozit, 6 adet silikonsuz epoksi nanokompozit ve 3 adet referans örneğin mekanik ölçüm sonuçları Tablo 3'de verilmiştir.



Şekil 3. Bazı örneklerin DSC termogramları

Tablo 3. Örneklerin mekanik test ölçüm sonuçları

Örnek No.	E-Modül 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

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.

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 kadar yüksektir (Örnek no.1).

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.

Filmlerin her iki yüzeyinin sertlik ölçüm sonuçları Tablo 4'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 (Uyanık vd., 2004). Nanokompozit malzemelerin film-hava yüzeylerindeki sertlik değerlerindeki düşüşün, organokil ve PDMS V-Si 21 miktarına ve tipine bağlı olarak değiştiği bilinmektedir (Uyanık vd., 2006).

Tablo 4. Bazı örneklerin Shore D sertlik ölçüm sonuçları tanımlamaları

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

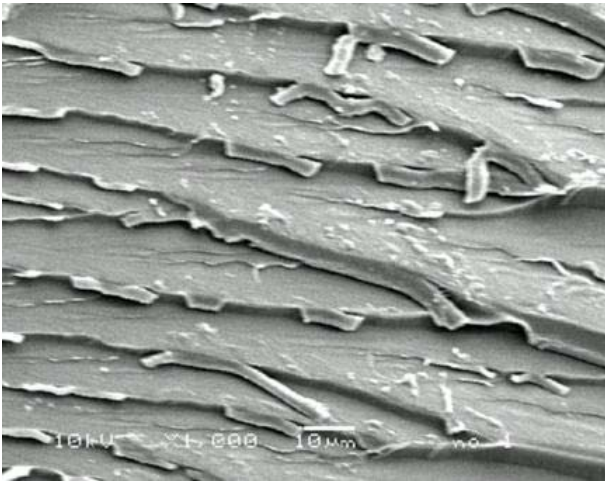
SEM ile karakterizasyon

5, 8 ve 9 nolu örneklerin sıvı azotta kırılıp Au kaplanmış kırık yüzeyleri SEM de incelenmiştir (Şekil 4- 7). Şekil 4 saf epoksinin morfolojisini göstermektedir (Uyanık vd., 2004). Şekil 5 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.

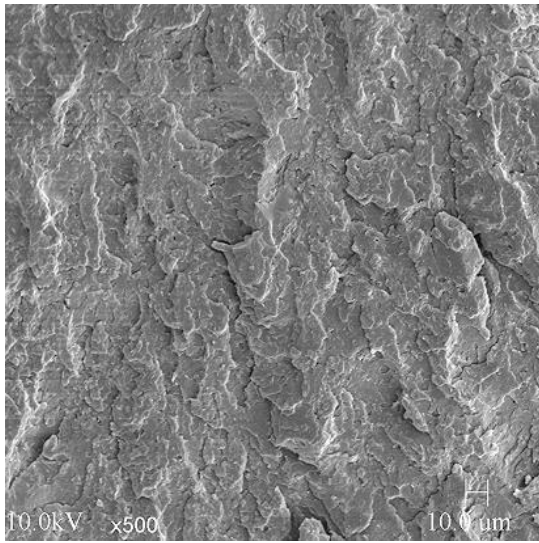
%5 silikon içeren 8_{Dodesilamin} nolu nanokompozitin ise 5_{Dodesilamin} nolu örneğe nazaran daha az derin kırılma tabakaları içerdiği (daha az pürüzlü) ve çok az gözlenen parlaklığı V-Si 21'den ileri geldiği çekim sırasında yapılan kantitatif ölçümde belirlenmiştir (Şekil 6).

%10 silikon içeren 9_{Dodesilamin} nolu nanokompozit örneğinde (Şekil 7) ise PDMS V-Si 21 in daha fazla yer aldığı, parlak bölgelerin yüzdesinin daha fazla olduğu SEM üzerinde yapılan kantitatif Si analizinde de görülmüştür.

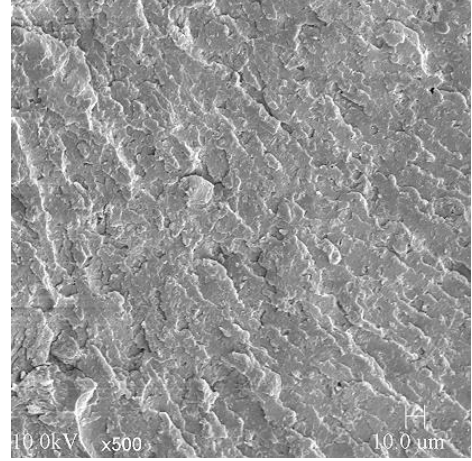
5_{Dodesilamin} nolu örnek (Şekil 5) ile 9_{Dodesilamin} nolu örnek (Şekil 7) karşılaştırıldığında PDMS V-Si 21 in varlığının kırılmış yüzeyi belirgin bir şekilde düzgünleştirdiği görülmüştür. Organokilinin çeşidinin onun epoksi matriks içerisindeki dağılımını da etkilediği bilinmektedir (Uyanık vd., 2006).



