

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYOL-EPOKSİ KİMYASIYLA POSS İÇERİKLİ HİBRİT
TERMOSET POLİMERLERİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa ÖZÇELİK

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

ŞUBAT 2017

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYOL-EPOKSİ KİMYASIYLA POSS İÇERİKLİ HİBRİT
TERMOSET POLİMERLERİN HAZIRLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mustafa ÖZÇELİK
(105101003)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

ŞUBAT 2017

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 105101003 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Mustafa ÖZÇELİK**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TİYOL-EPOKSİ KİMYASIYLA POSS İÇERİKLİ HİBRİT TERMOSET POLİMERLERİN HAZIRLANMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

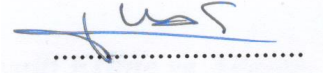
Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**
Yalova Üniversitesi



Eş Danışman : **Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL**
Bezmialem Vakıf Üniversitesi



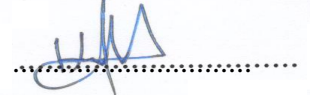
Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN**
Yalova Üniversitesi



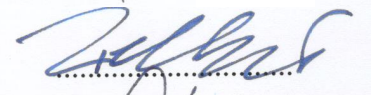
Doç. Dr. Binnur AYDOĞAN TEMEL
Bezmialem Vakıf Üniversitesi



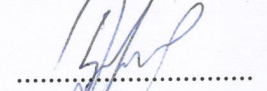
Doç. Dr. Hakan DURMAZ
İstanbul Teknik Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Ozan TOPRAKÇI
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : 06. 01. 2016
Savunma Tarihi : 06. 02. 2016

Sevgili Eşime ve Aileme,

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 emeği olan tez hocalarım sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN ve Binnur AYDOĞAN TEMEL'e teşekkür ederim.

Ayrıca jüri üyelerim Doç. Dr. Muhammet U. KAHVECİ, Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ ve Doç. Dr. Ozan TOPRAKÇI hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince her türlü desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Gör. Seda BEKİN ACAR'a ve aynı laboratuvarı paylaştığım ekip arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

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

Ocak 2017

Mustafa ÖZÇELİK

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 Nanobilim ve Nanoteknoloji.....	3
2.2 Kompozitler	3
2.3 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması	5
2.4 Kompozit Malzemelerin Özellikleri.....	7
2.5 Nanokompozitler.....	8
2.6 Polimer Nanokompozitlerin Hazırlama Yöntemleri	9
2.6.1 Eş-anlı (in-situ) polimerizasyon.....	9
2.6.2 Çözeltide harmanlama	9
2.6.3 Eriyik harmanlama	10
2.7 Nanodolgular.....	10
2.7.1 Nanokiller	11
2.7.2 Karbon nanotüpler	12
2.7.3 Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS)	12
2.8 Click Kimyası	18
2.8.1 Click kimyasının gelişimi	18
2.8.2 Click kimyası tepkimelerinin sınıflandırılması.....	20
2.8.3 Tiyol-epoksi click kimyası.....	21
3. DENEYSEL KISIM.....	25
3.1 Malzemeler	25
3.2 Cihazlar	26
3.3 G-POSS İçeren Hibrit Termoset Polimerlerin Hazırlanması.....	27
3.4 Model Çalışması.....	27
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	29
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR	39
ÖZGEÇMİŞ.....	43

KISALTMALAR

ÇDNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
DTG	: Diferansiyel termogravimetrik analiz
EDS	: Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
FT-IR	: Fourier transform infrared spektroskopisi
HN-2	: Ağırlıkça % 2 oranında G-POSS içeren hibrit termoset
HN-5	: Ağırlıkça % 5 oranında G-POSS içeren hibrit termoset
HN-10	: Ağırlıkça % 10 oranında G-POSS içeren hibrit termoset
HN-15	: Ağırlıkça % 15 oranında G-POSS içeren hibrit termoset
G-POSS	: Oktakis-glisidil polihedral oligomerik silseskuokzan
POSS	: Polihedral oligomerik silseskuokzan
TDNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
TGA	: Termogravimetrik analiz
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopu
TMTE	: Trimetilol propan triglisidil eter
TMTP	: Trimetilol propan tris(3-merkaptopropiyonat)

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Metal, seramik ve plastik malzemelerin özellikleri	4
Çizelge 4.1 : Çözünürlük test sonuçları.....	31
Çizelge 4.2 : G-POSS içeren hibrit termosetlerin POSS yüzdesine bağlı olarak çekme kuvveti (kPa), kopmadaki uzama (%) ve elastik modülü (kPa) değerleri.....	36

