

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERBEST RADİKAL FOTOPOLİMERİZASYON İLE HALLOYSİT İÇEREN
TERMOSET NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Onur TURP

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

HAZİRAN 2019

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SERBEST RADİKAL FOTOPOLİMERİZASYON İLE HALLOYSİT İÇEREN
TERMOSET NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Onur TURP
155101017**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

HAZİRAN 2019

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **155101017** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Onur TURP** ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SERBEST RADİKAL FOTOPOLİMERİZASYON İLE HALLOYSİT İÇEREN TERMOSET NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**
Yalova Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**
Yalova Üniversitesi

Prof. Dr. İ. Gökhan TEMEL
Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Hakan DURMAZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **18 Mayıs 2019**
Savunma Tarihi : **17 Haziran 2019**





Sevdiklerime,



ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle çalıştığım konunun her aşamasında beni bilgilendiren ve yaptığım çalışmanın bu seviyeye gelmesinde büyük emekleri olan tez hocam sayın Prof. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e teşekkür ederim.

Ayrıca jüri üyelerim Sayın Prof. Dr. İ. Gökhan TEMEL'e ve Sayın Doç.Dr. Hakan DURMAZ hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışması 216Z150 numaralı TÜBİTAK ikili işbirliği projesi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

İkili işbirliği projesinin Fas ayağında bulunan Sayın Prof. Dr. Mustapha Raihane hocama ve ekibine de fonksiyonlanmış haloysit temininden ve teze katkılarından ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2019

Onur TURP
(Polimer Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİ	3
2.1 Nanomalzemeler.....	3
2.1.1 Yukarıdan aşağıya yaklaşımı	3
2.1.2 Aşağıdan yukarıya yaklaşımı	4
2.2 Polimer Nanokompozitler	5
2.3 Nanodolgular	6
2.3.1 Nanokiller.....	7
2.3.2 Nanolifler ve nanotüpler	8
2.3.3 Nanopartiküller	9
2.4 Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması.....	10
2.4.1 Eriyikten harmanlama metodu	10
2.4.2 Çözücü metodu	11
2.4.3 Yerinde (in-situ) polimerizasyon	12
2.5 Fotopolimerizasyon	13
2.5.1 Işık dalga boyları.....	14
2.5.2 Serbest radikal fotopolimerizasyonu (SRFP).....	16
2.5.3 Katyonik fotopolimerizasyon.....	18
2.5.4 Fotobaşlatıcı tipleri	19
2.5.4.1 I. Tip fotobaşlatıcılar	20
2.5.4.2 II. Tip fotobaşlatıcılar	21
2.5.4.3 Hidrojen verici gruplar	22
3. DENEYSEL KISIM.....	25
3.1 Malzemeler.....	25
3.2 Cihazlar	25
3.3 Termoset Nanokompozitlerin Fotopolimerizasyon Yöntemiyle Sentezi	27
3.3.1 BisGMA ve TEGDMA ile termoset polimer film hazırlanması.....	28
3.3.2 PEGDA ve TEGDMA ile termoset polimer film hazırlanması	29
3.3.3 TMPTMA ve TEGDMA ile termoset polimer film hazırlanması	29
3.3.4 TMPTMA ve PEGDMA ile termoset polimer film hazırlanması.....	30
3.3.5 Organo-modifiye Halloysite Sentezi (HNT-MAPTS)	30
3.3.6 Fotopolimerizasyon ile halloysit içeren termoset nanokompozitlerin sentezi.....	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33

4.1 FT-IR Sonuçları.....	35
4.2 Çekme-Kopma Test Sonuçları	37
4.3 TGA Sonuçları.....	38
4.4 SEM Analizi Sonuçları.....	40
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	51



KISALTMALAR

HNT	: Halosit Nanotüp
CNT	: Karbon Nanotüp
MAPTS	: 3- (Trimetoksisilil) Propilmetakrilat
SRFP	: Serbest Radikalik Fotopolimerizasyon
Nm	: Nanometre
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskuokzan
UV	: Ultraviyole
λ	: Dalga Boyu
Å°	: Angstrom
Al	: Alüminyum
Si	: Silikon
Bis-GMA	: Bisfenol A Glisidil Metakrilat
TEGDMA	: Trietilen Glikol Dimetakrilat
TMPTMA	: Trimetilolpropan Triakrilat
PEGDA	: Polietilen Glikol Diakrilat
DMPA	: 2,2-Dimetoksi-2-Fenilasetofenon
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
EDS	: Enerji Dağılımı Spektroskopisi



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Endüstride yaygın kullanılan I.Tip fotobaşlatıcılar.....	21
Çizelge 2.2 : Endüstride yaygın kullanılan fotouyarıcılar	22
Çizelge 3.1 : Kullanılan cihazlar, modelleri ve yöntemleri	27
Çizelge 4.1 : Termoset nanokompozitlerin mekanik özellikleri.....	38





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Nanopartikül üretim yöntemleri: yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya	3
Şekil 2.2 : Bilyalı değirmen öğütme yöntemi	4
Şekil 2.3 : Kompozitlerin morfolojik yapıları a) mikro boyutta tanecikler b) nano boyutta tanecikler (kısmen) c) nano boyutta tanecikler (tamamen)	5
Şekil 2.4 : Nanoboyutlu takviye malzemeleri	6
Şekil 2.5 : Nanodolguların matris içinde ayrılma ve dağılma şeması	7
Şekil 2.6 : Gümüş nanotaneciklerinin SEM görüntüsü (A.D. Erem, 2013)	8
Şekil 2.7 : Nanotüplerin SEM Görüntüsü	8
Şekil 2.8 : Nanoliflerin SEM Görüntüsü	9
Şekil 2.9 : POSS Nanopartikülünün Kimyasal Yapısı	10
Şekil 2.10 : Ekstrüzyon ile eriyikten harmanlama yöntemi	11
Şekil 2.11 : Çözücü metoduyla nanokompozit üretimi	12
Şekil 2.12 : In-situ (Yerinde) Polimerizasyon ile Nanokompozit Eldesi	12
Şekil 2.13 : Organik fotokimyasal reaksiyonlar	13
Şekil 2.14 : Fotobaşlatıcı ile radikal oluşumu ve polimerizasyon	13
Şekil 2.15 : Işık dalga boyu	14
Şekil 2.16 : Elektromanyetik spektrum (ışık tayfi)	15
Şekil 2.17 : Ultraviyole ışın türlerinin ışık emisyonu spektrumu	16
Şekil 2.18 : Fotouyarılma ile Başlama Mekanizması	17
Şekil 2.19 : Polimerizasyon mekanizması ve sonlanma türleri	18
Şekil 2.20 : Katyonik fotobaşlatıcı oluşum mekanizması	18
Şekil 2.21 : Katyonik fotobaşlatıcı tipleri - onyum tuzları	19
Şekil 2.22 : Ketosulfon I. Tip fotobaşlatıcısının kırılma mekanizması	20
Şekil 2.23 : Benzofenonun hidrojen verici gruplarla fotopolimerizasyon mekanizması	23
Şekil 3.1 : Fotoreaktör ve Çift Gözlü Teflon Kalıp	25
Şekil 3.2 : Ultrasonik banyo ve vorteks karıştırıcı	26
Şekil 3.3 : Termoset polimerlerin hazırlanması; a) karışımın hazırlanması, b) fotopolimerizasyon sonrası katılma, c) yıkama sonrası son ürün	28
Şekil 3.4 : BisGMA ve TEGDMA Monomerlerinin Kimyasal Yapıları	28
Şekil 3.5 : TEGDMA ve PEGDA monomerlerinin kimyasal yapıları	29
Şekil 3.6 : TMPTMA ve TEGDMA monomerlerinin kimyasal yapıları	29
Şekil 3.7 : PEGDA ve TMPTMA monomerlerinin kimyasal yapıları	30
Şekil 3.8 : Organo-modifiye Halosite Sentezi (HNT-MAPTS)	31
Şekil 3.9 : BisGMA ve TEGDMA monomerlerinin HNT-MAPS ile termoset nanokompozit oluşumu mekanizması	31
Şekil 4.1 : (a) Kristalin yapıdaki halositin (10 \AA°) şematik diyagramı, (b) halosit nanotüpün yapısı	34
Şekil 4.2 : HNT ve HNT-MAPTS FT-IR spektrumları	36
Şekil 4.3 : Bis-GMA ve TEGDMA monomerlerinden elde edilen termoset polimer ve nanokompozitlerin FT-IR spektrometresinde karşılaştırılması	37

Şekil 4.4 : Bis-GMA ve TEGDMA monomerlerinden elde edilen termoset polimer ve nanokompozitlerin çekme kopma testlerinin karşılaştırılması	38
Şekil 4.5 : Bis-GMA ve TEGDMA monomerlerinden elde edilen termoset polimer ve nanokompozitlerin TGA testlerinin karşılaştırılması	40
Şekil 4.6 : %8'lik Halloysit içerikli termoset nanokompozitin kesit alan SEM görüntüsü	41
Şekil 4.7 : %8'lik Halloysit içerikli termoset nanokompozitin SEM numunesinin EDS analizi	41



SERBEST RADİKAL FOTOPOLİMERİZASYON İLE HALLOYSİT İÇEREN TERMOSET NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI

ÖZET

UV kürleme, ışınla ile iyonik veya serbest radikal başlatıcı oluşturarak oligomerlerin veya yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerin elde edildiği bir süreçtir. Polimer oluşumunun ışık enerjisi sayesinde gerçekleştiği bu süreç; iyi dağıtılmış monomer-nanodolgu formülasyonundan polimer nanokompozitlerinin in-situ (yerinde) metoduyla hazırlanması için basit bir yöntem sağlayabilir. Geleneksel kompozit üretim yöntemleri, polimerlerin inorganik dolgu maddeleri ile ya eriyik karışım ya da çözücü bazlı doğrudan karışım yöntemlerinden ibarettir. Fakat bu yöntemler de süreç boyunca genellikle polimerin ısıl bozunmasına ya da büyük miktarda uçucu organik bileşik salınımına neden olurlar. UV-kürleme süreci, çözücü kullanmadan ve eriyik oluşturmadan, ışınla yoluyla polimer üreterek geleneksel işlemlerin bu dezavantajlarının üstesinden gelebilir. Bunun yanı sıra UV kürleme süreci hızlı, çevre dostu, enerji tasarrufu, mekansal ve zaman kontrolü gibi kendine has özellikleriyle diğer süreçlere göre bir çok avantaja sahiptir. Ve aynı zamanda UV kürleme süreci polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasında da kullanılabilir.

Bu çalışmada temel amaç, doğal nanotüp olarak bilinen haloysit içeren termoset nanokompozitlerin UV ışığıyla kürleşen sistemler ile hazırlanmasıdır. Haloysit nanotüpleri doğadan kolaylıkla elde edilebilen geniş yüzey alanına sahip, iç ve dış yüzeyindeki hidroksil gruplarının çeşitli fonksiyonel gruplarına dönüştürülebilen, polimer matrisine yüksek mekanik ve termal özellikler sağlayan doğal bileşiklerdir. HNT'ler ayrıca yapısal benzerlik ve ucuz maliyetinden dolayı karbon nanotüplere bir alternatif sunar. Bu nedenle HNT'lerin nanokompozit üretiminde önemli bir yer alacağı da tahmin edilmektedir. Düşük maliyet ve gösterdiği üstün mekanik, termal ve bariyer özellikleri sayesinde HNT-Polimer nanokompozitlerin kullanımı daha da yaygınlaşacağı düşünülmektedir. Bu çalışmada, öncelikle 3- (trimetoksisilil) propilmetakrilat (MAPTS) fonksiyonlu HNT'ye ulaşılmıştır. MAPTS fonksiyonlu HNT ile metakrilat bazlı monomerler çeşitli konsantrasyonlarda UV ile kürleşen sistemlerde tepkimeye sokularak (serbest radikalik fotopolimerizasyon) termoset nanokompozitler elde edilmiştir. Termoset nanokompozit üretimi oda sıcaklığında UV ışığı ile sağlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin mekanik ve termal özellikleri çekme testi ve TGA analizleriyle incelenmiştir. Bunun yanı sıra nanokompozitin yapısal karakterizasyonu ve HNT'nin matriste dağılımı FT-IR spektroskopisi, SEM ve EDS analiziyle incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotopolimerizasyon, haloysit, nanokompozit, termoset polimerler



PREPARATION OF HALLOYSITE CONTAINING THERMOSET NANOCOMPOSITES BY FREE RADICAL PHOTOPOLYMERIZATION

SUMMARY

UV curing is a process in which radiation is used to initiate, via ionic or free radical formation, the combination of monomers resulting in the formation of oligomers or high molecular weight polymers. This process utilizes light energy to form polymers and, therefore, may provide a simple method for *in situ* preparation of polymer nanocomposites from well-dispersed nanofiller–monomer formulations. Conventional methods of producing a composite involve direct mixing of polymer with inorganic fillers either melt-mixing or solvent-based processes and thus usually cause thermal degradation of the polymer or release large amounts of volatile organic compounds during the process. UV-curing process may overcome these drawbacks of conventional processes by producing polymer through irradiation at ambient temperature with 100% solid content. In addition to, UV-curing process has some advantages (fast, environment friendly, energy saving, spatial and temporal control, etc.), and can be used to prepare polymer nanocomposites.

The main objective is to develop novel UV-curable nanocomposites containing halloysite (HNT) as nanofillers. This green nanofiller nanomaterial has a unique combination of tubular structure, large aspect ratio, natural availability, rich functionality, good biocompatibility, and high mechanical strength. HNTs offer also an inexpensive, low-tech alternative that is morphologically similar to carbon nanotubes (CNTs). These characteristics result in exceptional mechanical, thermal, and barrier properties at a low price for HNTs-polymer nanocomposites. In this study, a methacrylate-functional HNT was firstly prepared by the reaction of 3-(trimethoxysilyl) propylmethacrylate with inner and outer hydroxyl groups of HNT. Then, the functional halloysite was included in free radically polymerizable UV-curable systems with various concentration. These formulations was cured by UV-light irradiations at room temperature. The mechanical and thermal properties of obtained composites were investigated by tensile machine and TGA analyses. Moreover, the structural characterization as well as morphological distribution of halloysite in the matrix were monitored by FT-IR and SEM analysis.

Key Words: Photopolymerization, halloysite, nanocomposite, thermoset polymers



1. GİRİŞ

Nanoteknoloji terimi, malzemenin en küçük birimleri olan atomları ve molekülleri kontrol etmek, değiştirmek ve yeniden şekillendirmek amacı ile kullanılmaktadır. Nanoteknolojide kullanılan yapıların boyutu 1 ile 100 nanometre (nm) arasında değişmektedir. Nanometre boyutu metrenin milyarda biri anlamına gelmektedir. ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$) Günümüzde bilim insanları ve araştırmacılar nanoteknolojiden yararlanarak, malzemenin yapısına atomik ve moleküler boyutta müdahale ederek malzemenin fiziksel, mekanik, termal, elektriksel özelliklerini optimum seviyeye çıkartabilmektedirler (Ramsden, 2018). Çoğu durumda, nano yapıları malzemelerin çeşitli fiziksel özellikleri aynı malzemenin makro yapıları durumuna göre büyük farklılıklar göstermektedir. Çünkü boyut makrodan nanoya indikçe malzemenin aktif yüzey alanı artacağı için moleküller ve atomlar arası etkileşimler artacaktır, böylece 1-100 nm arasında boyutlara sahip malzemeler makro boyuttakilere oranla eşsiz özellikler gösterebilir. Bu sebeple nanoteknoloji birçok farklı alanlarda her geçen gün artan bir ilgiyle çalışmaktadır.

Nanoteknoloji, disiplinler arası bir bilim olarak, diğer bilim dalları ile sürekli bir etkileşim içinde olup, onlarla birlikte gelişim göstermektedir. Nanoteknoloji bilimi; fizik, biyoloji, çevre, tıp, kimya, malzeme bilimi, havacılık ve gıda gibi pek çok alanda varlığını etkin bir biçimde göstermektedir (Bhushan, 2017). Malzeme biliminde en yaygın gördüğümüz çalışmalardan birisi de nanokompozit çalışmalarıdır. Makro boyuttaki bileşenlere sahip kompozitlerin özelliklerinin iyileştirilmesi bir yere kadar mümkün olduğundan daha eşsiz özelliklere ulaşmak için bir veya daha çok nano boyutta bileşenlere sahip nanokompozitler tercih edilir. Polimer nanokompozitler de matris olarak; termoplastik polimer, termoset polimer veya elastomer, nanopartikül olarak; nanokiller, nanolifler, nanotüpler gibi en az bir boyutu nano seviyesinde olan takviyelendiriciler kullanılmaktadır.

Halosit nanotüpler (HNT) doğadan kolaylıkla elde edilebilen geniş yüzey alanına sahip, iç ve dış yüzeyindeki hidroksil grupları sayesinde fonksiyonlandırılabilen bunun yanı sıra polimer matrisine yüksek mekanik ve termal özellikler sağlayan

nanodolgulardır (Joussein vd., 2005). HNT'ler kimyasal olarak kalonitlere yapısal olarak da iki boyutlu karbon nanotüplere benzemektedir. Yapısal benzerlik ve ucuz maliyetinden dolayı karbon nanotüplere alternatif olarak gösterilmektedir. Bu sebeplerden ötürü yüksek performanslı ve çok fonksiyonlu nanokompozitlerde kullanılan pahalı karbon nanotüplerin (CNT) yerine doğal HNT kullanılabilir. Düşük maliyet ve gösterdiği üstün özellikler sayesinde polimer nanokompozitlerin kullanımı her geçen gün daha da yaygınlaşmakta ve bu alanda halosit esaslı nanokompozit çalışmaları da artmaktadır (Price, Gaber, & Lvov, 2001).

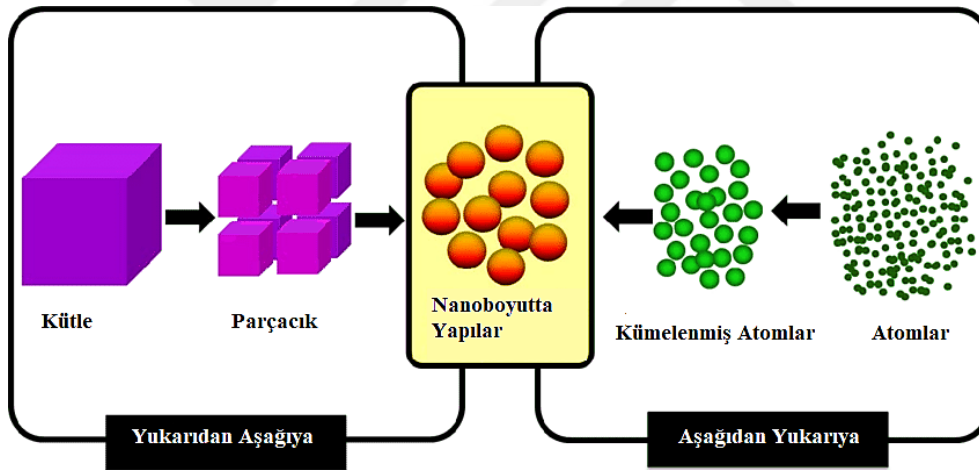
HNT'lerin polimer kompozitleri iyileştirme uygulamalarında sayısız avantajı bulunmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken noktalardan bir tanesi nanotüp ve polimer matris arasındaki arayüzeyin dikkatli bir şekilde tasarlanmasıdır. Aksi halde nanotüp ile onu çevreleyen polimer zincirleri arasında zayıf yük transferleri meydana gelerek arayüzey kaymalarına, mekanik ve biyolojik özelliklerin düşüşüne sebebiyet verecektir. Bu yüzden HNT'lerin fonksiyonlandırılması HNT-polimer nanokompozitlerinin özelliklerinin iyileştirilmesi açısından oldukça önemlidir.