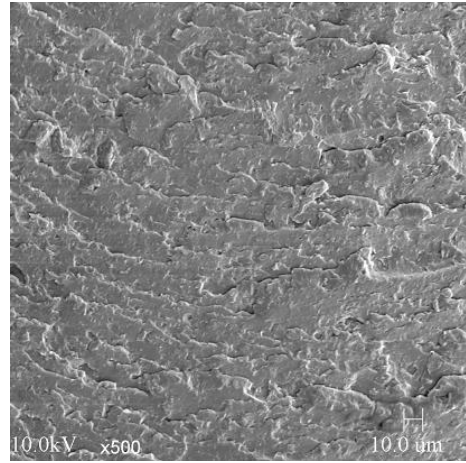
Şekil 4. Saf Epoksi reçinenin (Örnek No.1) SEM görüntüsü



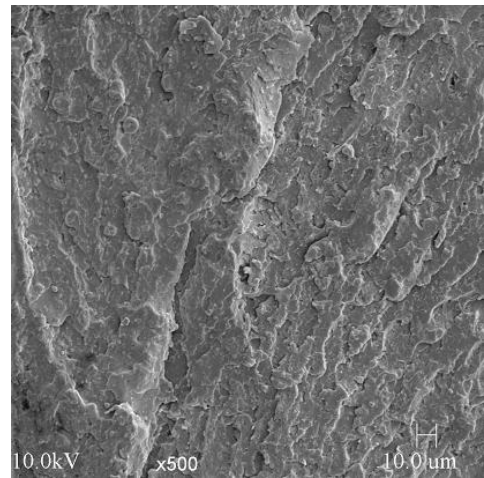
Şekil 5.a. Örnek No.5_{Dodesilamin} SEM görüntüsü (film-kalıp yüzeyine yakın bölge)



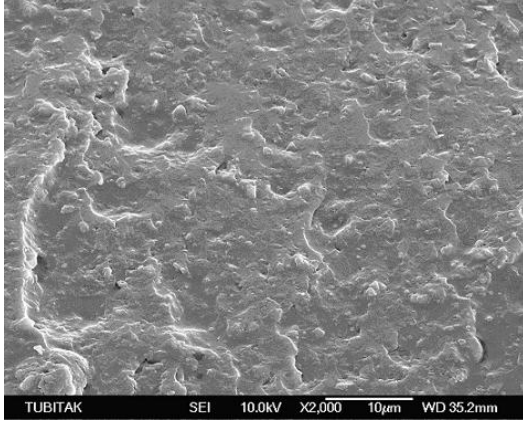
Şekil 5.b. Örnek No.5_{Dodesilamin} SEM görüntüsü (orta kısım)



Şekil 5.c. Örnek No.5_{Dodesilamin} SEM görüntüsü (film-hava yüzeyine yakın bölge)



Şekil 6. Örnek No.8_{Dodesilamin} SEM görüntüsü (orta kısım)



Şekil 7. Örnek No.9 Dodecylamin SEM görüntüsü (orta kısım)

Sonuçların değerlendirilmesi

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.

Kaynaklar

Hasegawa N., Okamoto H., Kawasumi M., Usuki A., (1999). Preparation and mechanical proper-

ties of polystyrene-clay hybrids, *Journal of Applied Polymer Science*, **74**, 14, 3359–3364.

Jiankun, L., Yucai, K., Zongneng, Q., Xiao-Su, Y., (2001). Study on intercalation and exfoliation behavior of organoclays in epoxy resin, *Journal of polymer science. Part B: Polymer Physics*, **39**, 115–120.

Kato M., Usuki A., Okada A., (1997). Synthesis of polypropylene oligomer – clay intercalation compounds, *Journal of Applied Polymer Science*, **66**, 9, 1781–1785.

Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., Okada A., (1997). Preparation and mechanical properties of polypropyleneclay hybrids, *Macromolecules*, **30**, 20, 6333–6338.

Kornmann., X, Lindberg, H., Berglund, L.A., (2000). Synthesis of epoxy-clay nanocomposites, influence of the nature of curing agent on structure, *Polymer*, **42**, 4493–4499.

Lan, T., Pinnavaia, T.J., (1994). Clay-Reinforced epoxy nanocomposites, *Chemistry of Materials*, **6**, 2216–2219.

Ranade, A., D’Souza, N.A., Gnade, B. (2002). Exfoliated and intercalated polyamide-imide nanocomposites with montmorillonite, *Polymer*, **43**, 3759–3766

Yano, K., Usuki, A., Okada, A., (1997). Synthesis and properties of polyimide–clay hybrid films, *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*, **35**, 2289 – 2294.

Utracki, L.A., (2004). Clay - containing polymeric nanocomposites, Vol 1, Rapra Technology Ltd, Shopshire, UK.

Uyanık, N., Erdem, A.R., Can, M.F., Çelik, M.S., (2006). Epoxy nanocomposites curing by microwaves, *Polymer Engineering Science*, **8**, 1104–1110.

Uyanık, N., Erbil, C., Karadayı, M., (2004). Studies on thermal and morphological characteristics of siloxane containing epoxy resins curing by microwave, *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions.*, **87**, 91–96.