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Kompozit malzemelerin yapısal bileşenlerine göre sınıflandırılması	5
Şekil 2.2: Kompozit malzemelerin üretildikleri malzemeye göre sınıflandırılması	6
Şekil 2.3: Nanometrik düzeydeki boyut sayısına göre nanodolgu çeşitleri.....	10
Şekil 2.4: Nanokil dolgulu polimerik kompozitlerin yapıları.....	12
Şekil 2.5: Elmas (a), grafit (b), fulleren (c) ve karbon nanotüp (d)	12
Şekil 2.6: Poliheral oligomerik silseskuokzan (POSS) molekülü	13
Şekil 2.7: POSS molekülünün farklı kafes yapıları.....	14
Şekil 2.8: Bir tek fonksiyonu olan POSS moleküllerinin eldesi	15
Şekil 2.9: Oktaallil silseskiokzan sentezi	16
Şekil 2.10: Okta(3-glisidil propoksi) silseskioksan sentezi.....	16
Şekil 2.11: POSS topraklarının kovalent karakterde olmayan çapraz bağlayıcı gibi davranması.....	17
Şekil 2.12 : Click kimyası tepkimelerinin genel gösterimi.....	19
Şekil 2.13: Cu(I) katalizörlü azit-alkin siklokatalizasyon click kimyası tepkimesi	19
Şekil 2.14 : Click kimyası tepkimelerinin genel gösterimi.....	20
Şekil 2.15 : Tiyol-epoksi click kimyası ile doğrusal polimer sentezi ve modifikasyonu	22
Şekil 2.16 : Eş anlı tiyol-epoksi ve alkol-epoksi halka açılma tepkimelerinin şematik gösterimi	24
Şekil 3.1 : Trimetilol propan tris (3- merkaptopropiyonat) (TMTP)	25
Şekil 3.2 : Trimetilol propan triglisidil eter (TMTE)	25
Şekil 3.3 : Oktakis-glisidil-POSS (G-POSS).....	26
Şekil 4.1 : Tiyol-epoksi halka açılma tepkimesiyle hibrit filmlerin hazırlanması	30
Şekil 4.2 : Çıkış maddeleri (G-POSS: oktakis-glisidil-POSS, TPTE: trimetilol propan triglisidil eter ve TPTM: trimetilol propan tris (3-merkaptopropiyonat)) ve elde edilen hibrit filmin (HN-10) FT-IR spektrumları	31
Şekil 4.3 : G-POSS ve 1-bütantiyol'ün model tepkimesi.....	32
Şekil 4.4 : G-POSS ve G-POSS'un 1-bütantiyol tepkimesi sonucu elde edilen ürünün ¹ H-NMR spektroskopisi	33
Şekil 4.5 : G-POSS (HN-5) içeren hibrit filmin (a) düşük ve (b) yüksek çözünürlükteki TEM mikrografları ve enerji dağılım spektrumu (c)	34
Şekil 4.6 : Farklı oranlarda G-POSS içeren hibrit filmlerin TGA ve DTG termogramları	35
Şekil 4.7 : G-POSS içeren hibrit termosetlerin gerilim (%) - gerinim (kPa) eğrileri.36	

TİYOL-EPOKSİ KİMYASIYLA POSS İÇERİKLİ HİBRİT TERMOSET POLİMERLERİN HAZIRLANMASI

ÖZET

Hibrit malzemeler iki veya daha fazla malzemenin iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da ortaya yeni bir özellik çıkarmak için, mikro veya makro seviyede heterojen karışımıyla oluşan malzemeye denir. Üstün optik, termal, elektronik, fotonik, manyetik, reolojik, yapısal ve mekanik niteliklerinden dolayı bu malzemelerin kullanımı her geçen gün artmaktadır. Plastik sektöründe büyük paya sahip olan otomotiv, kaplama, biyomedikal ve paketleme sanayileri en önemli kullanım alanlarıdır. Tiyol ile epoksitler arasında gerçekleşen tepkime, özellikle hızlı olması ve yüksek verimle gerçekleşmesinden dolayı termoset polimerlerin eldesinde son zamanlarda birçok çalışmaya konu olmuştur. Polihedral oligomerik silseskuoksan (POSS) molekülleri hibrit (organik-inorganik) mimariye, silikon ve oksijenden $(\text{SiO}_{1.5})_x$ oluşan ağ yapı ile diğer organik gruplardan oluşan bir yapıya sahiptirler. POSS molekülünün polimer ile karıştırılmasıyla, polimerin yüksek sıcaklıkta kullanılabilirlik, oksidasyon direnci, mekanik özellikler, yanmazlık, ısı açığa çıkışı ve viskozite gibi birçok özelliğinde istenilen doğrultuda artışlar gözlemlenmektedir. Bu çalışmada, tiyol-epoksi tepkimesi ile oktakis-glisidil-POSS (G-POSS) molekülleri içeren hibrit termoset malzemeler hazırlandı ve elde edilen malzemelerin termal ve mekanik özellikleri incelendi. Ağırlıkça %2, 5,10 ve 15 G-POSS içeren hibrit termoset polimerlerin sentezi oda sıcaklığında havaya açık bir ortamda lityum hidroksit katalizörlüğünde, su ve tetrahidrofuran çözücü karışımında gerçekleştirildi. Elde edilen hibrit polimerlerin yapıları FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopileriyle aydınlatıldı. Termal özelliklerin termogravimetrik analiz yöntemiyle incelendiğinde G-POSS içermeyen saf polimerlere göre daha üstün özellikler sergilemiştir. G-POSS moleküllerinin polimer içinde varlığı ve homojen olarak dağıldığı enerji dağılımı X-ışını (EDS) detektöre sahip geçirimli elektron mikroskobu ile doğrulandı. Ayrıca hibrit termoset polimerlerin yapılarını C, O, S ve Si elementleri oluşturduğu kanıtlandı. Son olarak, hibrit polimerlerin mekanik özellikleri çekme kuvveti testi ile incelendi. Çekme kuvveti polimer matrisine G-POSS girmesiyle artmış, % 5 POSS varlığında maksimum değere ulaşmış ve G-POSS yüzdesinin daha fazla artmasıyla azalmıştır. % 5 POSS kullanıldığında çekme kuvveti ~ % 6, elastik modülü ise ~ % 30 oranında artmaktadır. Nanopartikül miktarının daha fazla artışıyla mekanik özellikler kötüleşmiş ve % 10 G-POSS varlığında çekme kuvveti ~ % 1.18 oranında azalmıştır. Yüksek miktarda G-POSS yüklemesinde G-POSS molekülleri toplanarak heterojen bir dağılıma sebep olmaktadır.