Polimer nanokompozitlerin üretiminde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi de fotopolimerizasyon metodudur. Fotopolimerizasyon termal polimerizasyona göre daha hızlı üretim sağlayan, kolay uygulanan, zaman kontrollü ve çevre dostu bir polimerizasyon çeşididir. Bunun yanı sıra fotopolimerizasyon metodu polimer moleküllerinin kil boşlukları arasında büyümesine izin vermekte ve organik ve inorganik yapıların kovalent bağ ile bağlanmalarını sağlamaktadır. Kil katmaları arasına fotobaşlatıcı ya da monomerik yapılar eklendikten sonra monomerler birbirine bağlanarak genişlemekte ve katmanlar birbirinden ayrılarak homojen bir kil-polimer nanokompozitinin oluşmasını sağlamaktadır (Dizman vd., 2011). Bu özellikleri sayesinde in-situ (yerinde) nanokompozit üretimi gerçekleşmekte ve iç-içe geçmiş çapraz bağlı yapıya ulaşılması sağlanmaktadır.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Nanomalzemeler

Nano boyutta partikül üretimi için kullanılan yöntemler, malzemelerden istenilen özelliklere göre farklılık göstermektedir. Üretim ve çalışma parametreleri elde edilecek nano partikülün boyutunu, morfolojisini, kristal yapısını, kimyasal kompozisyonunu büyük ölçüde etkilemektedir. Bu açıdan malzemeye ait spesifik özelliklerinin geliştirilmesi kullanılan prosesin kontrolü ile doğrudan ilişkilidir. Nano boyutta partikül üretimi için iki temel yaklaşım söz konusudur. Bunlar; yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya yaklaşımlarıdır. Nano partikül üretmek için öngörülen bu yaklaşımlar Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmektedir.

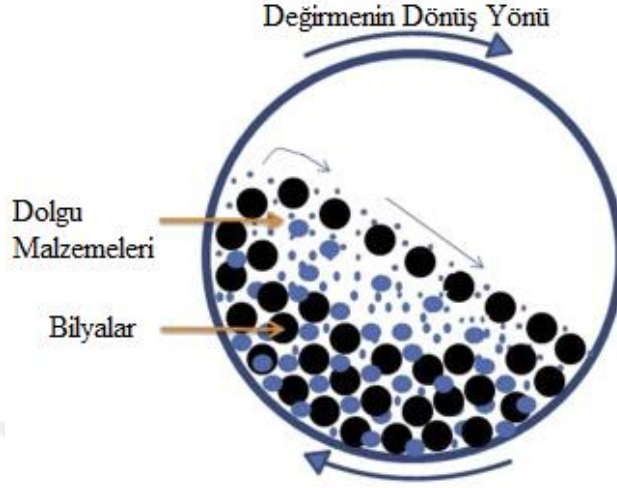


Şekil 2.1 : Nanopartikül üretim yöntemleri: yukarıdan aşağıya ve aşağıdan yukarıya

2.1.1 Yukarıdan aşağıya yaklaşımı

Yukarıdan aşağıya yaklaşımının temel prensibi, çoğul ve büyük malzemeye mekanik bir etki uygulayarak malzemeyi nano boyuta indirgemektir. Uygulanan nano partikül üretim yöntemleri yüksek enerji ile bilyalı (mekanik) öğütme, elektrobiriktirme ve litografi yöntemleridir (Şekil 2.2). En yaygın kullanılan yöntem mekanik öğütme yöntemidir. Zirkonyumdioksit ya da sert seramikten yapılmış bilyalı değirmende mikro düzeydeki malzemeler çelik ya da tungsten karbürden yapılmış bilyalar ile nano

düzeeye indirgenirler. Ögütme işleminde yüzey aktifleştirciler ile stabil bir yüzey alanı oluşturulmakta ve malzemelerin mekanik olarak öğütülmesine kimyasal veya fizikokimyasal etkileşimler de eşlik etmektedir (Sepeur, 2008).



Şekil 2.2 : Bilyalı değirmen öğütme yöntemi

Bu yöntem ile üretilen nano partiküller geniş bir boyut aralığına sahiptir. Bu yüzden partikül boyutunu kontrol etmek bu yöntemlerde çok kolay gerçekleşmemektedir.

2.1.2 Aşağıdan yukarıya yaklaşımı

Aşağıdan yukarıya yaklaşımı, fizikokimyasal ilkelere dayanarak malzemelerin moleküler ve atomik olarak örgütlenmesini hedefleyerek nano düzeyde partikül elde edilmesini sağlar. Bu yaklaşım ile daha kompleks yapıya sahip nano partiküller üretilmektedir. Aşağıdan yukarıya yaklaşımında fiziko kimyasal prosese dayalı üretim şekli sıvı ve gaz fazından nano partikül elde etme şeklinde ikiye ayrılmaktadır. Sıvı fazdan nano partikül elde etmek için kullanılan başlıca yöntemler sol-jel ve çöktürme yöntemleri iken; gaz fazından nano partikül elde etmek için kullanılan yöntemler kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi ve piroliz ve hidroliz gibi aerosol temelli prosesler olarak ifade edilmektedir (Habiba, Makarov, Weiner, & Morell, 2014).

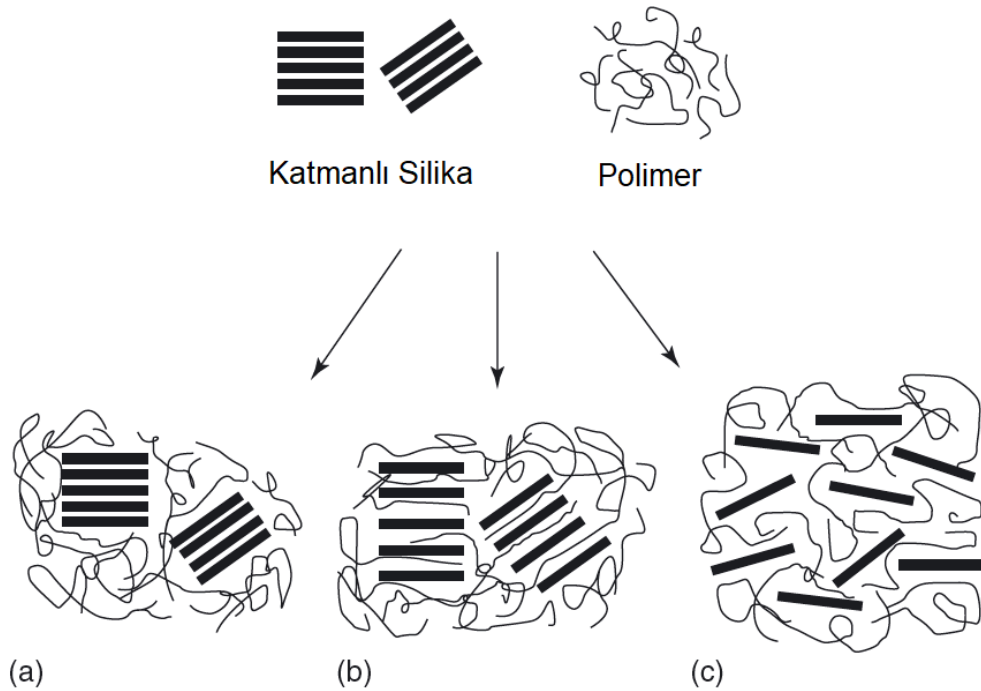
1. Sol – jel yöntemi
2. Kimyasal çöktürme yöntemi
3. Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi
4. İnert gaz (Asal Gaz) yoğunlaştırma yöntemi
5. Aerosol yöntemi

6. Ultrasonik sprej piroliz yöntemi (USP)

2.2 Polimer Nanokompozitler

Nanokompozitler, saf polimerlerle karşılaştırıldığında önemli derecede geliştirilmiş mekanik, termal, optik ve fizikokimyasal özellikler sergilemektedirler. Benzer şekilde, nanokompozitlerde, geleneksel kompozit sistemlerine kıyasla, elde edilen ısıl kararlılık, yanmazlık, fiziksel, mekanik ve bariyer özellik gelişimleri çok daha iyi boyutlardadır (Yılmazbayhan, 2006). İlk olarak Toyota araştırma geliştirme grubunun, poliamid-6 ve montmorillonit kullanarak oluşturduğu polimer nanokompozit malzemenin mekanik ve bariyer özelliklerinde çok önemli gelişmeler sağlanmıştır (Kojima vd., 1993).

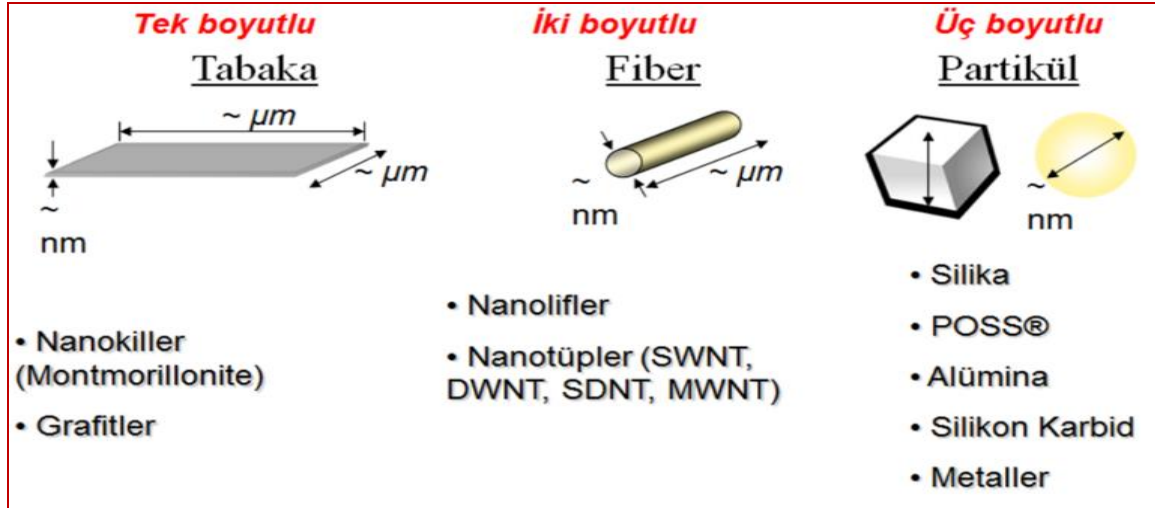
Polimer nanokompozitler, takviyelendirici boyutlarından en az bir tanesi nanometre ölçeğinde olan polimerin özelliklerini makro boyutlu kompozitten çok daha yüksek oranda iyileştiren bir kompozit çeşididir. Genel anlamda polimer nanokompozitler, nanodolgu ve polimer (matris) olmak üzere 2 kısımdan oluşur ve bu fazlar inorganik-inorganik (mikro) ve inorganik-organik (kısmen ya da tamamen dağılmış), kombinasyonlar şeklinde olabilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Kompozitlerin morfolojik yapıları a) mikro boyutta tanecikler b) nano boyutta tanecikler (kısmen) c) nano boyutta tanecikler (tamamen)

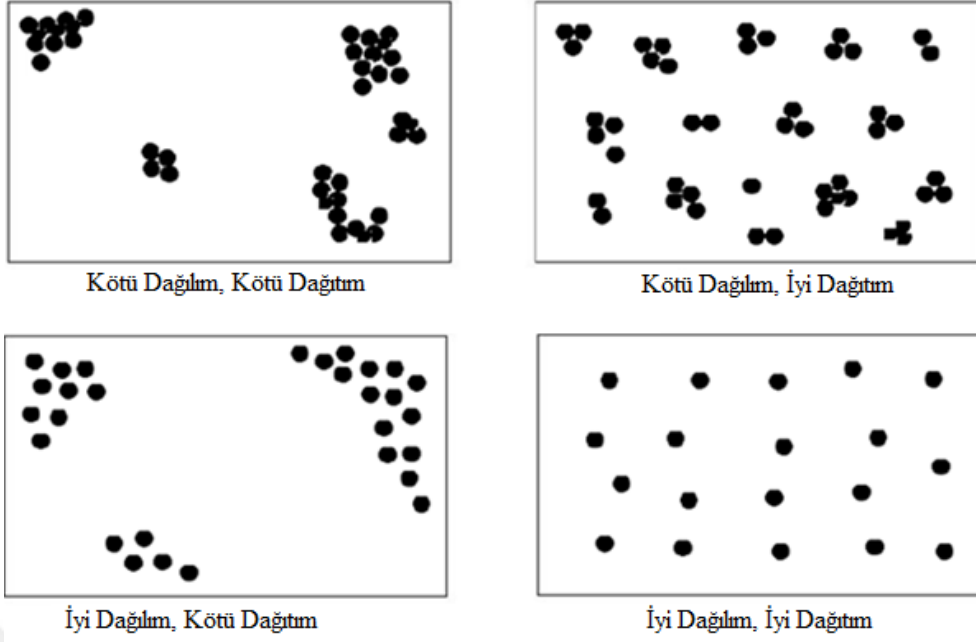
2.3 Nanodolgular

Nanodolgular boyutları 1-100 nm aralığında olan nano ölçekli takviyelendiricilerdir. Nanokiller (bir boyutu nano ölçeğinde), nanolifler (iki boyutu nano ölçeğinde), nanotüpler (iki boyutu nano ölçeğinde) ve nanopartiküller (üç boyutu nano ölçeğinde) endüstride yaygın olarak kullanılan nanoboyutlu takviye malzemelerdir (Şekil 2.4) (Moniruzzaman & Winey, 2006; Sinha Ray & Okamoto, 2003)



Şekil 2.4 : Nanoboyutlu takviye malzemeleri

Nanodolgular, nanokompozit sistemlerde çok düşük miktarlarda kullanılırlar. Çok düşük miktarlarda kullanılmasına rağmen matrisin özelliklerini yüksek oranda iyileştirebilme özelliğine sahiptirler ancak bunun için iyi bir ayrılma (dispersiyon) ve dağılma (distribüsyon) göstermeleri gerekmektedir (Arslan & Tasdelen, 2016) (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : Nanodolguların matris içinde ayrılma ve dağılıma şeması

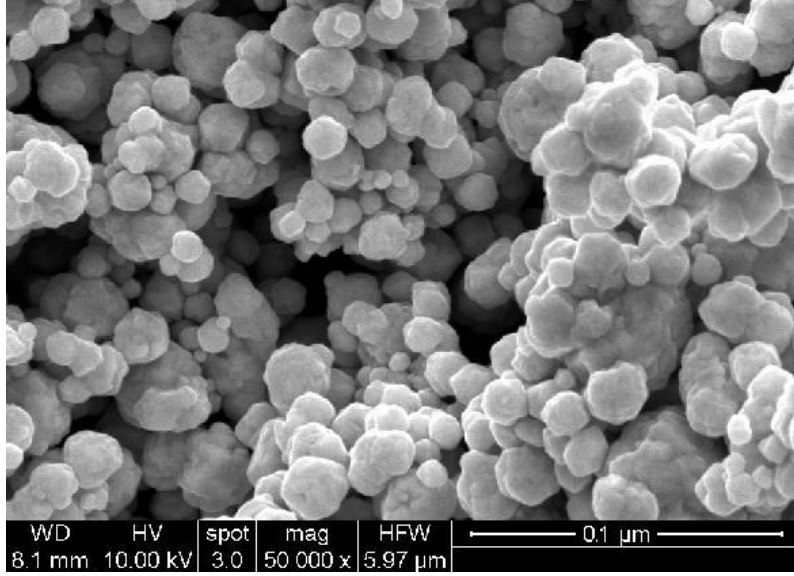
2.3.1 Nanokiller

Nanokil, bir boyutunun çapları nano ölçeğinde olan taneciklere verilen genel addır. Dolgu maddesi malzemeler nano boyutlara indikçe atomlar arası ve moleküller arası fiziksel ve kimyasal bağlar değişir. Böylelikle nanoboyutlu yapılar malzemenin bütününe mikro boyuta göre daha üstün yapısal, termal, elektromanyetik, optik ve mekanik özellikler kazandırır. (Maeda, 1992)

Nanotanecikler boyutları sayesinde daha kolay emildiklerinden daha üstün difüzyon ve hapsolme özelliklerine sahiptir (Şekil 2.6).

Ayrıca nanotaneciklerin yüzey alanları arttığı için çözünürlükleri ve reaktiflikleri artarken erime sıcaklıkları düşmektedir (Matsui, 2005).

Nanotanecikler polimer matriste zincir aralarına hapsolarak malzemenin daha düzenli (kristalin) bir morfolojiye sahip olmasını sağlar ve zincir arası mesafeleri de artırarak darbe absorpsiyonunu artırır (Niihara, 1991).