Anahtar kelimeler: Click kimyası, hibrit filmler, polihedral oligomerik silseskuoksan, termoset, tiyol-epoksi tepkimesi

PREPARATION OF POSS-BASED HYBRID NETWORKS VIA THIOL-EPOXY CLICK CHEMISTRY

SUMMARY

A series of hybrid networks based on polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) were prepared by thiol-epoxy click reaction using commercially available octakis-glycidyl-POSS (G-POSS), trimethylolpropane triglycidyl ether and trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) as monomers. The click reaction was simply catalyzed by lithium hydroxide and proceed readily at ambient conditions in very good yields. The incorporation of G-POSS in the network was clearly determined by transmission electron microscopy, FT-IR spectroscopy and ¹H-NMR spectroscopy that performed with a model study using 1-butanethiol and G-POSS molecules. The homogenous distribution of G-POSS up to 5% wt in the hybrid network was apparently confirmed by morphological investigations. By increasing G-POSS content higher than 5% wt, the heterogeneous dispersion of G-POSS was determined from the tensile strength measurements. The significant decrease in tensile strength was possible due to the agglomeration of G-POSS. On the other hand, thermal properties of hybrid networks was by thermogravimetric and difference thermogravimetry analyses, where all samples exhibited one-step degradation in the range of 220-500 °C. The thermal decomposition of hybrid network led to complete degradation of the organic part and favored the formation of stable, carbonaceous and inorganic residues as char. Thus, the char yields of hybrid networks were increased 6.2, 7.8, 10.1, 12.7 and 15.1% by G-POSS loadings from 0 to 15% wt. This improvement was also a proof of the incorporation of G-POSS in the hybrid networks that provide high heat resistances compared to neat sample in the absence of G-POSS.

Key words: click chemistry; hybrid networks; polyhedral oligomeric silsesquioxanes; thermosets; thiol-epoxy reaction

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmelere var olan malzemelerin cevap verememesi sonucu iki farklı malzemenin üstün özelliklerini birleştirilerek elde edilen hibrit malzemelerin üretimi daha da önem kazanmıştır. İki veya daha fazla malzemenin, iyi özelliklerini bir araya getirmek ya da yeni bir özellik katmak için makro, mikro veya nano seviyede heterojen karışımla oluşan hibrit malzemeye kompozit malzeme denir. Eğer kullanılan inorganik malzemenin boyutları nano boyutlu ise oluşan kompozit nanokompozit olarak adlandırılır. Polimer nanokompozitler de matris polimerler olarak (termoplastik, termoset veya elastomer) ve takviye malzemesi olarak, nanotüpler, nanolifler, nanokiller metal oksitler ve polihedral oligomerik silseskuokzan kullanılmaktadır. Özellikle 1.5 nm boyutta olan küp şeklindeki POSS molekülleri çoğunlukla yüksek performanslı malzeme üretiminde kullanılır. POSS molekülleri tek ya da çok fonksiyonlu organik gruplar içerebilmektedir. Bu nedenle POSS molekülleri kopolimerizasyon ve aşılama yoluyla kimyasal olarak veya fiziksel karışım şeklinde eklenmektedir.

Bu tez çalışmasında üç fonksiyonlu trimetilolpropantris(3-merkaptopropiyonat) (TMTP), trimetilolpropantriglisidil eter (TMTE) ve sekiz fonksiyonlu oktakisglisidil-POSS monomer olarak, lityum hidroksit ise katalizör olarak kullanılmıştır. Ağırlıkça farklı G-POSS besleme oranlarıyla hazırlanan hibrit termoset polimerler oda sıcaklığında ve havaya açık bir ortamda hazırlanmıştır. Elde edilen hibrit polimerlerin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopileriyle aydınlatılarak termal ve mekanik özellikleri TGA, DTG ve çekme testleriyle incelendi. Ayrıca G-POSS moleküllerinin polimer içinde varlığı ve homojen olarak dağıldığı enerji dağılımı X-ışını (EDS) detektöre sahip geçirimli elektron mikroskobu ile doğrulandı.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Nanobilim ve Nanoteknoloji

Nanobilim, nanoteknoloji ve nanomühendislik için yapılan tanımlamaların temelinde, teknoloji alandaki gelişim ve toplumsal hayatta giderek daha fazla önem kazanması yatmaktadır. Akademisyenler ve otoriteler tarafından yapılan tanımlamalarının ortak paydasında nanoteknoloji ve nanobilimin moleküler ve atomik ölçekte işlem yapıyor olması yer almaktadır.[1]

Nanobilim, “malzemelerin atomik, moleküler ve makromoleküler ölçekte manipülasyonu ve fenomenleri hakkında yapılan çalışma” şeklinde ifade edilmektedir.[2]

Nanoteknoloji kelimesi; yunancadaki “cüce” anlamına gelen “nano” ve “teknoloji” anlamına gelen “teknologia” dan oluşmuştur. Nano, herhangi bir fiziki büyüklüğün milyarda birini ifade etmekte kullanılmaktadır. 1 nm ifadesi, 5- 6 atomun aynı düzlemde dizilmesiyle elde edilecek bir boyuta karşılık gelmektedir. 10-1000 civarında atom ihtiva eden atom topaklarına ise “nanoyapılar” denmektedir.

Nanoteknoloji, metrenin bir milyarda biri olan nanometre ölçeğinde çalışmalar yapan, atom seviyesinde işlenmesiyle daha gelişmiş ve tümüyle değişmiş malzemeleri, araçları ve sistemleri elde etmeyi hedefleyen teknolojik bir alandır.

2.2 Kompozitler

Kompozit malzemeler; birden fazla malzemenin bir araya gelerek, bir biri ile etkileşime giden en az iki malzemelerin en iyi özelliklerini yeni ve gelişmiş malzemeye kazandırmak gayesi ile, basınç ve sıcaklık gibi etmenler ile fiziksel ve kimyasal bağ oluşumu neticesinde oluşan yeni malzemelerdir. İkinci dünya savaşı sırasında teknolojik gelişmelere var olan malzemelerin cevap verememesi sonucu kompozit malzemelerin üretimi daha da önem kazanmıştır.[3]

Herhangi bir malzemenin kendi başına sahip olmadığı gelişmiş özelliklerin yeni bir malzemede hayat bulabilmesi için üretilen kompozit malzemeler, elde olan malzemeye, üstün özelliklere sahip olan diğer malzemelerin karıştırılması ile oluşur. Kompozit üretiminde kullanılan malzemelerde aranan temel özellikler (Çizelge 2.1);

- Yüksek mukavemet
- Yüksek boyutsal kararlılık
- Yüksek yorulma dayanımı
- Aşınmaya karşı yüksek direnç
- Isıya karşı yüksek direnç
- Korozyona karşı yüksek direnç
- Yüksek ısı ve elektrik iletkenliği
- Düşük yoğunluk
- İyi bir yüzey kalitesi ve estetik görünüm

Çizelge 2.1 : Metal, seramik ve plastik malzemelerin özellikleri

Malzeme	Yoğunluk	Tokluk	Isıl kararlılık	Biçimlendirme	Birleştirme
Metaller	yüksek	iyi	orta	orta	orta
Seramikler	yüksek	düşük	yüksek	kötü	kötü
Plastikler	düşük	düşük	düşük	iyi	iyi

Üretilmek istenen yeni malzemede belirtilen bu özelliklere ek olarak, hangi özelliğin geliştirilmesi hedefleniyorsa o doğrultuda matris ve takviye malzemesi seçilerek istenilen özellikte yeni malzeme üretilebilir. Belli oranlarla prosese alınan matris ve takviye malzemesi seçenekleri ile yeni bir kompozit malzemenin eldesi sağlanır. Kompozit malzemeler kimi zaman avantajlarının yanında dez avantajları da beraberinde getirebilirler. Bunlardan bazıları; kompozit malzeme üretimindeki zorluklar, üretim maliyetinin yüksek olması, istenen yeni ürünün parametrelerinin tam olarak elde edilememesi ve üretilen yeni malzemenin geri dönüşümünün olmaması olarak sıralanabilir.

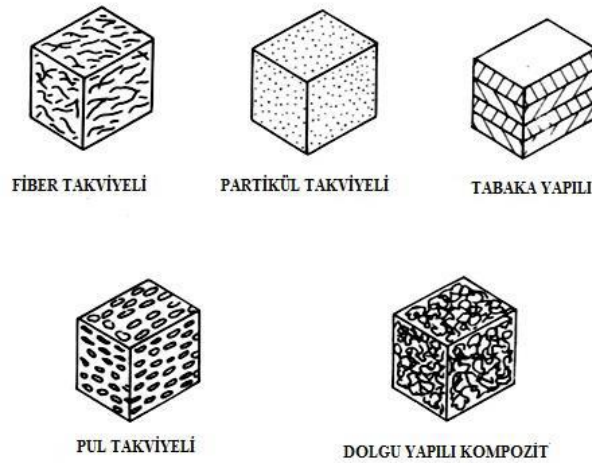
Kompozit malzemeler; matris, dolgu malzemesi ve katkı maddeleri olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bu üç bileşenden matrisin görevleri; malzemeye uygulanan yükü takviye edici dolgu bileşenine aktarmak, takviye edici bileşeni birarada tutmak ve çevresel etkilerden korumaktır. Takviye edici dolgu bileşeni; kompozit malzemeye mekanik dayanıklılık vermek, yapıya uygulanan yükü taşımak ve dayanıklılık kazandırmak amacı ile kullanılır. Katkı maddeleri ise; elde edilecek kompozit malzemeye istenilen özellikleri vermek ve performans özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılır.

2.3 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemeler için yapılan birden fazla sınıflandırma ile karşılaşmak mümkündür. Bunlardan bazıları;

- Malzemelerin kombinasyonları (Metal-organik veya metal-inorganik)
- Bileşenlerin faz karakteristikleri (Matris sistemleri)
- Bileşenlerin dağılımları (Sürekli, süreksiz)
- İşlevleri (Elektriksel veya yapısı)

Kompozit malzemelerin yapısal bileşenlerinin şekline göre sınıflandırılması Şekil 2.1'de gösterilmektedir.[4]



Şekil 2.1: Kompozit malzemelerin yapısal bileşenlerine göre sınıflandırılması

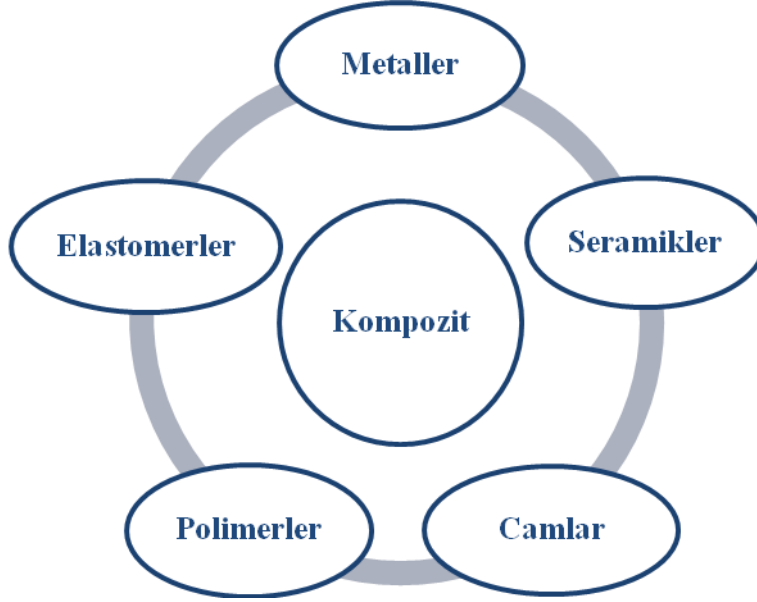
Kompozit malzemeler için yapılabilecek en genel sınıflandırma, aşağıdaki gibi ifade edilebilir.[4]

- Seramik matris içeren kompozitler

-Metal matris içeren kompozitler

-Polimer matris içeren kompozitler

Ayrıca kompozit malzemeleri üretildikleri malzemeye göre sınıflandırmak da mümkündür (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Kompozit malzemelerin üretildikleri malzemeye göre sınıflandırılması

Seramik kompozit malzemeler, metal veya metal olmayan Al_2O_3 , SiC , B_4C , TiC , ve Si_3N_4 gibi malzemelerin birden fazlasının birlikte kullanılması ile elde edilirler. Bu malzemeler, askeri amaçlı parçaların ve uzay endüstrisinde kullanılan parçalarının üretimi, elektrik ve sağlık malzemelerinin üretiminde kullanım alanı bulmaktadırlar.[5]

Polimer kompozitler, matris ile doğal veya sentetik dolgu maddesinin harmanlanması ile elde edilen malzeme grubudur. Gelişmiş mukavim özellikler, boyutsal ve ısı kararlılık, sertlik ve aşınmaya yüksek dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahiptirler. Kompozit malzemelerin % 90'ı polimer asıllı matrislerle üretilmektedir [6].