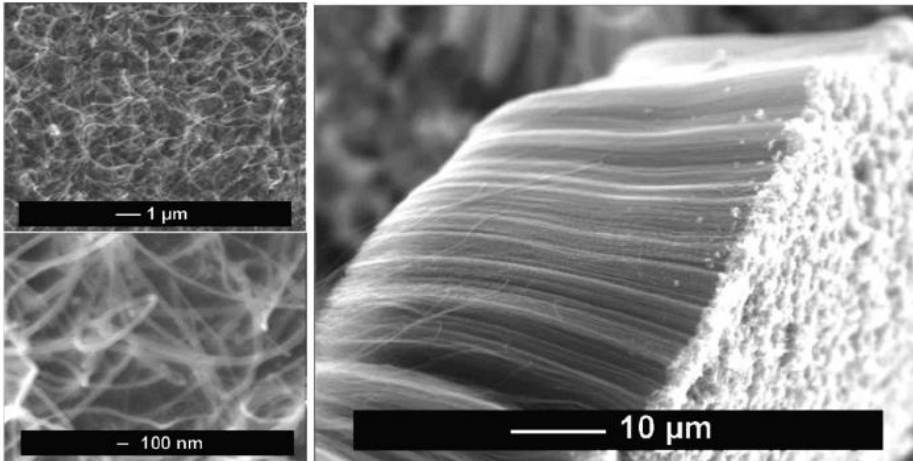


Şekil 2.6 : Gümüş nanotaneçiklerinin SEM görüntüsü (A.D. Erem, 2013)

2.3.2 Nanolifler ve nanotüpler

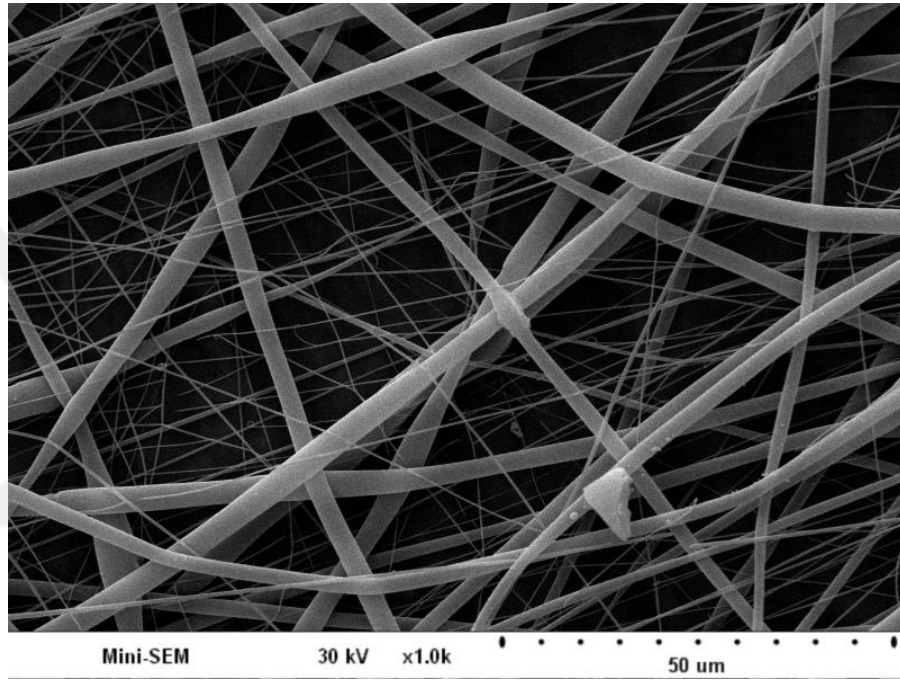
Nanotüp iki boyutunun çapları nano ölçeğinde olan çok ince tüp formundaki yapılara verilen genel isimdir (Şekil 2.7). En popüler olanı çapları 1-100 nm uzunlukları mm mertebesinde olan karbon nanotüplerdir. Karbon nanotüpler iyi mekanik özelliklere ve ısı iletkenliğe sahiptirler. Bu yüzden karbon nanotüpler mukavemet gerektiren uygulamalarda ve yüksek elektrik iletkenliklerinden dolayı iletken malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır (Erem & Özcan, 2013).

Alümina silikatlar da bilinen bir diğer nanotüplerdir. Halosit nanotüp (HNT) de alümina silikat kil grubuna dâhildir. HNT'ler biyo-uyumlu olmaları sebebiyle, ilaç taşıyıcı sistemlerde, implantlarda ve koruyucu kaplamalarda kullanılmaktadır (Vergaro vd., 2010).



Şekil 2.7 : Nanotüplerin SEM Görüntüsü

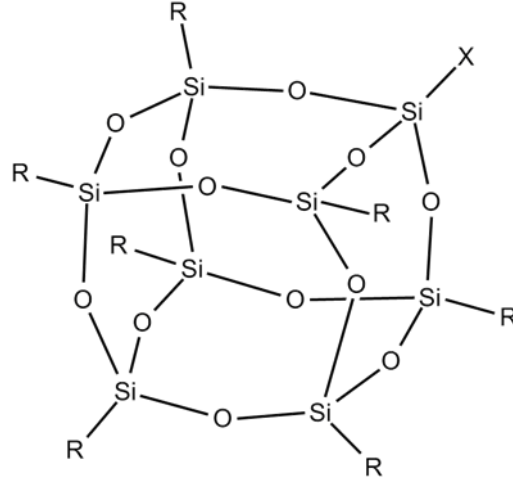
Nanolifler de nanotüpler gibi iki boyutunun çapları nano ölçeğinde olan nanodolgulardır. Çapları 0,5 mikrondan az olan lifler nanolif olarak tanımlanır. Boyları çok uzun olmayan nano liflerin molekül oryantasyonları ve mekanik özellikleri oldukça iyidir (Şekil 2.8) Ayrıca küçük olan çaplarından dolayı yüzey/hacim ve yüzey/kütle oranları yüksektir. Nanoliflerin üretiminde elektro çekim (electrospinning), fibrilasyon, eriyik üfleme (melt blowing) ve bikomponent lif üretim teknikleri kullanılmaktadır. Bu tekniklerin içinde en güvenilir olan yöntem elektro çekim yöntemidir (Demir & Oruç, 2004).



Şekil 2.8 : Nanoliflerin SEM Görüntüsü

2.3.3 Nanopartiküller

Nanopartiküller üç boyutunun çapları nano ölçeğinde olan nanodolgulara verilen genel isimdir. En bilinen nanopartiküller arasında POSS (Polihedral Oligomerik Silseskuokzan), silika nanopartiküller, alümina nanopartiküller yer alır. Doğada kendiliğinden bulunan ve son yıllarda revaçta olan POSS nanopartikülü şekil 9'da gösterildiği gibi üç boyutlu kafes yapıya sahiptir. Şekil 2.9'da gösterilen R grupları birbirinden farklı fonksiyonel grupları temsil etmektedir. Farklı fonksiyonel gruplara sahip olması POSS nanopartikülünü fonksiyonlandırma için avantajlı kılmaktadır. Bu sayede birçok monomerle veya polimerle uyum sağlar ve zincirler arası etkileşimi artırarak malzemenin mekanik, termal ve boyutsal kararlılık özelliklerini önemli oranda artırır (Sencevik & Tasdelen, 2014).



Şekil 2.9 : POSS Nanopartikülünün Kimyasal Yapısı

2.4 Polimer Nanokompozitlerin Hazırlanması

Nanokompozitler, dolgu ve matris olarak adlandırılan iki temel bileşenden oluşmaktadır. Söz konusu dolgu maddeleri genelde nano boyutlu tanecik, lif ya da tüp formlarındaki bileşenleridir. Matrisler ise dolguların yerleştiği tutunduğu yapılardır. Polimer nanokompozitlerin üretiminde aşağıda sıralanan yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır (Chen, 2004).

- Eriyikten harmanlama
- Çözücü metodu
- Yerinde (in-situ) polimerizasyon

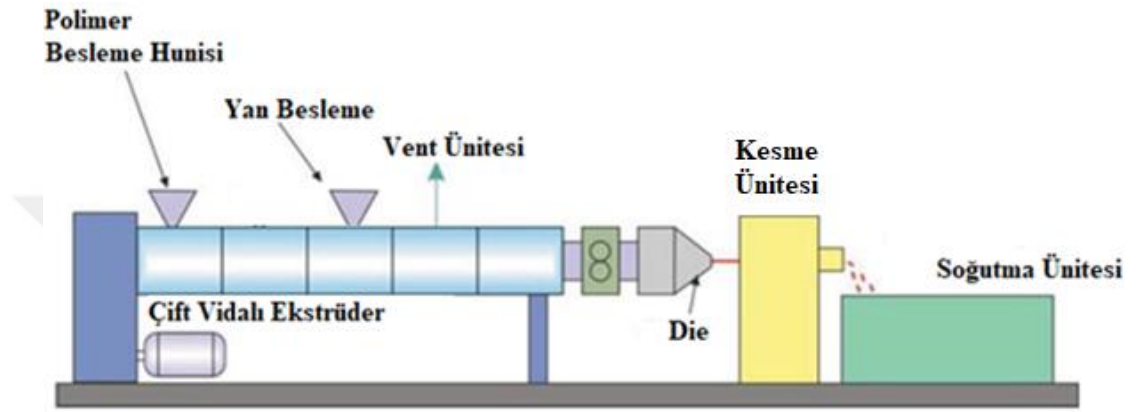
2.4.1 Eriyikten harmanlama metodu

Eriyik karıştırma metodu işlemi genellikle çift vidalı ekstrüder kullanılarak yapılmaktadır. Polimer granüller ekstrüderde eritilerek, nano malzemeler (nanotanecikler, nanotüpler, nanolifler) ile karıştırılmakta ve nanokompozitler üretilmektedir. Polimer nanokompozitleri şerit, lif veya film formunda üretilebilmektedirler.

Nanokompozitlerde en önemli unsur homojen dağılımdır. Nanokompozitlerde ancak homojen dağılım ve dispersiyon (topaklanmama) sağlanabildiğinde arzu edilen performans ve özelliklere erişilebilir. Bu yüzden kurgulanan ekstrüzyon sistemi çift vidalı ve counter-rotate (zıt yönlü) olarak konfigure edilmektedir (Şekil 2.10). Eriyikten harmanlama metodunda önemli husulardan bir tanesi de yan beslemedir.

Bu sayede katı haldeki nanodolgu eriyik polimer matrisin içinde homojen bir şekilde dağılmaktadır. Bunun yanı sıra erime sıcaklığı yüksek nanodolgu ekstrüzyon prosesinin son kısımlarına doğru eklenerek vida aşınması da engellenmiş olur (Ávila-Orta vd., 2018).

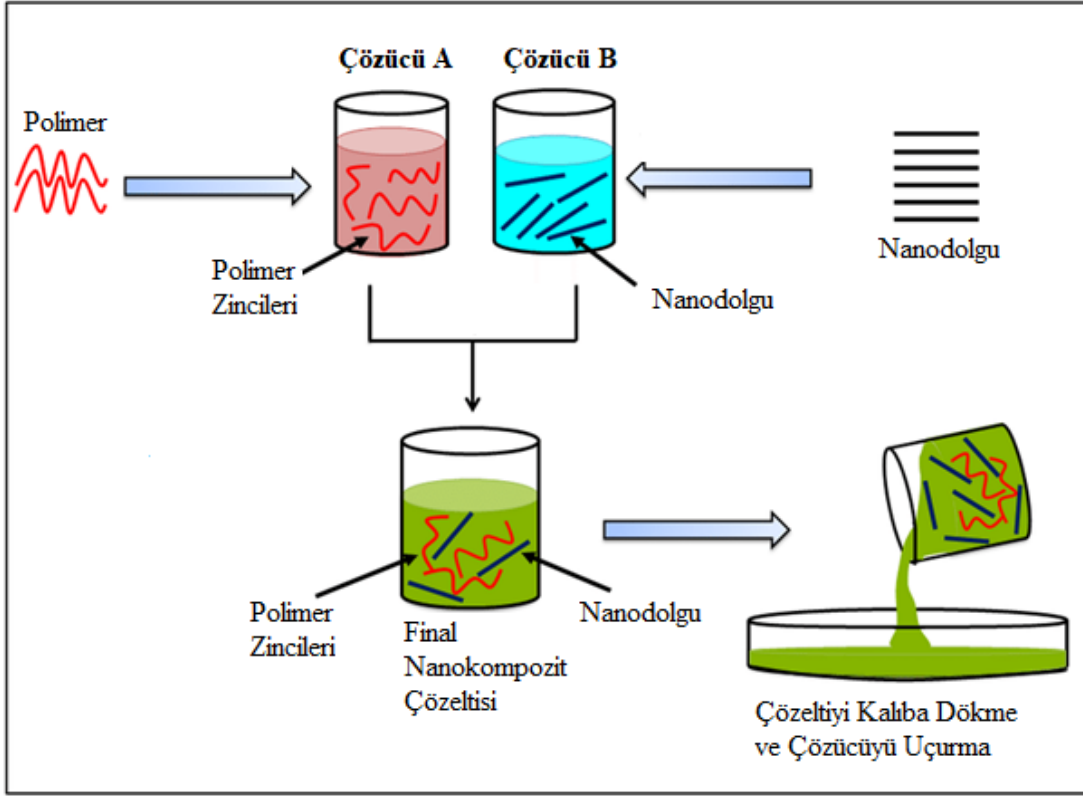
Proses süresi ve işleme sıcaklığı nanokompozit bileşenleri (polimer matris ve nanoboyutlu tanecik, lif) dikkate alınarak optimum shear stress yaratılacak şekilde ayarlanmalıdır (Savaş & Doğan, 2018).



Şekil 2.10 : Ekstrüzyon ile eriyikten harmanlama yöntemi

2.4.2 Çözücü metodu

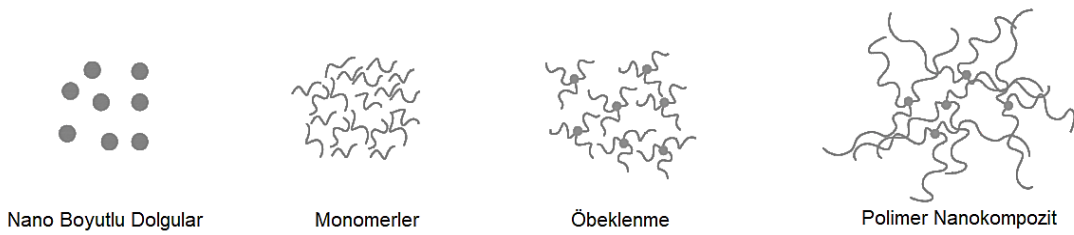
Polimerlerin tiplerine göre seçilen ve birbirine karışabilen çözücüler ile polimer A çözeltisi diğer taraftan dolgu maddeleri (lif veya tanecik boyutundaki) ile çözücü B çözeltisi ayrı ayrı hazırlanarak birleştirilir (Şekil 2.11). Çözücü metodu yönteminde en önemli husus polimerin çözülmesi, nanodolgu arasında etkileşimlerin çözücüler ile kırılması ve nanodolguların polimer matrisine homojen bir şekilde dağıtılmasıdır. Bu problemleri aşmak için farklı karıştırıcı cihazlarından (mekanik ya da ultrasonik karıştırıcı gibi) ve sıcaklıktan yararlanılabilir. Çözücü metodu ile nanokompozit üretiminde genelde kullanılan polimer; poliglikoller (etilen glikol ya da propilen glikol), polivinilpirolidenler, poliakrilamitler, polistiren, poli(e-kaprolakton)lar ve poliamitlerdir (Babu Valapa, Loganathan, Pugazhenth, Thomas, & Varghese, 2017).



Şekil 2.11 : Çözücü metoduyla nanokompozit üretimi

2.4.3 Yerinde (in-situ) polimerizasyon

In-situ polimerizasyon yönteminde monomerler ve başlatıcılar solvent gerektirmeksizin birbirlerinde çözünebilen malzemeler olarak tanımlanır, bu yüzden genelde düşük molekül ağırlığına sahip monomerler kullanılır. Nanokompozit eldesi de aynı şekilde gerçekleşir. Nano boyuttaki (lif veya tanecik) dolgu maddeleri polimerizasyon esnasında ortama eklenir ve nanodolgular monomer çözeltisinde şişmeye başlar, zincirler arasına dağılımı sağlanır (Brody, Bugusu, Han, Sand, & McHugh, 2008). Yerinde polimerizasyon dolgu maddeleri ile birlikte başlatıcı tipine göre UV altında veya ısı verilerek gerçekleştirilmektedir (Jannapu Reddy, 2010). Bizim çalışmamızda termoset nanokompozitler elde etmek için kullandığımız yöntem in-situ (yerinde) polimerizasyonudur (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 : In-situ (Yerinde) Polimerizasyon ile Nanokompozit Eldesi

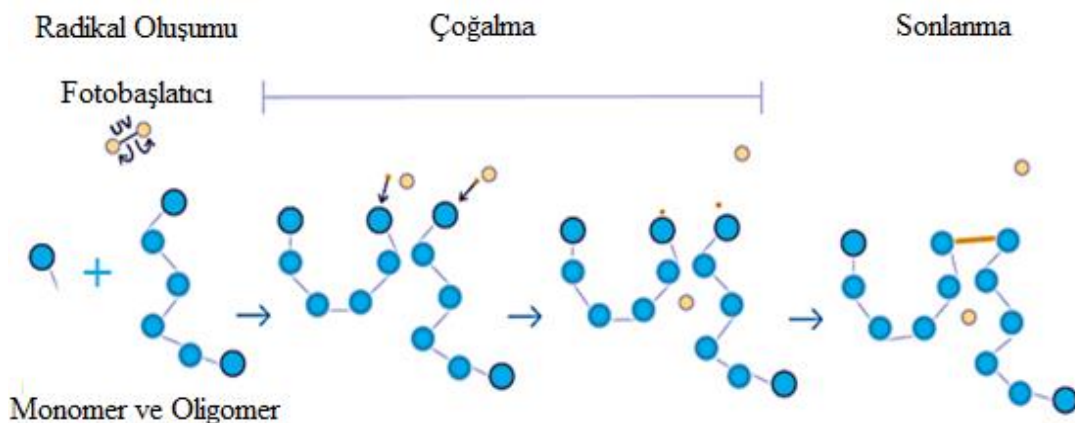
2.5 Fotopolimerizasyon

Fotopolimerizasyon sistemleri elektronların direkt veya başka bir molekülle reaksiyonu sonucu uyarılmasını ve sonrasında monomeri de uyararak polimerizasyonu başlatmasını sağlayan polimerizasyon çeşididir. Aşağıdaki Şekil 2.13'de ışık enerjisine maruz bırakılan fotobaşlatıcının radikal oluşumu şematize edilmiştir.



Şekil 2.13 : Organik fotokimyasal reaksiyonlar

Fotopolimerizasyon için genel bir tanım yapmak gerekirse şöyle söyleyebiliriz; uygun ışık enerjisi varlığında bir fotobaşlatıcının radikal oluşturulması, oluşturulan radikalın monomerdeki çift bağları açarak birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanarak polimer oluşturma sürecidir. Fotopolimerizasyon diğer tip polimerizasyonlara göre oda sıcaklığında yüksek hızlı tepkimelerin gerçekleştirilebilmesi, daha az enerji tüketilmesi ve çözücüsüz formülasyonların hazırlanabilmesi gibi birçok üstün özellik gösterir. Tepkimeye girecek formülasyondaki monomer ve diğer kimyasalları düzenleyerek tepkime sonrasındaki sertlik, renk, çözünürlük, geçirgenlik, yapışkanlık, elektriksel iletkenlik gibi malzemenin performansına etki eden özellikler kolaylıkla ayarlanabilmektedir (Fisher, Dean, Engel, & Mikos, 2001). Bu noktadan hareketle, bu çalışmada da fotopolimerizasyon tekniğinin kullanımı istenilen özelliklere sahip nanokompozit malzemelerin hazırlanmasında son derece etkin bir yöntem olacağından tercih edilmiştir. Ayrıca yukarıda belirtilen üstün özellikleri sayesinde fotopolimerizasyon tekniği yapııştırıcı, kaplama, diş hekimliği ve kontak lens gibi birçok alanda ve uygulamada da kullanılmaktadır.



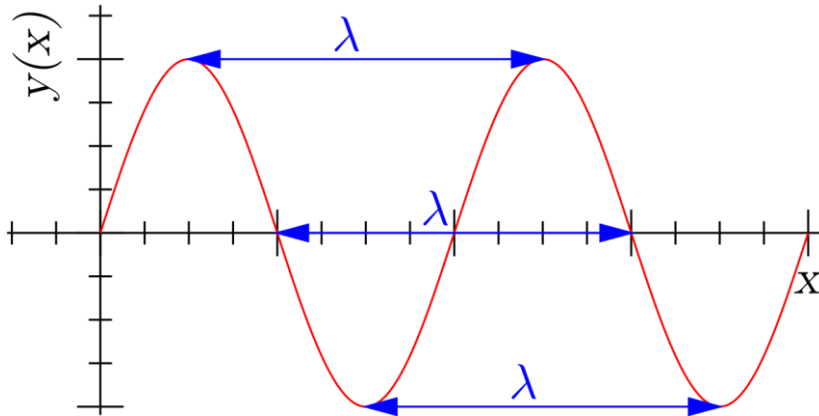
Şekil 2.14 : Fotobaşlatıcı ile radikal oluşumu ve polimerizasyon

Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında ilk reaksiyon adımı Şekil 2.14'te gösterildiği gibi radikalın oluşumudur. Bu fotokimyasal reaksiyon sonucu gerçekleşen radikal oluşumu polimerizasyona göre yüzlerce kat hızlı gerçekleşmektedir. Bu sebepten dolayı fotopolimerizasyon diğer polimerizasyon tekniklerine göre endüstride fazlasıyla tercih edilmektedir. Radikal oluşumundan sonra polimerizasyon klasik polimerizasyon basamakları olan başlama, çoğalma ve sonlanma sıralamasıyla ilerleyerek polimerleşme tamamlanmış olur (Yagci, Jockusch, & Turro, 2010). Yukarıda yapılan tanımdan da anlaşılacağı üzere fotopolimerizasyon sürecine etki eden üç önemli faktör vardır. Bunlar;

- Işık Dalga Boyları (UV ya da görünür bölge)
- Polimerizasyon Çeşitleri (Serbest radikal ya da katyonik fotopolimerizasyon)
- Fotobaşlatıcı Tipleri (1. ya da 2. Tip fotobaşlatıcılar)

2.5.1 Işık dalga boyları

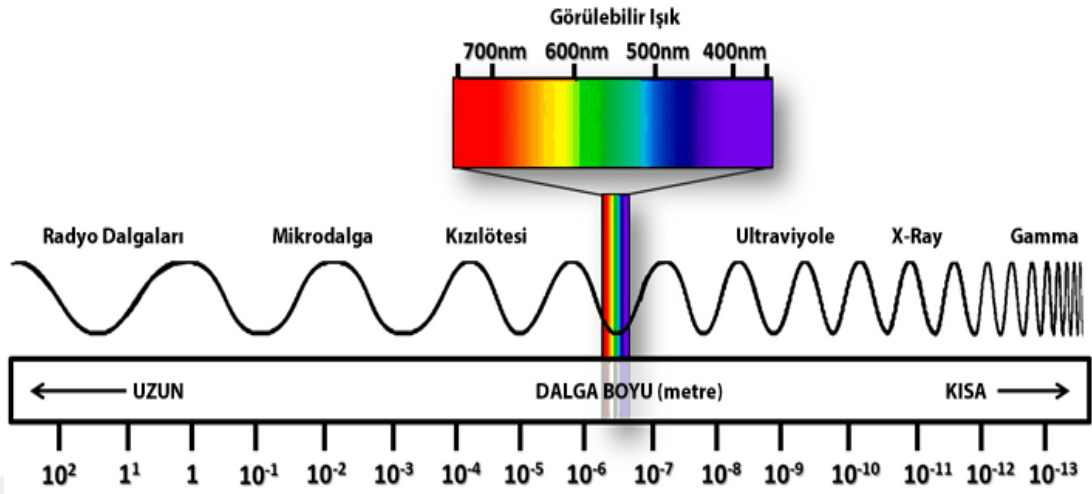
Işık, uzayda sabit bir hız ile yayılan bir tür dalgadır. Dalgaların dalga boyu ve frekans olmak üzere iki önemli özelliği bulunmaktadır. Bir ışık kaynağından yayılan ışığın art arda iki dalgasının tepe noktaları arasındaki mesafeye dalga boyu (λ) denir (Şekil 2.15). Dalga boyu arttıkça frekans düşmektedir ("Işık Tayfi Nedir?", 2015).



Şekil 2.15 : Işık dalga boyu

Işınların frekanslarına ya da dalga boylarına göre sıralanmasıyla bir elektromanyetik spektrum oluşturulmuştur buna da ışık tayfi denir (Şekil 2.16). Fotopolimerizasyonda kullanılan dalga boyu aralığı 200-700 nm aralığındadır. Başka bir ifadeyle ultraviyole ve görünür bölge aralığının fotopolimerizasyon için çalışma aralığı olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü bu dalga boyu aralığındaki ışımaya yapısında pi (π) bağı

bulandıran alkenler, karbonil grupları ve diğer kromoforları uyarılmak için daha uygundur (Nomoto, 1997).



Şekil 2.16 : Elektromanyetik spektrum (ışık tayfı)

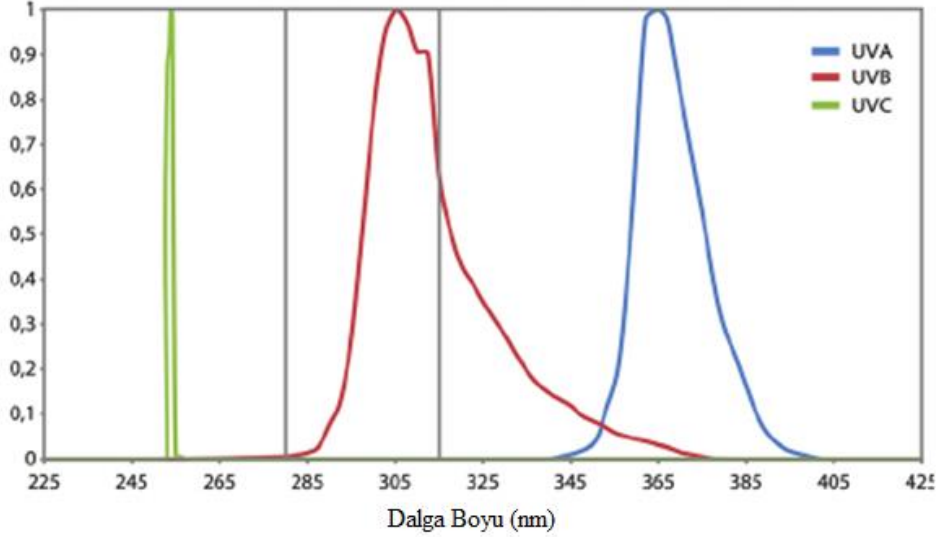
Ultraviyole ve görünür bölge dalga boyları yaygın olarak kullanılan I. ve II. Tip fotobaşlatıcıların uyarılması için en uygun dalga boylarıdır. Bu yüzden, UV ve görünür bölge ışık dalga boylarını detaylı incelemekte fayda var. İlerleyen kısımlarda deneylerimize başlarken yapacağımız lamba seçimlerini bu bilgilerden faydalanarak yapacağız.

UV A: 100 ile 400 nanometre arasında bulunan UV ışığında en yüksek dalga boyuna, en düşük enerjiye sahip ışımaya UV A ışımasıdır. Dalga boyu görünür bölgeye en yakın olan ışımaya olan UV A'nın dalga boyu aralığı 340-400 nm aralığındadır.

UV B: Ultraviyole ışımalarında en geniş dalga boyu bandına sahip olan UV B'nin dalga boyu 280-360 nm aralığındadır. Çoğunlukla I.Tip fotobaşlatıcılar UV B ışımaya maruz kaldıklarında uyarılma göstererek fotopolimerizasyonu başlatırlar.

UV C: Ultraviyole ışımalarında en dar dalga boyu bandına (240-250 nm) ve en düşük dalga boyuna sahip olan UV C aynı zamanda en güçlü enerjiye sahip olan ışımadır. Vücutla ve gözle teması halinde kalıcı hasarlar verebilir. Fotopolimerizasyon reaksiyonlarında monomerler arasındaki kimyasal bağları da etkileyebileceğinden çok tercih edilen bir UV ışıması değildir (Mallet & Rochette, 2013),(Young, 2006).

Şekil 2.17'de ultraviyole ışımaların dalga boyları belirtilmiş ve dalga boylarına göre ışık emilim değerleri gösterilmiştir.



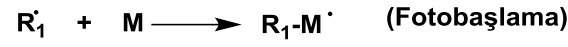
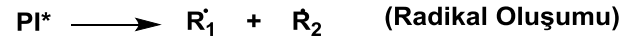
Şekil 2.17 : Ultraviyole ışımaya türlerinin ışık emisyonu spektrumu

2.5.2 Serbest radikal fotopolimerizasyonu (SRFP)

Fotopolimerizasyonda, monomerlerin polimerlere dönüşümü uygun ışık-dalga boyu altında uyarılan fotobaşlatıcının serbest radikal veya iyon salınımı sonucu zincir ekleme metodu ile gerçekleşir. Yani foto ile uyarılma reaksiyonlarında iki adet polimerizasyon çeşidi vardır: Katyonik polimerizasyon ve serbest radikalik polimerizasyon. Fotopolimerizasyon için en yaygın kullanılan serbest radikal polimerizasyondur (Anseth, Newman, & Bowman, 1995).

Serbest radikal fotopolimerizasyonu üç ana basamaktan oluşur; (i) başlama (fotobaşlama), (ii) çoğalma (ilerleme ve zincir transferi) ve (iii) sonlanma (orantısız veya birleşerek). Bu polimerizasyonda (SRFP) ışıkla üretilen radikal başlatıcıların monomerler ile etkileşimi sonucu gerçekleşmektedir. Kullanılan monomerlerin üzerindeki doymamış gruplar tipik zincir reaksiyonu verirler. Büyüyen polimer zincirleri orantısız veya birleşerek sonlanma mekanizmalarıyla aktifliğini yitirerek ve polimerizasyon işlemi tamamlanır (Baldacchini, 2016).

Fotobaşlama: Ortama uygulanan uygun dalga boyundaki ışığı yapısında bulunan kromofor grup sayesinde ışığı absorbe eder ve uyarılarak Şekil 2.18'de gösterildiği gibi parçalanır ve radikal oluştururlar. Fotobaşlatıcılar homolitik parçalanma ya da bağ parçalanması gerçekleştirirler. Radikaller ile monomerlerin tepkimeye girmesiyle aktif radikalik merkezler oluşur.



Şekil 2.18 : Fotouyarılma ile Başlama Mekanizması

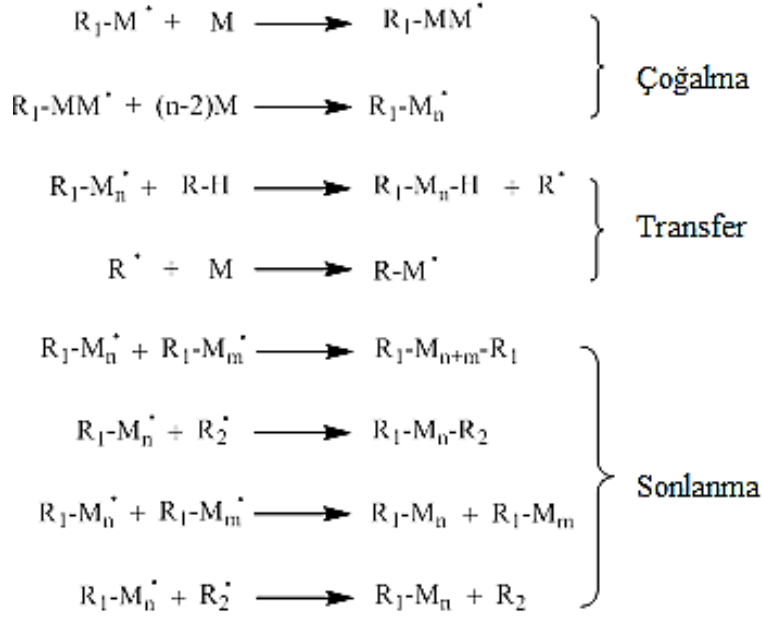
Çoğalma: Radikalik merkez uçlar etkin ve hızlı bir şekilde radikalik zincire katılarak polimer ana zincirinin oluştururlar. Bu sürekli tekrarlanır ve böylelikle yeni zincir reaksiyonları birbirini takip ederek büyür ve çoğalırlar.

Sonlanma: Çoğalarak büyüyen ve aktif olarak ilerleyen polimer zinciri, polimerizasyon ortamındaki herhangi bir sonlandırıcı molekül ile etkileşerek aktifliklerini kaybeder ve aktifliklerini yitirerek ölü polimer zincirleri haline gelirler.

Sonlanma reaksiyonları iki farklı türde gerçekleşir:

- Birleşme ile sonlanma; iki tane aktif radikalik uçlu polimer zincirinin birleşmesi sonucu olan sonlanmadır, baş-baş düzeninde yapılar meydana gelir.
- Orantısız sonlanma; aktif radikalik uçlu polimer zincirinin, ortamda bulunan bir diğer radikalın karbon atomuna bağlı karbon atomundan bir hidrojen transfer etmesiyle ayrı ayrı iki radikalik merkezde de sonlanma meydana gelir (Şekil 2.19).

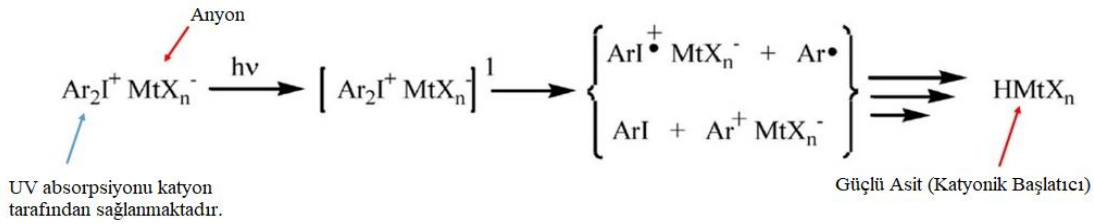
Sonuç olarak her iki sonlanma türü sonucunda ölü polimerler meydana gelir. Yani polimerler monomer dönüşümünü tamamlamış ve aktifliklerini yitirerek sonlanmış olurlar.



Şekil 2.19 : Polimerizasyon mekanizması ve sonlanma türleri

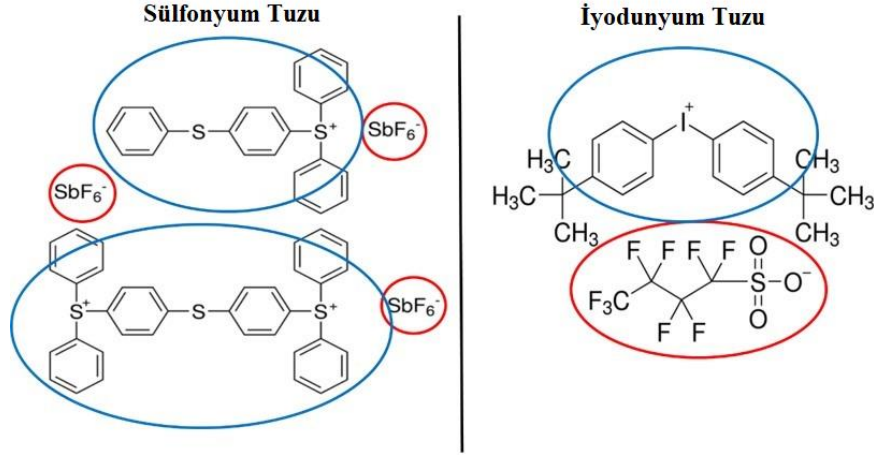
2.5.3 Katyonik fotopolimerizasyon

Katyonik fotopolimerizasyonda SRFP'den farklı olarak fotobaşlatıcılar, ışığa maruz bırakıldıklarında katyonik aktif uç oluşturmaktadırlar. Zincir büyüme reaksiyonları oluşturulan bu aktif uç üzerinden ilerlemektedir. Polimerizasyon mekanizması ve sonlanma türleri SRFP mekanizması ile aynıdır. Katyonik fotopolimerizasyon mekanizmasında en önemli basamak fotobaşlama basamağıdır.



Şekil 2.20 : Katyonik fotobaşlatıcı oluşum mekanizması

Katyonik fotopolimerizasyon çalışmaları ilk defa 1978 yılında Crivello ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarla başlamıştır. Crivello ve arkadaşları Onyum tuzlarını UV ışığına maruz bırakarak Onyum tuzlarını parçalayıp güçlü asitler elde etmişlerdir (Şekil 2.20). Elde edilen bu güçlü asitleri de katyonik fotobaşlatıcı olarak kullanarak polimerizasyonu ilerletmişlerdir (Crivello & Lam, 1978). Katyonik fotobaşlatıcı olan onyum tuzları (sülfonyum veya iyodonyum) aynı zamanda günümüzde en yaygın kullanılan fotobaşlatıcı türlerindedir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21 : Katyonik fotobaşlatıcı tipleri - onyum tuzları

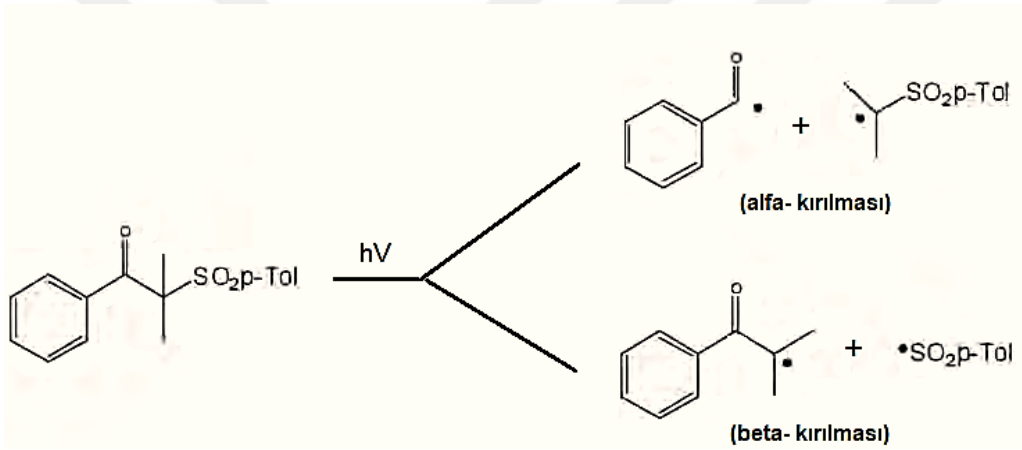
Katyonik fotopolimerizasyonun zincir büyüme reaksiyonları SRFP ile aynıdır. Ancak başlama aşamasından sonra fotopolimerizasyonun ışık altında ilerlemesine gerek yoktur. Bu yüzden katyonik fotopolimerizasyona karanlık tepkime (dark-reaction) denir. Katyonik fotopolimerizasyonun, SRFP'ye göre polimerizasyon hızı daha yüksektir. Bu yüzden düşük çekme oranı ve iyi adezyon kuvvet özellikleri gibi avantajlar sağlayabilmektedir (Sangermano, 2012).