2.4 Kompozit Malzemelerin Özellikleri

Kompozit malzemeler kullanım yerinde aranan özellikleri sağlamak amacıyla hazırlandıklarından maddeler halinde özelliklerini saymak mümkün değildir. Kompozit malzemelerin özelliklerini belirleyen dört ana faktör vardır. Bunlar; matris özellikleri, takviye edici dolgunun özellikleri, arayüzey ve mikroyapı özellikleridir. Matris bileşeni veya takviye edici dolgu bileşeninin tek başına sahip olmadıkları özellikler kompozitlerinin hazırlanması ile elde edilebilmektedir. Bu nedenle kompozit malzemelerin genel olarak avantaj ve dezavantajlarından söz etmek mümkündür. Kompozit malzemelerin sağladığı genel avantajlar şu şekilde sıralanabilir:

Yüksek mukavemet; kullanım alanına göre mekanik mukavemeti değiştirilebilen kompozitler, gerektiğinde metallere göre daha yüksek mukavemet değerine sahip olarak tasarlanabilirler.

Hafiflik; kompozit malzemeler metallere oranla daha hafiftirler. Birim alan ağırlığında plastik ve metallere göre daha yüksek mukavemet değerine sahiptirler.

Elektriksel özellikler; uygun bileşenlerin seçilmesiyle üstün elektriksel özelliklere sahip kompozit malzemeler elde edilebilir. Gerektiğinde yalıtkan gerektiğinde iletken yapının elde edilmesine olanak sağlar.

Korozyon dayanımı; polimer kompozit malzemeler korozif maddelerden, hava koşullarından ve çoğu kimyasal etkilere zarar görmezler.

Şekillendirilebilme; kompleks parçalar tek işlemlerle şekillendirilebilirler ve üretim süreci ve maliyet açısından tasarruf sağlarlar.

Isı dayanımı; ısı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitler, yüksek ısı altında kullanılabilme olanağını sağlamaktadırlar.

Bütün bu olumlu yanlarının dışında kompozit malzemelerin dezavantajları da şu şekilde sıralanabilir;

İzotropi/anizotropi; kompozit malzemeler farklı yönlerde, farklı mekanik özellikler gösterebilirler.

Üretim maliyeti; kompozit malzemelerin kalitesi üretim yönteminin kalitesine bağlıdır, bu nedenle imalat hassas ve pahalıdır.

2.5 Nanokompozitler

Kompoziti meydana getiren dolgu maddelerinden en az biri nanometre (10^{-9} m) seviyesinde olan malzemeler nanokompozit olarak adlanmaktadır. Yaşadığımız günde metal, seramik, polimer gibi malzeme gruplarının nanokompozitleri hazırlanırken bu ürünlerin elde edilmesi ve niteliklerinin araştırılması hem sanayide hem de bilimsel otoritelerce yakından takip edilmektedir. Polimer nanokompozitler için bir diğer tanım ise; polimer bünyesinde dağıtılmış nano boyutlu organik veya inorganik, doğal ya da sentetik ikinci bir faz veya dolgu/katkı maddesi ihtiva eden kompozit malzemeler olarak yapılmıştır. [7].

İki fazdan oluşan ve fazlardan birinin diğerinin içinde nanometre ölçeğinde dağıldığı yeni bir malzemedir. Nanokompozitlerin saf polimerlere göre fark edilir derecede gelişmiş mekanik, termal, optik, fiziksel ve kimyasal özellikler sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte nanokompozitlerde, alışlagelmiş kompozit malzemelere göre elde edilen yanmazlık, ısıl kararlılık, mekanik, fiziksel ve bariyer özellik durumları daha gelişmiş düzeydedir. İlk olarak Toyota AR-GE ekibinin, poliamid-6 ve montmorillonit ile oluşturduğu polimer nanokompozitlerin mekanik ve bariyer özelliklerinde kayda değer gelişmeler olduğu gözlemlenmiştir. Kompozit malzemenin mekanik özelliklerini belirleyen takviye fazının fiziksel özellikleri, ısıl genleşme ve elastiklik özellikleridir. Kompozit malzemenin mukavemetini belirleyen bir diğer etken ise ana yapı içerisindeki parçacık büyüklüğüdür. Parçacık takviyeli kompozitlerin yüksek mukavemet özelliği taşıdığı görülmektedir.

1980'li yıllarda Toyota AR-GE ekibi tarafından başlatılmış çalışmalarda, nanokiller ile hazırlanan poliamit-6/kil nanokompoziti konvansiyonel dolgu malzemeleri ile hazırlanan poliamit kompozitlere göre % 60-75 oranlarında daha iyi ısıl ve mekanik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Toyota firmasının ürettiği taşıtların emniyet kemerinin imalatında nylon-6/kil nanokompozitinin kullanılması ile on yıldır devam eden nanokompozit araştırmalarından elde edilen ürünlerin endüstriyel olarak ilk kullanımına 1991 yılında başlanmıştır [8].