2.5.4 Fotobaşlatıcı tipleri

Fotobaşlatıcılar fotopolimerizasyon için çok önemli bileşenlerdir. Fotobaşlatıcılar yapısında bulundurdukları kromofor grup sayesinde ışığı absorplayıp serbest radikallerin oluşmasını sağlayan bileşiklerdir. Serbest radikal oluşturma mekanizmalarına göre I.Tip ve II.Tip olarak sınıflandırılmıştır. I. Tip fotobaşlatıcılar, ışığa maruz kaldıklarında aldıkları enerjiyle uyarılırlar ve homolitik bağ bölünmesiyle parçalanarak serbest radikal oluştururlar. Burada önemli bir nokta da homolitik bağ bölünmesinin gerçekleşebilmesi için gerekli olan enerjinin bağ kırılma enerjisinden fazla olması durumudur. Eğer maruz bırakılan ışığın enerjisi fotobaşlatıcının bağ kırılma enerjisinden düşük ise kırılma gerçekleşmez ve radikal oluşumu gözlenemez. II. Tip fotobaşlatıcılar ışık altında direkt parçalanamaz bunun için yardımcı bir başlatıcıya ihtiyaç duyarlar. Yardımcı fotobaşlatıcılar ile arasında Hidrojen (H) transferi yaparak serbest radikal oluştururlar (Klán & Wirz, 2009; Monroe & Weed, 1993; Schnabel, 2007).

2.5.4.1 I.Tip fotobaşlatıcılar

I.Tip fotobaşlatıcılar ışığı absorplayarak uyarılmış duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile direkt serbest radikalleri oluşturmaktadır. Yapısında bulundurduğu aromatik karbonil bileşikler sayesinde ışığı absorplar ve karbonil grubu kromofor grubu olarak işlev görür. Karbonil grubuna komşu olan bağda kırılma gerçekleşiyorsa α - bölünmesi olur. Yani alfa pozisyonundaki bir bağ kırılıyor demektir. Karbonil grubuna komşu olmayan bir bağda kırılma gerçekleşiyorsa, yani beta pozisyonunda, o zaman β - bölünmesi olur (Şekil 22). Böyle bir bölünmenin gerçekleşebilmesi için absorplanan ışık enerjisinin bağ kırılma enerjisinden büyük olması gerekir. I.Tip fotobaşlatıcılarda buna uygun substitüentler içeren aromatik karbonil bileşikler dizayn edilmiştir.



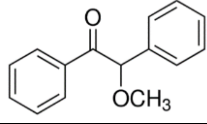
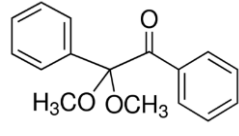
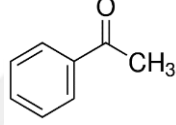
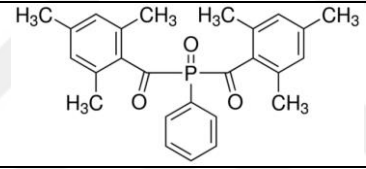
Şekil 2.22 : Ketosulfon I. Tip fotobaşlatıcısının kırılma mekanizması

Fotokimyasal reaksiyonlarda α - bölünmesi geçirerek karbonil grubunun kırılıp keton radikali ve alkil veya aril radikali oluşturması en önemli kırılma olarak görülür ve buna “I.Tip Norrish Reaksiyonu” denir. Aynı zamanda, I.Tip Norrish Reaksiyonları’nda homolitik bir bağ bölünmesi için alifatik karbonlara ihtiyaç olduğunu belirtmek gerekir (Keskin & Arsu, 2006; Purbrick, 1996).

α -Bölünme reaksiyonu ile oluşan radikallerin reaktiviteleri karbon atomuna bağlı yan gruplara göre değişiklik gösterebilmektedir. Tersiyer karbon atomu üzerindeki radikaller sekonder ve primer karbon atomlu radikallere göre daha yüksek reaktivite göstermektedir. Bu radikaller ile başlatılan polimerizasyon tepkimeleri daha hızlı gerçekleşmektedir. I.Tip fotobaşlatıcılar ile II.Tip fotobaşlatıcılar kıyaslandığında I. Tip fotobaşlatıcılar daha kısa triplet (uyarılma) ömrüne sahip olduğundan reaksiyon ortamında oksijen varlığı fotopolimerizasyon sürecini etkilemez. Ortam koşulları

bakımından bakıldığında I.tip fotobaşlatıcılar üstün avantajlara sahiptir (Davidson, 1999).

Çizelge 2.1 : Endüstride yaygın kullanılan I.Tip fotobaşlatıcılar

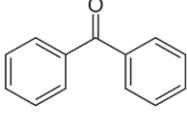
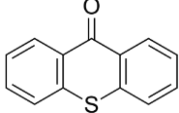
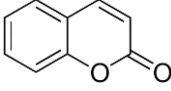
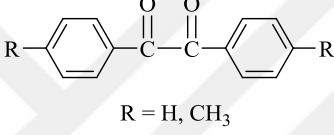
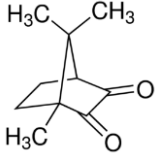
I. Tip Fotobaşlatıcılar	Kimyasal Yapı	UV Bölgesi
Benzoin metil eter		UV-A
2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenon		UV-A
Asetofenon - (Metil Fenil Keton)		UV-B
Fenil bis(2,4,6-trimetilbenzoil) fosfin oksit		UV-A/ Görünür Bölge

2.5.4.2 II. Tip fotobaşlatıcılar

II. tip fotobaşlatıcılar, ışık tarafından uyarıldıklarında α kırılması için gerekli olan enerjiye sahip olmadıkları için, direkt parçalanamazlar. Bu yüzden II.tip başlatıcılar ancak bir hidrojen verici bir diğer molekül (yardımcı başlatıcı) ile etkileşime girerek bu moleküllerden hidrojen kopartarak radikal üretimini gerçekleştirir (Ledwith & Purbrick, 1973). Bunun yanı sıra, II.Tip fotobaşlatıcılarda alifatik karbon bulunmamaktadır. Zayıf C-C bağı bulunmadığı için homolitik bağ bölünmesinin gerçekleşmesi de beklenemez.

Yukarıda da belirtildiği gibi radikaliklerin oluşturulması için bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç vardır. II.Tip fotobaşlatıcılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girmesi sonucu, karbonil grubunun alkole indirgendiği ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bileşiklere “sensitizer (uyarıcı)” denir. Ayrıca sensitizer kelimesi sadece uyarılmış durumdan enerjisini diğer moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bileşikler için de kullanılabilir (Mishra & Yagci, 1998).

Çizelge 2.2 : Endüstride yaygın kullanılan fotouyarıcılar

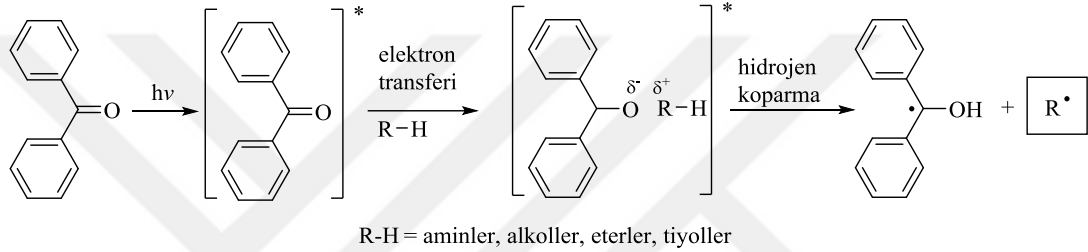
Fotouyarıcılar	Yapı	UV Bölgesi
Benzofenon		UV-A
Tiyoksanton		UV-A/Görünür Bölge
Kumarinler		UV-A
Benziller	 R = H, CH ₃	UV-A
Kamforkinonlar		UV-A/Görünür Bölge

II.Tip fotobaşlatıcılarda, fotonlar UV-A ve görünür bölge dalga boylarında fotouyarıcılar tarafından absorplanırlar. Serbest radikalik aktif merkezler, hidrojen transferi ya da elektron transferi ile oluşturulur. II. Tip fotobaşlatıcılar ışık altında direkt parçalanamadığı için I. Tip fotobaşlatıcılara göre daha yavaş reaksiyon verirler (Scherzer, 2004). Endüstride yaygın olarak kullanılan fotouyarıcılar çizelge 2'de verilmiştir.

2.5.4.3 Hidrojen verici gruplar

Hidrojen verici grupları amin, eter, tiyol ve alkol olarak sıralayabiliriz. Hidrojen verici gruplardan en çok tercih edilen tersiyer amin gruplarıdır. Hidrojen verici grupların etkinliği birçok faktöre bağlıdır. β - pozisyonundaki karbon atomuna bağlı gruplar da önemli rol oynar. Örnek olarak trietanolamin ile trimetilamin arasındaki ilişki verilebilir. Trietanolamin trimetilaminden daha etkindir (β -gruplar). II.Tip fotobaşlatıcılar için en yaygın kullanılan sistem benzofenon (fotouyarıcı), tersiyer

amin (hidrojen verici grup) kombinasyonudur. Benzofenon ışığa maruz bırakıldığında aşığı absorbe eder ancak direkt parçalanamazlar. Bunun yerine ortamda bulunan hidrojen verici moleküllere (tersiyer amin) enerji aktarımı yaparak onlardan hidrojen kopartır ve radikal oluştururlar. Şekil 2.23'te gösterildiği gibi hidrojen koparma sonrası iki tane radikal oluşur. Birisi tersiyer aminden hidrojen kopartma sonucu oluşan radikaldir diğeryse benzofenon çifte bağı açılması sonucu oluşan ketil radikaldir. Polimerizasyon tersiyer aminin oluşturduğu radikal üzerinden ilerler. Ketil radikalleri rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı çifte bağı katılma özelliği göstermezler. Bunun yerine aktif radikalik uçlu polimer zincirine eklenerek orantısız-sonlanma reaksiyonlarını verirler.



Şekil 2.23 : Benzofenonun hidrojen verici gruplarla fotopolimerizasyon mekanizması

Ayrıca tersiyer aminler, II. tip fotobaşlatıcılarda monomerlerin çift bağlarına karşı yüksek reaktiviteleri ve tersiyer aminlerin oksijen inhibisyonunu azaltma kabiliyeti nedeniyle yardımcı başlatıcılar olarak yaygın olarak kullanılmaktadır (Kloosterboer, 1988; Olaj, Kornherr, & Zifferer, 1999). Hidrojen verici grupların etkinliği ve oksijen tutma kapasitesi tersiyer aminlerin yapılarıyla doğrudan ilişkilidir. Hava ortamında polimerizasyonun etkili bir şekilde hızlandırılması için, aminler, α -aminoalkil radikalleri oksijenle reaksiyonunu içeren zincirleme reaksiyonu sürdürebilmelidir (Davidson, 1999).

Fakat, hidrojen verici gruplardan aminlerin bazı dezavantajları da vardır; UV ışığına maruz bırakıldığında kürlenmiş son üründe sararmaya neden olabilir, polimerin hidrofilitasını artırabilir ve yüzey aşınmasına neden olabilirler (Mateo, Bosch, & Lozano, 1994).



3. DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler

Bisfenol A glisidil metakrilat (Bis-GMA, >%98, Aldrich), trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA,%95, Aldrich), polietilen glikol diakrilat (PEGDA, $M_n= 600$ g/mol,TCI), trimetilolpropan triakrilat (TMPTMA, Teknik Derece, TCI) monomerleri Sigma Aldrich ve Tokyo Chemical Industry şirketlerinden sipariş edilmiştir. 3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat ile fonksiyonlandırılmış haloysit nanopartiküller (HNT-MAPTS), aynı zamanda proje bursiyeri olarak görev aldığım 216Z150 numaralı uluslararası işbirliği projesinin Fas ayağında sentezlenmiştir. Kürleme sonrası yapılan yıkama işlemlerinde kullanılan çözücüler (metanol ve etanol) ticari saflık derecesinde Merck şirketinden satın alındığı gibi kullanılmıştır.

3.2 Cihazlar

Fotopolimerizasyon için; Kermanlar şirketinden satın alınan dalga boyu aralığı UV-B (290 - 320 nm) olan 14 lambalı fotoreaktör kullanılmıştır. Kalıp olarak ise çift gözlü teflon kalıp kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : Fotoreaktör ve Çift Gözlü Teflon Kalıp

Karışım ve dağıtım için; optimum karışımın ve dağıtımın sağlanması için ultrasonik karıştırıcı banyosu ve vorteks kullanılmıştır (Şekil 3.2). Cihaz marka, modeli ve yöntemi Çizelge 3.1’de belirtilmiştir.

Kurutma işlemleri için Daihan-Wisd marka WOV-30 model vakum etüvü kullanılmıştır.

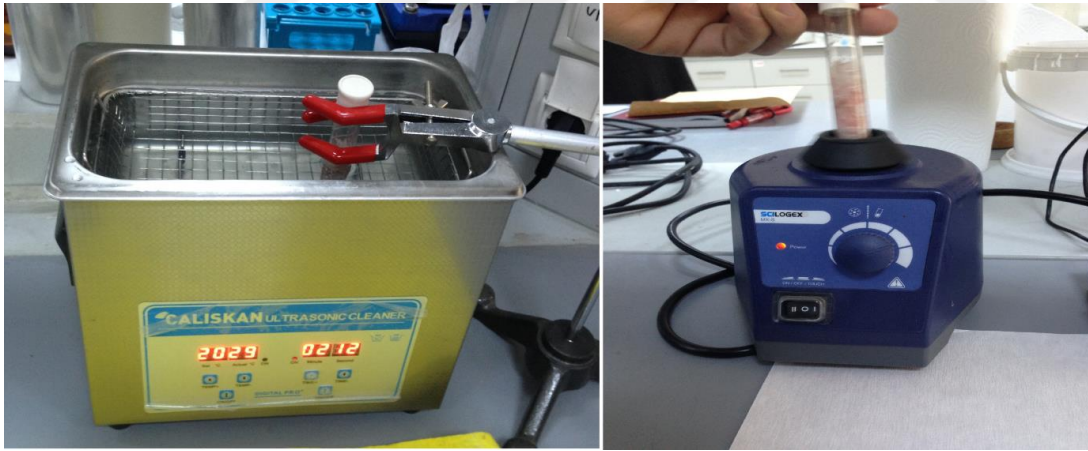
Elde edilen nihai ürünlerin karakterizasyonu için;

Mekanik Test: Çekme-kopma testleri ASTM D-882 standartlarında Zwick Roell Statik Malzeme Test Cihazı ile yapılmıştır. Çekme-kopma testi yöntemi Çizelge 3.1’de belirtildiği gibidir.

Spektroskopik Karakterizasyon: Spektroskopi testi Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) yöntemiyle yapılmıştır. Cihaz marka, modeli ve yöntemi Çizelge 3.1’de belirtilmiştir.

Termal Test: Isıl karakterizasyon için termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Cihaz marka, modeli ve yöntemi Çizelge 3.1’de belirtilmiştir.

Görüntüleme Testi: Görüntüleme karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskopi (SEM) testleri yapılmıştır. Cihaz marka, modeli ve yöntemi Çizelge 3.1’de belirtilmiştir.



Şekil 3.2 : Ultrasonik banyo ve vorteks karıştırıcı

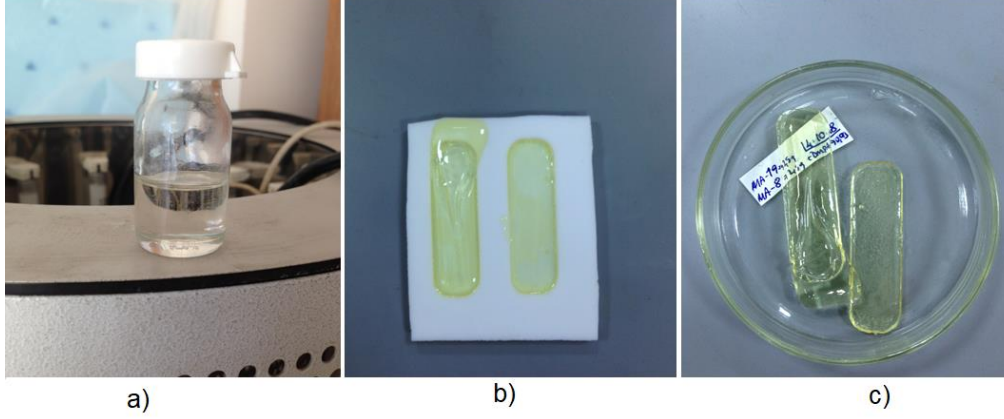
Çizelge 3.1 : Kullanılan cihazlar, modelleri ve yöntemleri

Kullanılan Cihaz	Modeli	Yöntem
Fotoreaktör	Kerman UV 6/13, Philips Actinic BI Model Lamba, TL-6W	290-320 nm dalgaboylu ışık yayan 16 adet Philips 8W/06 lambalı, manyetik karıştırıcılı ve vantilatörlü fotoreaktör
Ultrasonik Karıştırıcı	Çalışkan Ultrasonic Cleaner, LAB.ULT.4032	30 °C'de 30 dk'lık aralıklarla
Vorteks Karıştırıcı	Scilogex Vortex, 220-230V, 50Hz, 60W	800 rpm ile 2 dk'lık aralıklarla
Vakum Etüvü	Daihan-Wisd marka WOV-30 model	45 °C'de 8 saat
Fourier Transform Infrared Spektrofotometre (FT-IR)	Perkin Elmer –Spectrum Two IR Spectrometer	ATR, Dalga Boyu: 500-4500 cm ⁻¹ , Tarama Tekrarı: 8
Termogravimetrik Analiz (TGA)	SII EXSTAR 6000 TG/DTA 6300	10°C/dk, 100 mL/dk, Azot ortamında
Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)	FEI Tecnai™ G ² F30, 200 kV	Kesit alandan önce gümüş sonra altın kaplama yapılarak alınmış görüntülerdir.
Çekme – Kopma Testi	Zwick Roell Statik Malzeme Test Cihazı, ASTM D-882 standartlarında	-Ön Yükleme: 0,1 MPa -Çekme Modülü Hızı: 5 mm/dk -Test Hızı: 5 mm/dk -Başlangıç Pozisyonu -Çeneler Arası Mesafe: 19,90 mm

3.3 Termoset Nanokompozitlerin Fotopolimerizasyon Yöntemiyle Sentezi

Deneysel kısmında; haloysit nanodolgunu metakrilat fonksiyonlu olduğu için monomer olarak da metakrilat türevli monomerler kullanılmıştır. Bisfenol A glisidil metakrilat (Bis-GMA, >%98, Aldrich), trietilen glikol dimetakrilat (TEGDMA, %95, Aldrich), polietilen glikol diakrilat (PEGDA, M_n= 600 g/mol,TCI), trimetilolpropan triakrilat (TMPTMA, Teknik Derece, TCI) monomerleri ve başlatıcı olarak ise I.tip fotobaşlatıcılardan olan DMPA kullanılmış, farklı kompozisyonlarda denenerak haloysit içermeyen termoset polimerler elde edilmeye çalışılmıştır. Uygun kompozisyonlar ve optimum oranlar belirlendikten sonra bu veriler ışığında termoset nanokompozit edilmesi denemiştir. Fonksiyonlandırılmış haloysit olarak 3-(Trimeoksisilil)propil metakrilat ile fonksiyonlandırılmış Haloysit nanotüp (HNT-

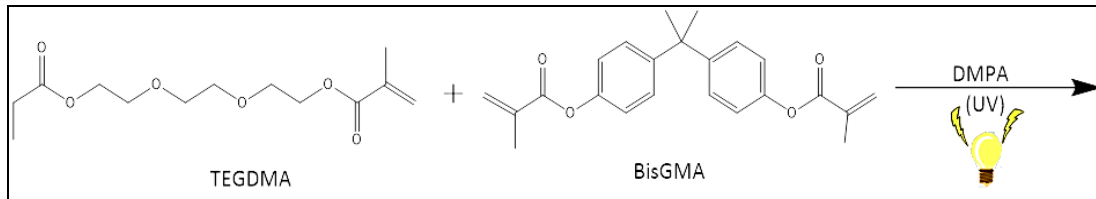
MAPTS) kullanılmıştır. DMPA I.Tip fotobaşlatıcı olduğu için sistemde ek bir yardımcı başlatıcıya ihtiyaç duyulmaz. DMPA fotouyarılma aralığı UV-B olduğu için, kurulan sistemdeki ultraviyole lambalar da UV-B olarak ayarlanmıştır. Polimerizasyon yöntemi olarak da serbest radikalik fotopolimerizasyon yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 3.3 : Termoset polimerlerin hazırlanması; a) karışımın hazırlanması, b) fotopolimerizasyon sonrası katılaşma, c) yıkama sonrası son ürün

3.3.1 BisGMA ve TEGDMA ile termoset polimer film hazırlanması

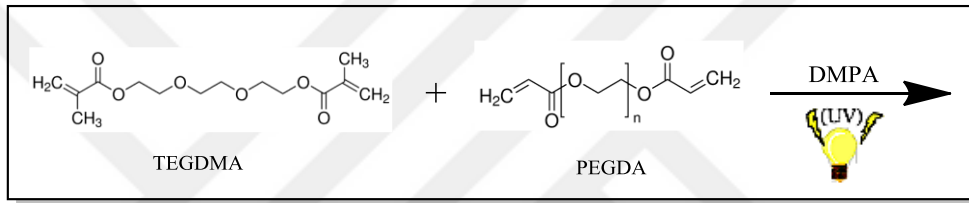
$1,95 \times 10^{-3}$ mol Bis-GMA elektronik tartıda tartılarak (1g) ve TEGDMA $3,5 \times 10^{-3}$ mol plastik pastör pipetle (1 ml) alınarak deney tüpüne eklenmiştir. Vortex ve ultrasonik banyo yardımıyla oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırılmış ardından %1 oranında fotobaşlatıcı olarak DMPA eklenmiştir. Birkaç dakika da fotobaşlatıcı eklendikten sonra karıştırılmış ve çift gözlü teflon kalıba dökülmüştür. Sonrasında fotoreaktörde, 10-15 dakika boyunca UV'ye maruz bırakılarak termoset polimer sentezi tamamlanmıştır. Kürleşme tamamlandıktan sonra termoset polimer kalıptan çıkartılarak etanolle yıkama yapıldı. Son olarak nihai ürün vakum etüvünde $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 12 saat kurutuldu. Bis-GMA ve TEGDMA monomerlerinden elde edilen termoset polimerin hazırlanması aşaması Şekil 3.4'te bulunan görselde gösterilmiştir.



Şekil 3.4 : BisGMA ve TEGDMA Monomerlerinin Kimyasal Yapıları

3.3.2 PEGDA ve TEGDMA ile termoset polimer film hazırlanması

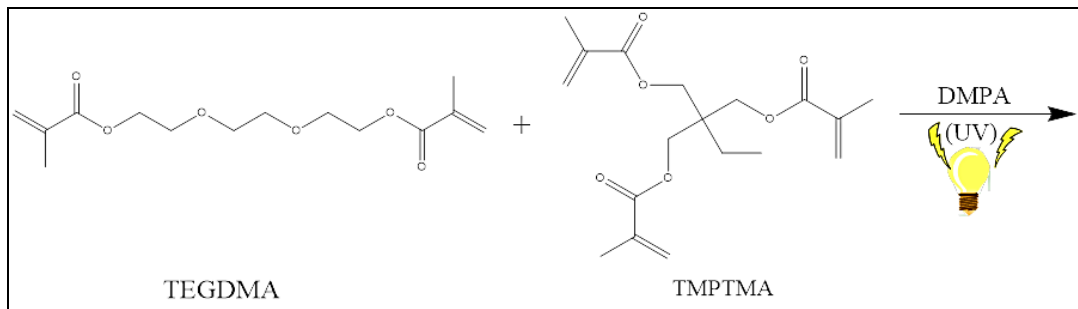
$1,66 \times 10^{-3}$ mol PEGDA plastik pipetle (1g) ve $3,5 \times 10^{-3}$ mol TEGDMA (1 ml) alınarak deney tüpüne eklenmiştir. Oda sıcaklığında vorteks yardımıyla birkaç dakika boyunca karıştırma işlemi sağlanmıştır. Ardından %1 oranında fotobaşlatıcı olarak DMPA eklenmiş ve çift gözlü teflon kalıba dökülmüştür. Son olarak fotoreaktörde 10-15 dk süresince bekletilerek kürlenme gerçekleşmiş ve termoset polimer sentezi tamamlanmıştır. Kürlenme tamamlandıktan sonra termoset polimer kalıptan çıkartılarak etanolle yıkama yapıldı. Nihai ürün vakum etüvünde 40°C 'de 12 saat kurutuldu. Karışımın hazırlanması, katılaşma ve son ürünün yıkanması evreleri Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Karakterizasyon işlemi olarak TGA, FT-IR, çekme-kopma testleri yapılmıştır. +



Şekil 3.5 : TEGDMA ve PEGDA monomerlerinin kimyasal yapıları

3.3.3 TMPTMA ve TEGDMA ile termoset polimer film hazırlanması

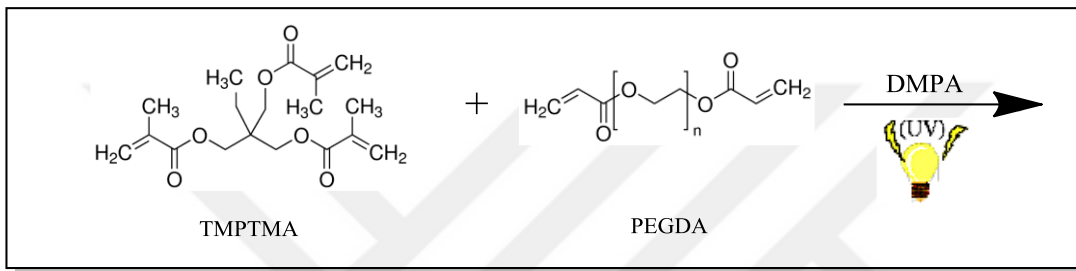
$3,37 \times 10^{-3}$ mol TMPTMA (1 ml) ve $3,5 \times 10^{-3}$ TEGDMA mol plastik pipetle (1 ml) alınarak deney tübüne eklenmiştir. Oda sıcaklığında vorteks yardımıyla birkaç dakika boyunca karıştırma işlemi sağlanmıştır (Şekil 3.6). Ardından %1 oranında fotobaşlatıcı olarak DMPA eklenmiş ve çift gözlü teflon kalıba dökülmüştür. Son olarak fotoreaktörde 10-15 dk süresince bekletilerek kürlenme sağlanmış ve termoset polimer sentezi tamamlanmıştır. Kürlenme tamamlandıktan sonra termoset polimer kalıptan çıkartılarak etanolle yıkama yapıldı. Nihai ürün vakum etüvünde 40°C 'de 12 saat kurutuldu.



Şekil 3.6 : TMPTMA ve TEGDMA monomerlerinin kimyasal yapıları

3.3.4 TMPTMA ve PEGDMA ile termoset polimer film hazırlanması

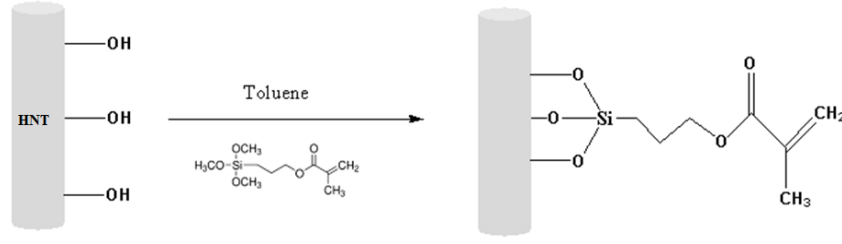
$3,37 \times 10^{-3}$ mol TMPTMA plastik pipetle 1ml ve $1,66 \times 10^{-3}$ mol PEGDMA farklı bir plastik pipetle 1ml alınarak deney tübüne eklenmiştir (Şekil 3.7). Oda sıcaklığında vorteks yardımıyla birkaç dakika boyunca karıştırma işlemi sağlanmıştır. Ardından %1 oranında fotobaşlatıcı olarak DMPA eklenmiş ve çift gözlü teflon kalıba dökülmüştür. Son olarak fotoreaktörde 10-15 dk süresince bekletilerek kürlenme sağlanmış ve termoset polimer sentezi tamamlanmıştır. Kürleşme tamamlandıktan sonra termoset polimer kalıptan çıkartılarak etanolla yıkama yapıldı. Nihai ürün vakum etüvünde 40 °C’de 12 saat kurutuldu.



Şekil 3.7 : PEGDA ve TMPTMA monomerlerinin kimyasal yapıları

3.3.5 Organo-modifiye Halosite Sentezi (HNT-MAPTS)

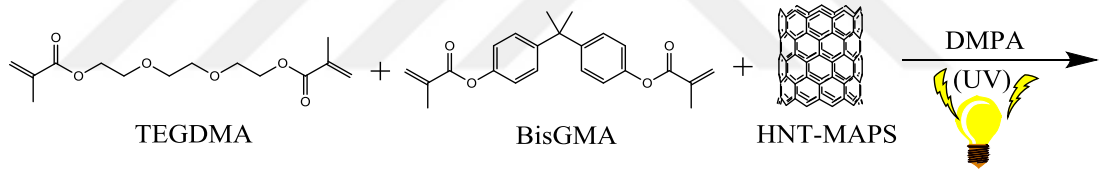
3.5 g HNT (kullanılmadan önce 100 °C’de 1 gün boyunca kurutulmuş) 112 ml toluende ultrasonik banyo yardımıyla deney balonunda disperse edilmiş ve çözelti elde edilmiştir (Şekil 3.8). Çözelti 15 dk boyunca Azot gazından geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Ardından ortama 10.5 g (14.05 ml) 3-(Trimetoksisilil) propilmetakrilat (MAPTS) eklenmiş tekrardan azot gazından geçirilerek geri akış ortamında 110 °C’de 18 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrasında saflaştırma işlemi olarak sırasıyla soğutma, filtrasyon ve birkaç kez toluenle yıkama işlemleri yapılmıştır. Ardından santrifüj edilerek katı faz elde edilmiş, elde edilen katı faz vakum altında 60 °C’de 2 gün kurutularak son ürüne ulaşılmıştır. Reaksiyon verimi yaklaşık % 94 hesaplanmıştır.



Şekil 3.8 : Organo-modifiye Halloysite Sentezi (HNT-MAPTS)

3.3.6 Fotopolimerizasyon ile halloysit içeren termoset nanokompozitlerin sentezi

Halloysit bazlı termoset nanokompozitlerin sentezi UV ışınması altında in-situ (yerinde) polimerizasyon metodu ile gerçekleştirilmiştir. In-situ (yerinde) polimerizasyon metodu ile polimer moleküllerinin kil boşlukları içerisinde büyümesi ve organik ve inorganik yapıların kovalent bağ ile bağlanmaları sağlanmıştır (Şekil 3.9). Kil katmanları arasına fotobaşlatıcı ya da monomerik yapılar eklendikten sonra fotopolimerizasyon yardımıyla monomerler birbirine bağlanarak genişlemekte ve katmanlar birbirinden ayrılarak homojen bir kil-polimer nanokompozitinin oluşmasını sağlamaktadır.



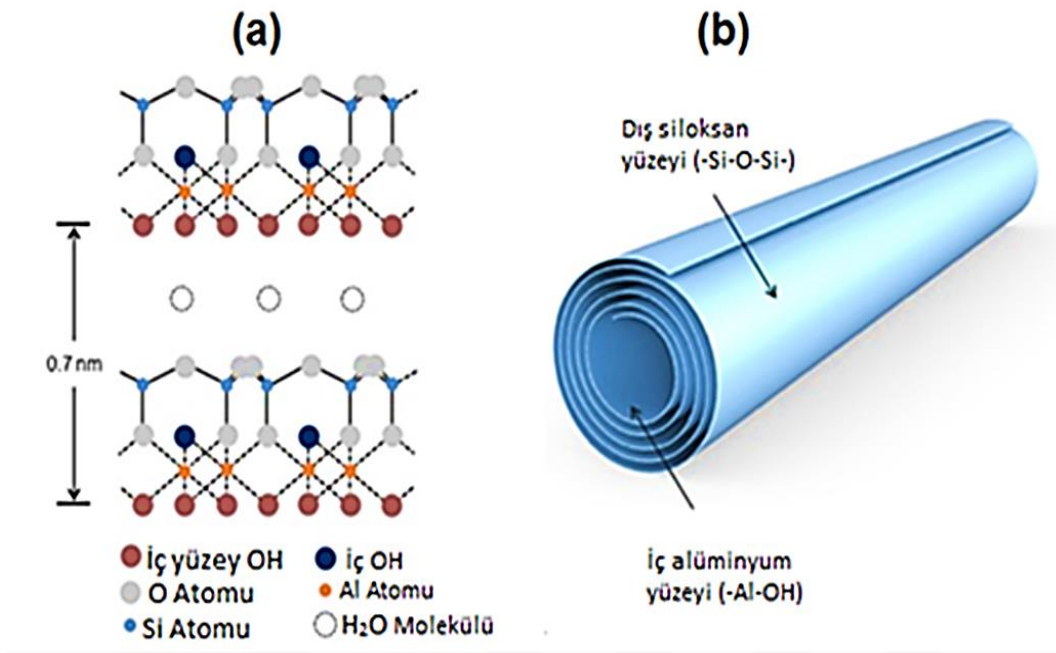
Şekil 3.9 : BisGMA ve TEGDMA monomerlerinin HNT-MAPS ile termoset nanokompozit oluşumu mekanizması

Bis-GMA $1,95 \times 10^{-3}$ mol elektronik tartıda tartılarak 1 g, TEGDMA $3,5 \times 10^{-3}$ mol plastik pipetle alınarak 1ml ve HNT_MAPS elektronik tartıda tartılarak sırasıyla %1, 2, 4 ve 8 oranında olmak üzere deney tübüne eklenmiştir. Vortex ve ultrasonik banyo yardımıyla oda sıcaklığında sırasıyla 1, 2, 4, 8 saat karıştırılarak disperse edilmiştir. Sonrasında her bir deney tübüne ağırlıkça %1 oranında fotobaşlatıcı olarak DMPA eklenmiş, ışıktan etkilenmemesi için alüminyum folyo ile sarılarak vortex yardımıyla 15 dakika daha karıştırılarak katı halde bulunan fotobaşlatıcının çözünmesi sağlanmıştır. Bu işlemler tamamlandıktan sonra karışım çift gözlü teflon kalıba dökülmüştür. Ardından fotoreaktörde 10-15 dk süresince bekletilerek termoset nanokompozit sentezi tamamlanmıştır. Kürleşme tamamlandıktan sonra termoset nanokompozit kalıptan çıkartılarak önce etanol ardından metanolla yıkama yapıldı. Son olarak nihai ürün vakum etüvünde $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 12 saat kurutuldu.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Halloysit silika ve alüminyumdan meydana gelen kimyasal formülü $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ olan nanotüp fiziksel yapısına sahip doğada bulunabilen biyouyumlu nanodolgulardır. Halloysitler alümina silikat kil sınıfına dâhildir. Yapısal olarak, katmanları arasında bulunan su katmanı olmaksızın kaolinit yapısına benzemektedir (Liu, Guo, Zou, Du, & Jia, 2008). Halloysitler nano yapıdaki tabakalı killere benzemeksizin, yapıları silindir şeklindedir. Ortalama çapları 100 nm ve uzunlukları 500 nm ile 1-2 µm aralığındadır (Price vd., 2001). Dünyada ticari olarak halloysit nanotüpü; ayrılmış kayalardan, topraktan ve çeşitli türleri bulunan magmatik ve magmatik olmayan kayalardan üretilebilmektedir. Kullanımları polimerlerin degradasyonlarını katalizleme, zaman ayarlı kapsüller, biyoreaktör, seramik uygulamalar ve polimer dolgusu ya da özellik modifiye edicisi olarak birçok uygulamada artarak devam etmektedir (Vergaro vd., 2010). Halloysit nanotübünün dış yüzeyinde silika katmanı bulunmakta, iç yüzeyinde ise alüminyum katmanı bulunmaktadır. Yüzeylerin değişik kimyasal özellikte bulunmaları ona diğer nanotüplerde bulunmayan benzersiz bir özellik kazandırmaktadır. Uygulanan sistemde çözeltinin pH değeri 8.5 ten fazla ise alüminyum katmanı pozitif yükle yüklenmektedir, silika katmanı ise pH 1.5'in zerine çıktığında negatif yükle yüklenmektedir. Halloysit nanotüplerinin değişik yüklere sahip iç ve dış katmanlarının bulunması negatif yüklere sahip moleküllerin elektrostatik etkileşimler yardımıyla nanotüplerin içerisine seçimli yüklenmelerini sağlamaktadır. Bu tüpler seçimli olarak iç ve dış bölgeleri silanlar ve doymamış yağ asitleri yardımı ile modifiye edilerek birçok uygulamada fayda sağlayabilirler (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 : (a) Kristalin yapıdaki haloysitin (10 Å) şematik diyagramı, (b) haloysit nanotüpün yapısı

Fotopolimerizasyon yönteminin; çevreye duyarlı bir polimerizasyon tekniği olması, termal polimerizasyona göre çok daha hızlı tepkimelerin gerçekleştirilebilmesi, daha az enerji tüketilmesi ve çözücüsüz formülasyonların hazırlanabilmesi gibi birçok üstün özellikleri bu tekniğin tercih edilmesinde etkin rol oynamıştır. Ayrıca tepkimeye girecek formülasyondaki monomer ve diğer kimyasalları düzenleyerek tepkime sonrasındaki sertlik, geçirgenlik, yapışkanlık, elektriksel iletkenlik gibi malzeme performansına etki eden özelliklerin kolaylıkla ayarlanabilmesi tam olarak HNT'ler için arzu edilen özelliklere denk düşmektedir. Buradan da anlaşıldığı üzere, fotopolimerizasyon tekniğinin kullanımı istenilen özelliklere sahip nanokompozit malzemelerin hazırlanmasında son derece etkin bir yöntem olacağından tercih edilmiştir.