Sonrasında, nylon-6/kil nanokompozitlerinin otomobil motorlarında, kapılarında ve yine otomobil koltuklarının arka kısımlarının üretiminde de kullanılmaya başlandığı bilinmektedir. Bu çalışmalarda öncü olan Toyota AR-GE grubunun başlattığı nanokompozit çalışmalarının sonuçları bilimsel içerikli dergilerde 1989 yılında

yayınlanmış ve 1993'te Giannelis ile ekip üyelerinin organik solvent kullanmadan eriyik harmanlama yöntemi ile kil nanokompozitlerini hazırlaması ile yaygınlaşmıştır [9].

Nanopolimer kompozitlerin üstün özellikleri arasında düşük gaz geçirgenliği , düşük alev alma özelliği, pürüzsüzlük, düşük yoğunluk gibi yönleri de yer almaya başlamıştır.[10].

2.6 Polimer Nanokompozitlerin Hazırlama Yöntemleri

2.6.1 Eş-anlı (in-situ) polimerizasyon

Bu yöntem ile polimer nanokompozit hazırlanması, polimer zincirinin büyümesi ve nanopartiküllerin varlığında gerçekleşmesi esasına dayanır.[11]

Polimerizasyonun ısı, radyasyon veya başlatıcı ile başlatıldığı bu yöntemde nanopartikül öncelikle monomer veya monomer çözeltisi ile karıştırılır ve bu şekilde uzayan polimer zincirleri arasında nanopartiküller dağılır. Bu yöntemin avantajlarından biri polimer çözeltilisine nazaran daha düşük viskoziteye sahip monomer çözeltisi içerisinde bulunan nanopartikül agregatlarının yüksek kesme karıştırması (high shear mixing) etkisi veya ultrasound ile kırılmasıdır. Eş-anlı polimerizasyon yöntemi; içerisinde moleküler ölçekte nanopartiküllerin dağıldığı polimer nanokompozitlerin elde edilmesinde kullanılır.

Eş-anlı polimerizasyon yöntemi, termoset nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılabilen tek yöntemdir [12].

Bu polimerizasyon tekniği, termoplastik polimer nanokompozitlerinin elde edilmesinde, partikül dağılımını basitleştirmesi ve partikül-polimer ıslanabilirliğini geliştirmesi gibi büyük avantajları beraberinde getirmektedir [13].

2.6.2 Çözeltide harmanlama

Bu polimerizasyon tekniğinde polimer önce uygun bir çözücü ile çözülür ve nanopartikül boyutunda dağılmış olarak polimer çözeltilisine eklenerek karıştırılır. Son ürün çözücünün bertaraf edilmesi ile elde edilir. Çözeltide harmanlama yöntemi temel olarak, nanopartikül ve çözücü arasındaki reaksiyon sonucu nanopartiküller arasındaki Van der Waals bağlarının güçsüzleşmesi ve bu durumun polimer zincirlerinin nanopartiküller arasındaki difüzyonunu kolaylaştırması esasına

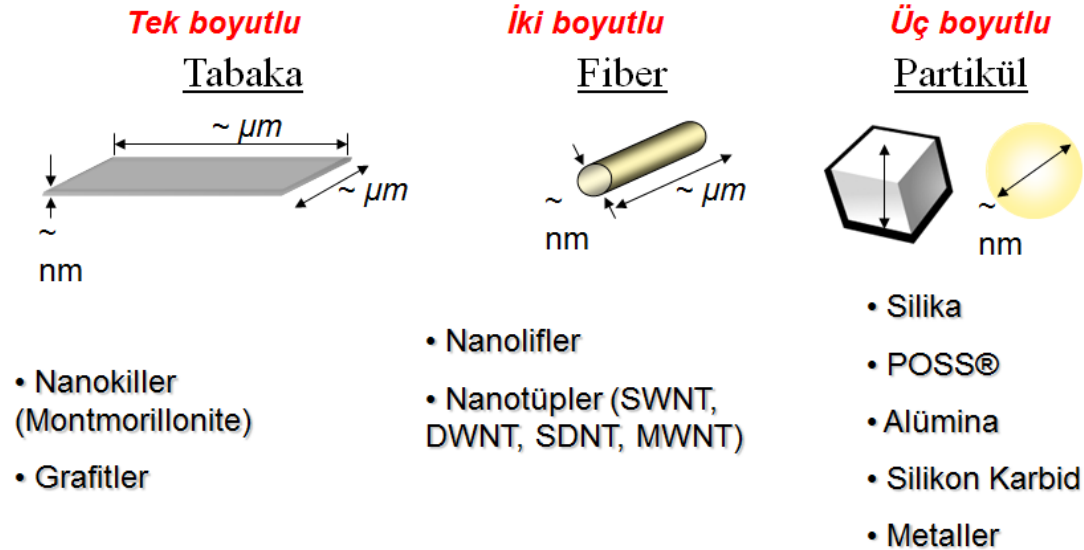
dayanmaktadır. Çok miktarda çözücüye gereksinim duyulması ve bu sebeple saflaştırma maliyetlerinin yüksek oluşu bu yöntemin en büyük dezavantajı ve ticari olarak tercih edilmemesinin sebebidir. Bu yöntem, suda çözünen polimerlerin (poli(vinil alkol), poli(etilen oksit), poli(akrilik asit)) nanokompozitlerinin hazırlanması için uygun bir yöntemdir.

2.6.3 Eriyik harmanlama

Kompozit ve nanokompozit hazırlamada en yaygın yöntem olan eriyik harmanlama nanopartikül ile polimerin nanopartiküllerin polimer eriyiğe katılması ile doğrudan karıştırılarak ısıtılması esasına dayanır. Avantajlarından birincisi; çözücüye ihtiyaç olmamasıdır. Bu ekonomik ve çevresel açıdan daha temiz bir yöntem olmasını sağlamaktadır. İkinci avantajı; enjeksiyon ve ekstrüder gibi polimer şekillendirme için kullanılan ticari işlemlerde kullanılabilmesidir.