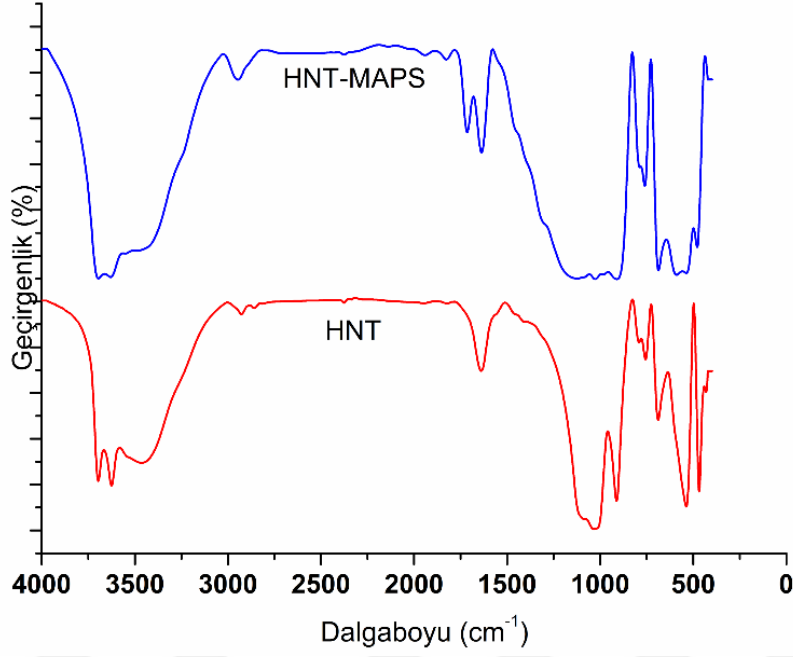
HNT'lerin polimer kompozitleri iyileştirme uygulamalarında sayısız avantajı bulunmaktadır. HNT'lerin fonksiyonlandırılması HNT-polimer nanokompozitlerinin özelliklerinin iyileştirilmesi açısından oldukça önemlidir. Modifiye nanotüp bazlı polimer nanokompozitler gelişmiş mekanik ve termal özellikler göstermektedir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken bir durum vardır: Haloysit nanotüp ve polimer matris arasındaki arayüzeyin dikkatli bir şekilde tasarlanması önemlidir. Çünkü arayüzeyin kötü tasarlanması durumunda haloysit nanotüp ile onu çevreleyen polimer zincirleri arasında zayıf yük transferleri meydana gelebilir ve arayüzey

kaymalarına, mekanik ve biyolojik özelliklerin düşüşüne sebebiyet verebilir (Yuan, Tan, & Annabi-Bergaya, 2015). Bu çalışmada da HNT'ler; adezyon kuvvetlerinden olumsuz etkilenmemesi için 3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat (MAPTS) ile fonksiyonlandırılmıştır. MAPTS ile fonksiyonlandırılmış haloysitler (HNT-MAPTS) metakrilat bazlı monomerlerle in-situ (yerinde) polimerizasyon metodu ve fotopolimerizasyon yöntemiyle sentezlenerek haloysit bazlı termoset nanokompozitler elde edilmiş ve elde edilen termoset nanokompozitlerin spektroskopik (FT-IR), termal (TGA), yüzey özellikleri (SEM) ve mekanik özellikleri (çekme-kopma testi) incelenmiştir.

Bu çalışmada ilk olarak fotopolimerizasyon yöntemiyle farklı monomerler denenerek termoset polimerler elde edilmiş. Elde edilen bu termoset polimerlerin çekme-kopma testi ile mekanik özellikleri incelenerek nanokompozit için uyumlu olan matris seçilmiştir. Bis-GMA ve TEGDMA monomerlerinden elde ettiğimiz termoset matris hem haloysit ile uyumlu hem de mekanik olarak en iyi sonuçlara ulaştığımız matris olmuştur. Sonrasında mekanik test sonuçlarına göre seçtiğimiz Bis-GMA ve TEGDMA monomerleri çeşitli oranlarda haloysit nanodolgusu ile tepkimeye girerek farklı oranlarda termoset nanokompozitler elde edilmiştir. Aşağıda elde edilen termoset nanokompozitlerin FT-IR, TGA, Çekme-Kopma, SEM sonuçları detaylı olarak incelenmiştir.

4.1 FT-IR Sonuçları

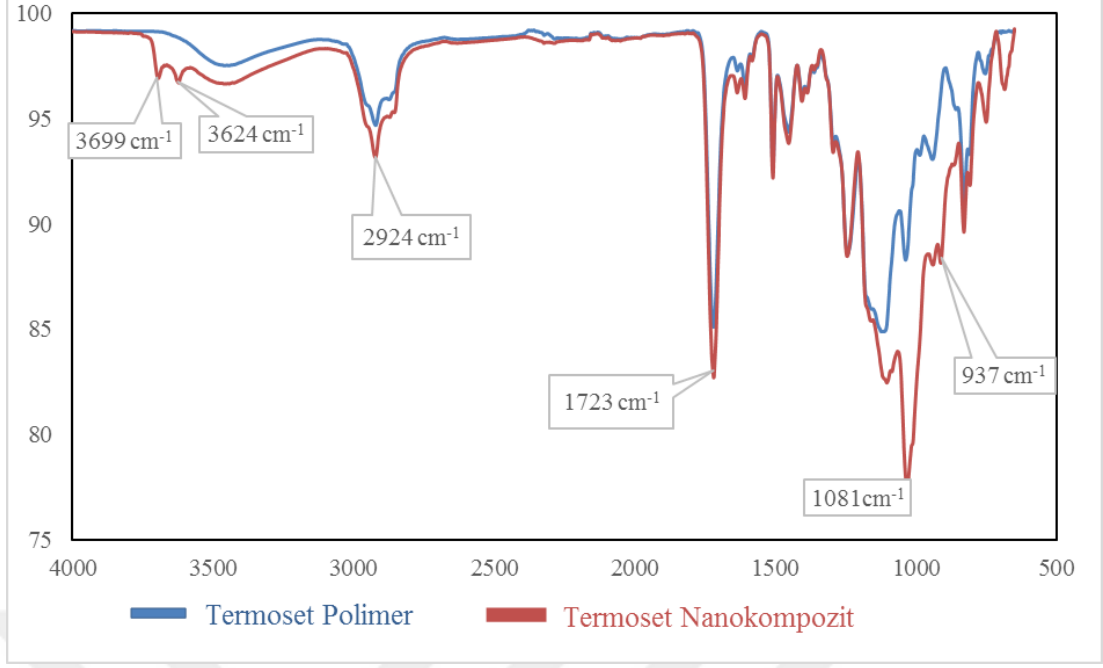
Aşağıdaki şekilde modifiye edilmemiş HNT ve organo-modife HNT (HNT-MAPS) yapılarının infrared spektra grafikleri gösterilmiştir. Modifiye edilmemiş HNT'nin 3696 cm^{-1} ve 1639 cm^{-1} bantlarında verdiği geniş pikler absorbe ettiği su ile ilgilidir. Karakteristik pikler ise 3625 , 3464 , 2927 cm^{-1} 'lerde, HNT'nin iç yüzeyinde bulunan Al-OH pikleridir. Yine HNT'nin iç yüzeyinde bulunan Si-OH bağlarını gösteren karakteristik pikler 1034 cm^{-1} bandında gözlemlenmektedir. 538 cm^{-1} bandında görülen pik Al-O-Si bağlarını karakterize etmektedir. Bu sonuçlar Andreia F. Peixoto ve arkadaşları tarafından elde edilmiştir.



Şekil 4.2 : HNT ve HNT-MAPTS FT-IR spektrumları

Şekilde de görüldüğü gibi modifiye edilmemiş HNT ve HNT MAPTS yapıları FT-IR spektrumunda birkaç karakteristik pik haricinde hemen hemen aynı sonuçları vermiştir. Bu karakteristik piklerden bazıları şunlardır: 2946 cm^{-1} 'de bulunan $-\text{CH}_3$ karakteristik piki, 1714 cm^{-1} 'de bulunan ester fonksiyonel grubu $-\text{CO}-\text{O}$ karakteristik piki ve 1637 cm^{-1} 'de bulunan $\text{C}=\text{C}$ çifte bağı karakteristik pikleri metakrilat yapısı olan MAPTS'ı HNT'den ayırt etmemizi sağlayan piklerdir. Bu sonuçlar, M. Zhao ve arkadaşları tarafından elde edilen sonuçlarla uyumludur.

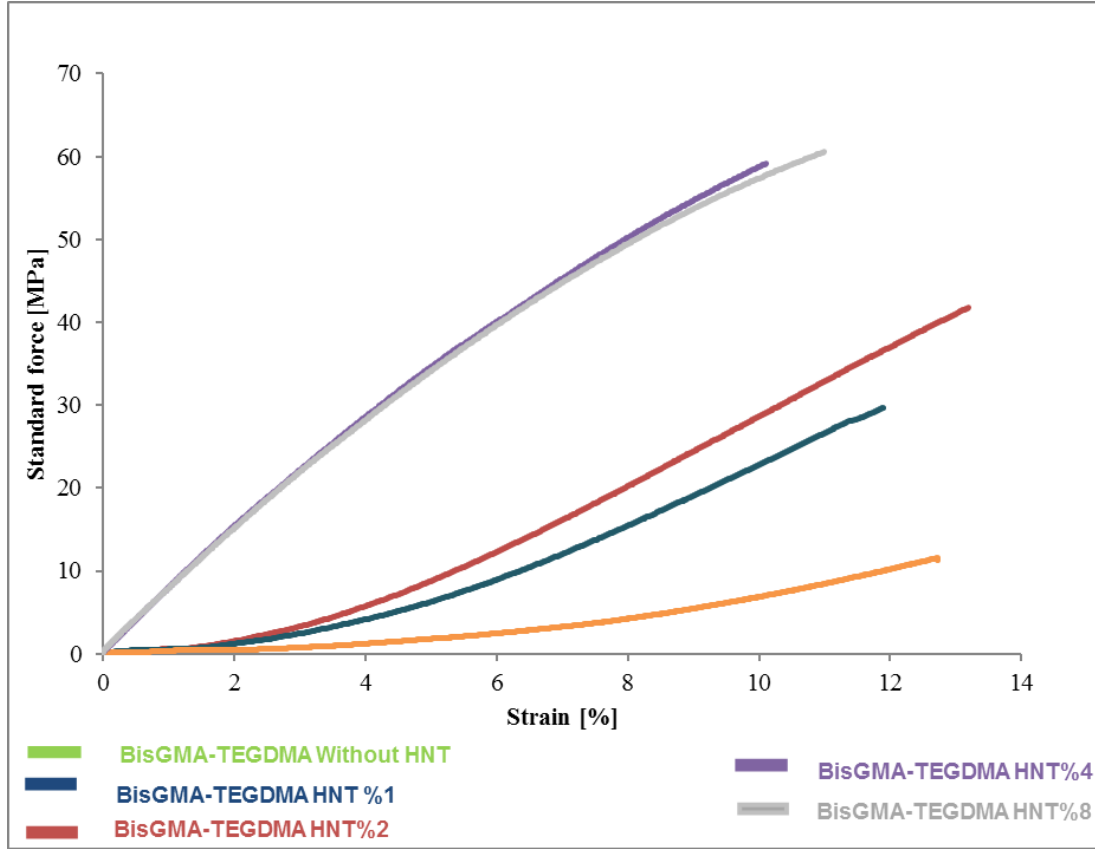
Şekil 4.3'te gösterildiği gibi termoset polimer ve haloysit dolgulu termoset nanokompozitlere karşılaştırmalı baktığımızda 3600 cm^{-1} 'lerde Al-OH (stretching) piki, 1100 cm^{-1} 'lerde O-Si-O pikleri ve 940 cm^{-1} 'lerde Al-OH (bending) pikleri haloysitin karakteristik pikleridir. Bu karakteristik pikler mavi ile gösterilen "termoset polimer"de görülmez. FT-IR spektrumu sayesinde termoset nanokompozitin yapısında haloysit karakteristik bağlarını gözlemleyerek haloysitlerin varlığını ve her iki yapıda da bulunan 2900 cm^{-1} 'lerde bulunan C-H (stretching) bağları ve 1730 'larda bulunan C=O bağları gözlemlenmesi termoset nanokompozit sentezinin başarıyla gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir.



Şekil 4.3 : Bis-GMA ve TEGDMA monomerlerinden elde edilen termoset polimer ve nanokompozitlerin FT-IR spektrometresinde karşılaştırılması

4.2 Çekme-Kopma Test Sonuçları

Şekil 4.4'te de görüldüğü gibi Bis-GMA ve TEGDMA monomerlerinden fotopolimerizasyon yöntemiyle elde edilen termoset polimerde çekme dayanımı 9 MPa'larda iken aynı monomerlerden elde edilmiş HNT bazlı termoset nanokompozitlerde nanodolgu oranına göre çekme dayanımı 60 MPa'lara kadar artış göstermiştir. Halosyt içeriği arttıkça çekme dayanımı da artmıştır. Ancak halosyt içeriği %8'lerden sonra dağılım özelliklerinden dolayı mekanik özelliklerini kötü etkilemiştir. Çizelge 4.1'de belirtildiği gibi %4 ile %8 halosyt içerikli malzemelerin çekme dayanımları neredeyse aynıdır.



Şekil 4.4 : Bis-GMA ve TEGDMA monomerlerinden elde edilen termoset polimer ve nanokompozitlerin çekme kopma testlerinin karşılaştırılması

Çizelge 4.1 : Termoset nanokompozitlerin mekanik özellikleri

Numune	E_t (MPa)	s_M (MPa)	e_M (%)	h (mm)	b (mm)	A_0 (mm ²)
Termoset Polimer	23,97	11,54	12,71	1,28	15,26	19,53
%1 HNT	68,22	29,67	11,89	1,10	15,13	16,64
%2 HNT	26,91	41,76	13,20	1,15	14,73	16,94
%4 HNT	782,27	59,13	10,11	0,78	15,11	11,79
%8 HNT	819,73	60,56	10,99	0,95	14,65	13,92

E_t : elastiklik modülü, s_M : çekme dayanımı, e_M : uzama yüzdesi, h : kalınlık, b : genişlik, A_0 : alan

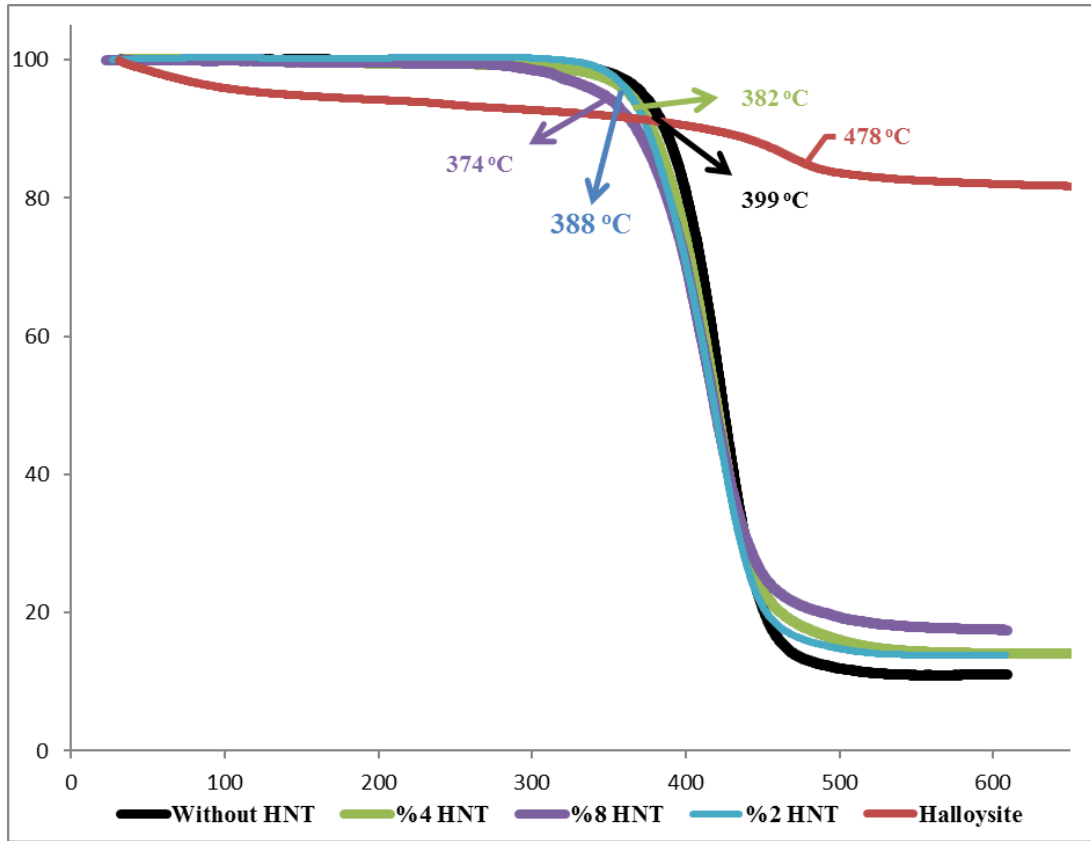
4.3 TGA Sonuçları

Elde edilen son ürünler termoset yapıda olduğundan ve sıcaklıkla bir form değişimi gözlenemeyeceğinden DSC karakterizasyonu yapılamamış onun yerine termal özelliklerini gözlemlemek için TGA testi yapılmıştır. İnorganik haloysit nanotüpünün bozunmaya başladığı sıcaklık 478 °C'lerde gözlenmektedir. Termoset

polimerin bozunma sıcaklığı 400 °C'lerde iken haloysit içerikli termoset nanokompozitlerin haloysit miktarı artırıldıkça bozunma sıcaklıkları da 360 °C'lere kadar düştüğü gözleniyor (Şekil 4.5).

Termal özelliklerden çıkan sonuca göre haloysit miktarı arttıkça çapraz bağlanma yoğunluğu azalıyor ve malzemenin ısı altında daha düşük sıcaklıklarda degradasyonu mümkün olabiliyor. Elde edilen nanokompozitlerin kül miktarlarını karşılaştırdığımızda termoset polimerde (siyah ile gösterilen) en düşük kül miktarı gözlenirken haloysit miktarı en yüksek %8'lik (sarı ile gösterilen) termoset nanokompozitte en yüksek kül miktarı gözlenir. Bunun sebebi de içerdiği inorganik miktarının diğerlerinden daha fazla olmasıdır.

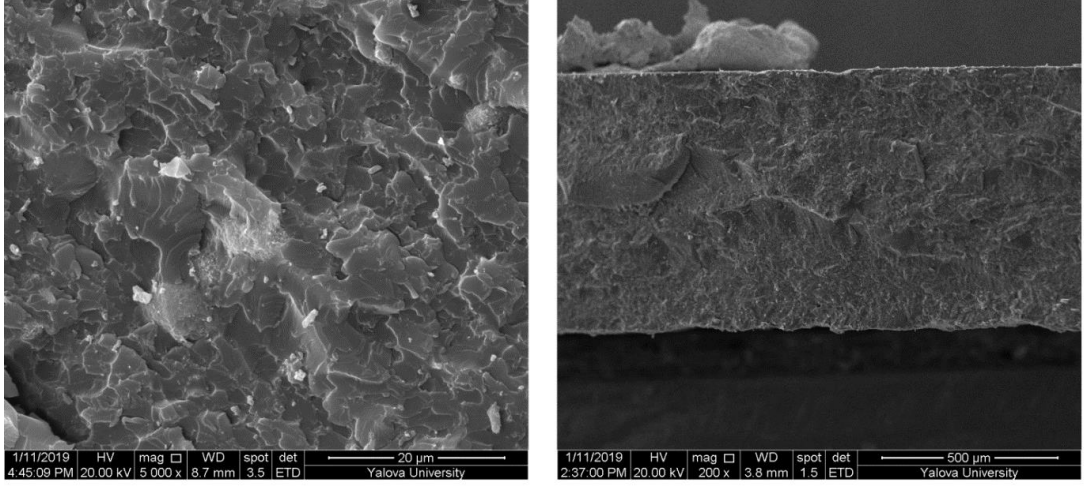
Kompozit üretimini incelediğimizde ortama eklenen inorganik dolgu maddesiyle birlikte genelde bozunma sıcaklığının da arttığı bilgisine ulaşabiliriz. Fakat nanokompozitlerde durum tam da bu şekilde gözlenmez. Matrise eklenen nanodolgunun matriste bulunan diğer nano boyuttaki moleküller ile kimyasal etkileşime girerek onların morfolojik yapılarını da değiştirebilirler (Kausar, 2018) Bu çalışmada da gözlemlenen durum; eklenen haloysit nanotüplerinin miktarının artmasıyla degradasyonun kolaylaşmasıdır. Bu sonuç malzemenin doğada bozunma süresine pozitif yönde katkı sunduğunu kanıtlarken, malzemenin biyobozunur olduğunu da doğrulamış oluyor.



Şekil 4.5 : Bis-GMA ve TEGDMA monomerlerinden elde edilen termoset polimer ve nanokompozitlerin TGA testlerinin karşılaştırılması

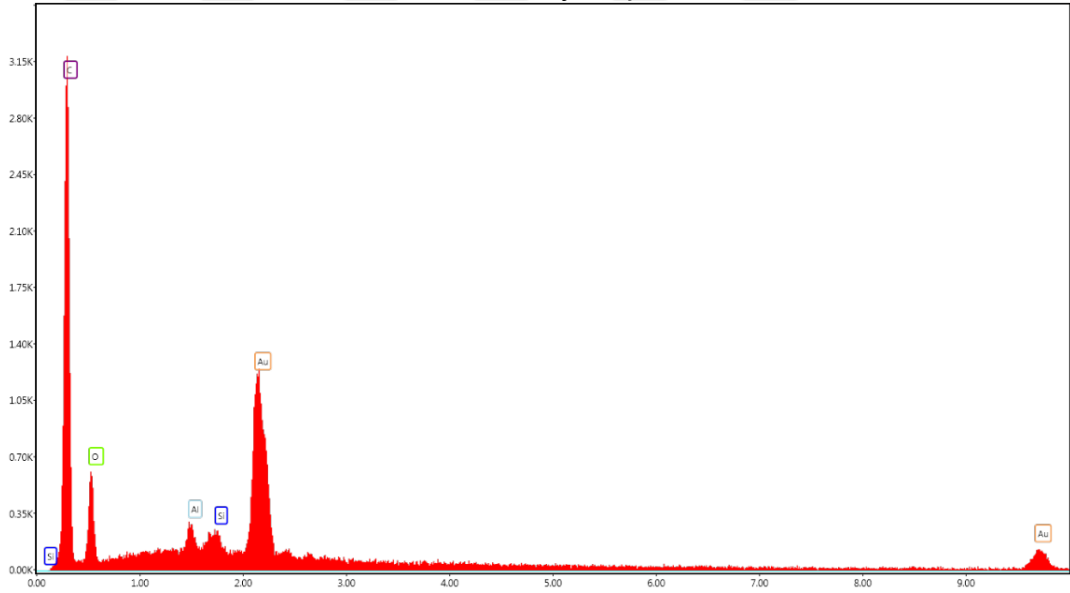
4.4 SEM Analizi Sonuçları

SEM mikroskobu, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanmış bir elektron demeti olarak numune yüzeyine gönderilmesiyle numune yüzeyini taraması sonucu görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Elektronlar numunedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon hakkında bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Şekil 4.6'da %8 HNT içeren termoset nanokompozitin SEM görüntüsü verilmiştir. Çekme-kopma testinden sonra numunenin kırıldığı yerden kesit alan alınarak altın kaplama yapılmış sonrasında görüntü alınmıştır. Verilen görüntülerde 5000 kat ve 200 kat yakınlaştırılarak görüntüler alınmıştır. Görüntülerde görülen beyazlıklar halloysit nanotüpleridir. Görüldüğü gibi matris içerisinde dağılarak iç içe geçmiştir. SEM görüntüsü sayesinde malzemenin matriste iyi dağılımını ve iç içe geçmiş termoset yapısını gözlemleyebiliyoruz. Buna ek olarak şekil 4.7'de grafiği verilen EDS analizi sayesinde malzemenin içerdiği elementler hakkında bilgi sahibi olabiliyoruz ve SEM'de görüntülenen beyaz noktaların HNT olduğunu ispatlayabiliyoruz.



Şekil 4.6 : %8'lik Halloysit içerikli termoset nanokompozitin kesit alan SEM görüntüsü

%8'lik Halloysit içerikli



Şekil 4.7 : %8'lik Halloysit içerikli termoset nanokompozitin SEM numunesinin EDS analizi



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, doğal nanotüp olarak bilinen haloysit nanopartikülleri kullanılarak, nanokompozit hazırlama yöntemlerinden olan in-situ (yerinde) polimerizasyon tekniği ve kürleşme tekniği olarak fotopolimerizasyon metodu kullanılarak haloysit bazlı termoset nanokompozitler elde edilmiştir. Mevcut bulunan haloysit akrilat fonksiyonlu olduğu için bu çalışmada da farklı akrilat monomerleri denenerek doğru monomerlere ve sisteme ulaşılmıştır. Dağılım ve mekanik sonuçlar yönünden en uygun monomerler Bis-GMA ve TEGDMA monomerleri seçilmiştir. Ardından farklı kompozisyonlarda haloysit içeren termoset nanokompozitler sentezlenmiş ve haloysit içermeyen termoset polimer ile termal, morfolojik, mekanik özellikleri incelenerek karşılaştırmaları yapılmıştır.

Yapılan testler sonucunda deneylerin başarılı bir şekilde ilerlediği, haloysit içeriğinin artmasıyla mekaniksel özelliklerinin arttığını ve bozunma sıcaklıklarının düştüğü gözlemlendi. Yine aynı zamanda TGA testi sayesinde içerdiği haloysit miktarına göre bozunma sıcaklıklarının düşmesiyle haloysitlerin biyoyumluluğu gözlemlendi. FT-IR testi sayesinde malzemenin bağ yapılarının manyetik alan karşısında verdiği tepki sonucu içerdiği bağ yapıları aydınlatılmış ve haloysit miktarı tahmin edilmiştir. Son olarak da SEM görüntüleri sayesinde haloysit nanodolguların matris içindeki homojen dağılımları ve EDS (Enerji Dağılımı Spektroskopisi) analizi sayesinde haloysit nanodolgununa ait Silisyum ve Alüminyum elementlerin varlığı dolayısıyla son üründe haloysit varlığı doğrulanmıştır.



KAYNAKLAR

- Anseth, K. S., Newman, S. M., & Bowman, C. N. (1995). Polymeric dental composites: Properties and reaction behavior of multimethacrylate dental restorations. İçinde N. A. Peppas & R. S. Langer (Ed.), *Biopolymers II* (ss. 177-217). Springer Berlin Heidelberg.
- Arslan, I., & Tasdelen, M. A. (2016). POSS-based hybrid thermosets via photoinduced copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition click chemistry. *Designed Monomers and Polymers*, 19(2), 155-160. <https://doi.org/10.1080/15685551.2015.1124323>
- Ávila-Orta, C. A., González-Morones, P., Agüero-Valdez, D., González-Sánchez, A., Martínez-Colunga, J. G., M.Mata-Padilla, J., & Cruz-Delgado, V. J. (2018). Ultrasound-Assisted Melt Extrusion of Polymer Nanocomposites. *Nanocomposites - Recent Evolutions*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80216>
- Babu Valapa, R., Loganathan, S., Pugazhenti, G., Thomas, S., & Varghese, T. O. (2017). An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites. İçinde *Clay-Polymer Nanocomposites* (ss. 29-81). <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46153-5.00002-1>
- Baldacchini, T. (2016). *Three-Dimensional Microfabrication Using Two-photon Polymerization*. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-01016-7>
- Bhushan, B. (2017). *Springer Handbook of Nanotechnology*. Springer.
- Brody, A. L., Bugusu, B., Han, J. H., Sand, C. K., & McHugh, T. H. (2008). Scientific Status Summary. *Journal of Food Science*, 73(8), R107-R116. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2008.00933.x>
- Chen, B. (2004). Polymer–clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms. *British Ceramic Transactions*, 103(6), 241-249. <https://doi.org/10.1179/096797804X4592>
- Crivello, J. V., & Lam, J. H. W. (1978). Dye- sensitized photoinitiated cationic polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 16(10), 2441-2451. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.170161004>
- Davidson, R. S. (1999). *Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*. Sita Tecnology Limited.

- Demir, A., & Oruç, F. (2004). Polimer Esaslı Nanoliflerin Üretimi. *Tekstil Araştırma Dergisi*, 28-30.
- Dizman, C., Ates, S., Uyar, T., Tasdelen, M. A., Torun, L., & Yagci, Y. (2011). Polysulfone/Clay Nanocomposites by in situ Photoinduced Crosslinking Polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(12), 1101-1106. <https://doi.org/10.1002/mame.201100114>
- Erem, A. D., & Özcan, G. (2013). Polimer Esaslı Nanokompozitler ve Tekstil Uygulamaları. *Tekstil ve Mühendis*, 20, 36-47. <https://doi.org/10.7216/130075992013208905>
- Fisher, J. P., Dean, D., Engel, P. S., & Mikos, A. G. (2001). Photoinitiated Polymerization of Biomaterials. *Annual Review of Materials Research*, 31(1), 171-181. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.171>
- Habiba, K., Makarov, V. I., Weiner, B. R., & Morell, G. (2014). *Fabrication of Nanomaterials by Pulsed Laser Synthesis*. 30.
- Işık Tayfı Nedir? (2015, Ocak 12). Geliş tarihi 21 Mart 2019, gönderen TÜBİTAK Bilim Genç website: <http://www.bilimgenc.tubitak.gov.tr/makale/isik-tayfi-nedir>
- Jannapu Reddy, R. (2010). *Preparation, characterization and properties of injection molded graphene nanocomposites* (Thesis, Wichita State University). Geliş tarihi gönderen <https://soar.wichita.edu/handle/10057/3726>
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., & Delvaux, B. (2005). Halloysite clay minerals — a review. *Clay Minerals*, 40(04), 383-426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>
- Keskin, S., & Arsu, N. (2006). Using 2-(N-Methyl-N-Phenylamino) acetone as photoinitiator for the polymerization of methyl methacrylate. *Polymer Bulletin*, 57(5), 643-650. <https://doi.org/10.1007/s00289-006-0620-5>
- Kloosterboer, J. G. (1988). Network formation by chain crosslinking photopolymerization and its applications in electronics. *Electronic Applications*, 1-61. Springer Berlin Heidelberg.
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(5), 1185-1189. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.1185>

- Ledwith, A., & Purbrick, M. D. (1973). Initiation of free-radical polymerization by photoinduced electron transfer processes. *Polymer*, 14(10), 521-522. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90162-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90162-6)
- Liu, M., Guo, B., Zou, Q., Du, M., & Jia, D. (2008). Interactions between halloysite nanotubes and 2,5-bis(2-benzoxazolyl) thiophene and their effects on reinforcement of polypropylene/halloysite nanocomposites. *Nanotechnology*, 19(20), 205709. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/20/205709>
- Maeda, H. (1992). The tumor blood vessel as an ideal target for macromolecular anticancer agents. *Journal of Controlled Release*, 19(1), 315-324. [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(92\)90086-7](https://doi.org/10.1016/0168-3659(92)90086-7)
- Mateo, J. L., Bosch, P., & Lozano, A. E. (1994). Reactivity of Radicals Derived from Dimethylanilines in Acrylic Photopolymerization. *Macromolecules*, 27(26), 7794-7799. <https://doi.org/10.1021/ma00104a038>
- Matsui, I. (2005). Nanoparticles for Electronic Device Applications: A Brief Review. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN*, 38(8), 535-546. <https://doi.org/10.1252/jcej.38.535>
- Mishra, M., & Yagci, Y. (1998). *Handbook of Radical Vinyl Polymerization*. CRC Press.
- Moniruzzaman, M., & Winey, K. I. (2006). Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes. *Macromolecules*, 39(16), 5194-5205. <https://doi.org/10.1021/ma060733p>
- Niihara, K. (1991). New Design Concept of Structural Ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99(1154), 974-982. <https://doi.org/10.2109/jcersj.99.974>
- Nomoto, R. (1997). Effect of Light Wavelength on Polymerization of Light-cured Resins. *Dental Materials Journal*, 16(1), 60-73,111. <https://doi.org/10.4012/dmj.16.60>
- Olaj, O. F., Kornherr, A., & Zifferer, G. (1999). Chain-Length-Dependent Termination in Rotating Sector Polymerization. 2. Evaluation of the Rate Coefficient of Bimolecular Chain Termination kt. *Macromolecules*, 32(26), 8800-8806. <https://doi.org/10.1021/ma9908550>
- Price, R. R., Gaber, B. P., & Lvov, Y. (2001). In-vitro release characteristics of tetracycline HCl, khellin and nicotinamide adenine dinucleotide from halloysite; a cylindrical mineral. *Journal of Microencapsulation*, 18(6), 713-722. <https://doi.org/10.1080/02652040010019532>

- Purbrick, M. D. (1996). Photoinitiation, photopolymerization and photocuring. J.-P. Fouassier. Hanser Publishers, Munich, 1995. pp. xii + 375, price DM198.00, sFr175.00, öS1466.00, US\$138.00, £84.00. ISBN 3-446-17069-3. *Polymer International*, 40(4), 315-315. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199608\)40:4<315::AID-PI566>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199608)40:4<315::AID-PI566>3.0.CO;2-T)
- Ramsden, J. (2018). *Applied Nanotechnology: The Conversion of Research Results to Products*. William Andrew.
- Sangermano, M. (2012). Advances in cationic photopolymerization. *Pure and Applied Chemistry*, 84(10), 2089-2101. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-12-04-11>
- Savaş, L. A., & Doğan, M. (2018). Genişleyen Grafit ve Organokilin Kabaran Amonyum Polifosfat Esaslı Polipropilen/Karbon Elyaf Kompozitlerin Alev Geciktirici, Isıl ve Mekanik Özelliklerine Etkisi. *Tekstil ve Mühendis*, 25(109), 22-29. <https://doi.org/10.7216/1300759920182510903>
- Scherzer, T. (2004). Photopolymerization of acrylates without photoinitiators with short-wavelength UV radiation: A study with real-time fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(4), 894-901. <https://doi.org/10.1002/pola.11039>
- Sencevik, R. G., & Tasdelen, M. A. (2014). Poly(methyl methacrylate)/POSS hybrid networks by type II photoinitiated free radical polymerization. *Polymer Composites*, 35(8), 1614-1620. <https://doi.org/10.1002/pc.22814>
- Sepeur, S. (2008). *Nanotechnology: Technical Basics and Applications*. Vincentz Network GmbH & Co KG.
- Sinha Ray, S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539-1641. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002>
- Vergaro, V., Abdullayev, E., Lvov, Y. M., Zeitoun, A., Cingolani, R., Rinaldi, R., & Loporatti, S. (2010). Cytocompatibility and Uptake of Halloysite Clay Nanotubes. *Biomacromolecules*, 11(3), 820-826. <https://doi.org/10.1021/bm9014446>
- Yagci, Y., Jockusch, S., & Turro, N. J. (2010). Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*, 43(15), 6245-6260. <https://doi.org/10.1021/ma1007545>

- Yılmazbayhan, A. (2006). *Maleik anhidritle graflanmış oligomerlerin ve i-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstrüzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). Hacettepe Üniversitesi.
- Young, A. R. (2006). Acute effects of UVR on human eyes and skin. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 92(1), 80-85. <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2006.02.005>
- Yuan, P., Tan, D., & Annabi-Bergaya, F. (2015). Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 75-93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>





ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Onur TURP

Doğum Yeri ve Tarihi: Görele / 11.11.1991

Adres: Bahçelievler Mah. Marmara Cad. Ulubey Sok. No:4/7 Merkez/YALOV

E-Posta: onurturp044@gmail.com

Lisans: Yalova Üniversitesi, Polimer Mühendisliği

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

(2016-2018)	TÜBİTAK-MAM	Proje Asistanı
(2018-2019)	Yalova Üniversitesi	Proje Asistanı
(2019- ...)	Impactec Kişisel Koruyucu Ekipmanlar	Üretim Sorumlusu

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Turp O.**, Tasdelen M. A. and Raihane M., Halloysite Containing Thermoset Nanocomposites via Free Radical PhotoPolymerization. *European Polymer Congress*, June 9-14, 2019 Crete, Greece.