2.7 Nanodolgular

Nanokompozitlerin sentezlenmesinde kullanılan dolgu malzemeleri nanometrik düzeydeki boyut sayısına göre tek, iki ve üç boyutlu olarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.3) [14].



Şekil 2.3: Nanometrik düzeydeki boyut sayısına göre nanodolgu çeşitleri

Tek boyutlu nanodolgular: Tek boyutlu nanodolguların bir boyutu nanometrik ölçüdeyken diğer boyutları nanometre ölçeğinden daha büyüktür. Kalınlıkları bir-iki nanometre, genişliği ve uzunluğu ise mikrometre ile ölçülebilen tabakalardan

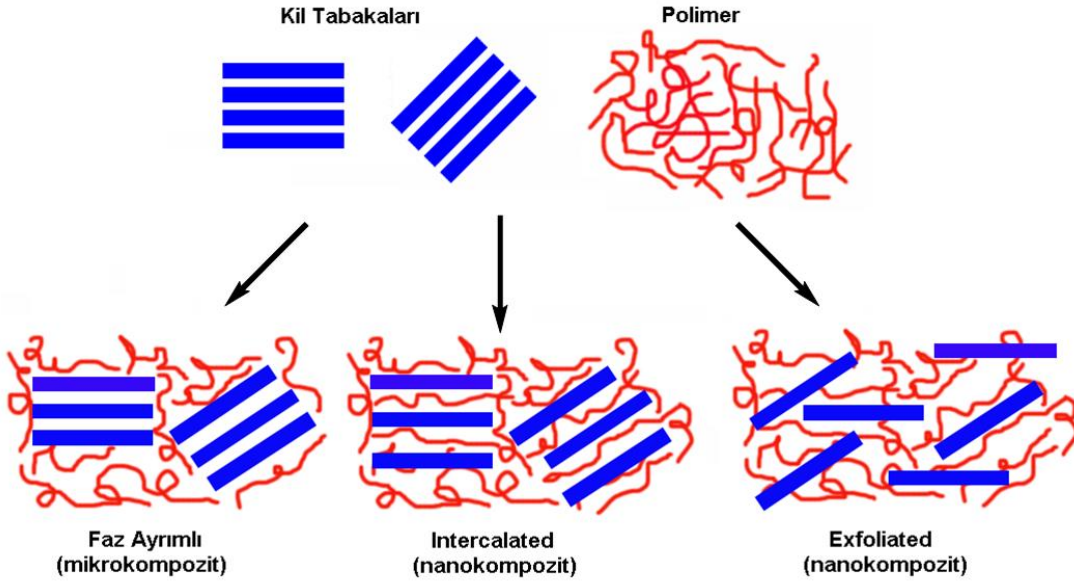
oluşurlar. Yüksek boy-en oranına sahiptirler. Kil ve grafitler tek boyutlu nanodolgulara örnek olarak gösterilebilir. Tek boyutlu nanodolgulardan nanokiller düşük maliyeti ve modifikasyonunun kolay olması sebebi ile çokça tercih edilmektedirler [15].

İki boyutlu nanodolgular: İki boyutunun nanometrik ölçüde, diğer boyutunun daha büyük olduğu bu malzemelere örnek olarak nanotüpler, nanolifler ve kil kristalleri verilebilir [16].

Üç boyutlu nanodolgular: İzo-boyutsal küresel partiküller olarak bilinen, bütün boyutları nanometrik ölçekte olan malzemelerdir. Karbon siyahı, kalsiyum karbonat (CaCO_3), alümina (Al_2O_3), çinko oksit (ZnO), silika (SiO_2) polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) gibi üç boyutlu nanodolgular da nanokompozit eldesinde yaygın biçimde kullanılmaktadırlar [17].

2.7.1 Nanokiller

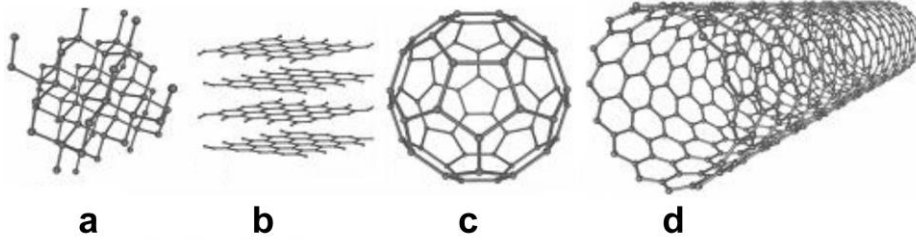
Tabakalı yapıların hidrofobik yapılması ile kil ve polimer arasında kuvvetli etkileşim elde edilir. Kil grupları ve polimer matrislerinin karışabilmesi için tabakalar arasında yer alan iyonların katyonik sürfaktanlarla (sekonder, primer, tersiyer ve kuaterner alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları) değişmesi gereklidir. Alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları polimer matrisin ıslatabilirliğini arttırmaları ve organosilikatlarda yüzey enerjisini azaltırlar bunun sonucunda daha büyük iç tabaka elde edilir. Buna ek olarak, alkilamonyum grupları polimerizasyonda kullanılacak çeşitli fonksiyonel gruplar da içerebilmektedir. Bazı durumlarda monomerler iç etkileşim ile silikat tabakaları arasına girer ve daha sonra uygun yöntemlerle polimerleştirilerek nanokompozitler elde edilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Nanokil dolgululu polimerik kompozitlerin yapıları

2.7.2 Karbon nanotüpler

Karbonun allotropu olan karbon nanotüpler, dış çapları nanometre seviyesinde olan ve tabakaların silindirik şekilde katlanmasıyla oluşan tüp biçimindeki yapılardır. Şekil 2.5’de karbonun allotropları görülmektedir [18].



Şekil 2.5: Elmas (a), grafit (b), fulleren (c) ve karbon nanotüp (d)

Karbon nanotüpler çekme dayanımı ve elastik modülü bakımından mukavim malzemelerdir. Bu durum, karbon atomları arasındaki kovalent bağlardan kaynaklanır.

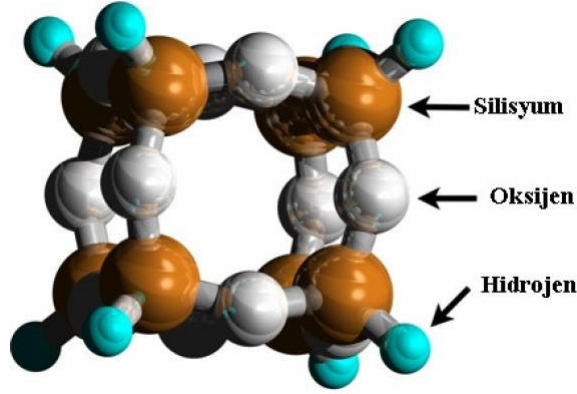
Karbon nanotüpler, çok yüksek ısı iletkenliğe sahip olan maddelerdir ve kuvvetli elektriksel özellikler göstermektedirler. Ayrıca karbon nanotüpler hem iletken hem de yarı iletken karektere sahiptirler.

2.7.3 Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS)

Polihedral silseskioksanlar POSS olarak kısaltılmaktadır. POSS hibrid (organik-inorganik) yapısı silikon ve oksijen ($(\text{SiO}_{1.5})_x$) ağ yapısını diğer organik gruplarla

beraber içerir. Yer değiştirme (sübstitüent) olarak kullanılan grupların hepsi hidrokarbon olabilir. POSS nano yapılar 1-3 nm çaplı olurlar ve en küçük silika parçacıkları olarak yani moleküler silika olarak adlandırılırlar.

Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) molekülleri monomerik ve polimerik yapıların güçlendirilmesi amacıyla ortaya çıkan yeni bir kimyasal malzemedir. POSS molekülleri üç boyutu da nanometre ölçeğinde kübik şekilli dolgu malzemeleridir (Şekil 2.6). Silseskuokzan, bir buçuk anlamına gelen “sesqui” kelimesinden türemiştir. Genel formülü $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ olan POSS molekülünde her silikon için $\frac{1}{2}$ oksijen vardır. “-ane” takısı hidrokarbon grubunu simgelemektedir (R=alkil, alkilen, aril veya arilen grupları vb.). “Polihedral” kelimesi ise birden fazla yüzü olan kafes ya da küp şeklindeki yapıyı ifade eder [19]. POSS molekülleri polimerlerin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirilmesi sebebiyle çok sayıda çalışmada yer almıştır.



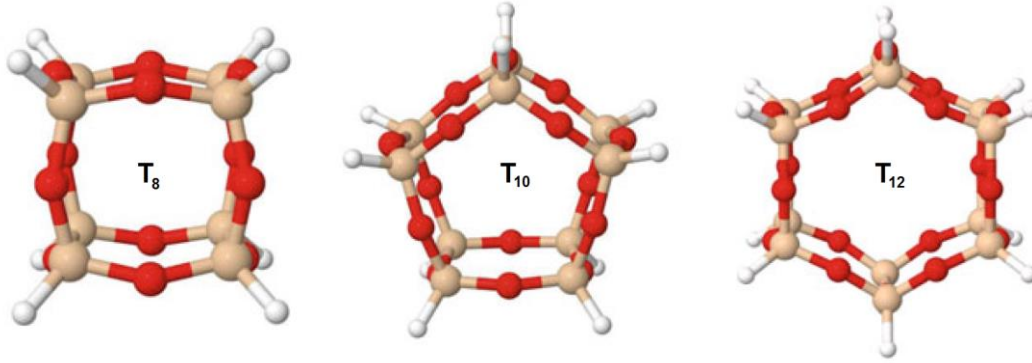
Şekil 2.6: Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) molekülü

POSS molekülleri basamaklı, kafes ve kısmi kafes gibi değişik şekillerde olabilir (Şekil 2.7). POSS molekülleri düzgün kafes yapısında olup silisyum/oksijen kafes (anorganik kısım) ve silisyum atomuna bağlı fonksiyonel hidrokarbon grupları ihtiva eder [20].

Geçmişte tam veya kısmen kapalı POSS bileşiklerinin farklı yöntemlerle hazırlandığı bilinmektedir. Kafes yapılı POSS bileşikleri, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$ ilk defa Scott [21] tarafından hazırlanmıştır. Diğer taraftan kısmi kafes mimarisindeki POSS molekülleri Brown ve Vogt [22] tarafından karakterize edilmiştir [23].

Hafif ve üstün özelliklere sahip hibrit nanokompozitlerin hazırlanması için tasarlanan POSS molekülleri, güçlendirilmiş nanokompozit malzemelerin arasında yer almaktadır. Bu yapıların üstün özelliklerinden ilki, kimyasal bileşiminin hibrit olması

ve silikon (R_2SiO) ile ($RSiO_{1.5}$) ve silika (SiO_2) arasında bir özellik göstermesidir. Bir diğeryse, moleküllerinin yaklaşık 1-3 nm boyutlarında olmasıdır. Böylelikle POSS molekülleri moleküler ölçekte bütün polimerik zincirlerin arasına rahatlıkla girebilmekte ve polimer matrisini güçlendirmektedir [24].



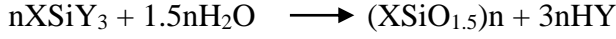
Şekil 2.7: POSS molekülünün farklı kafes yapıları

Genellikle T_8 , T_{10} ve T_{12} kafesleri olarak adlandırılan POSS molekülleri inorganik silisyum ve oksijen kafesten ($SiO_{1.5}$) $_x$ ($x= 8,10$ veya 12) oluşur. POSS molekülleri, silika parçacıklarının en küçük boyuttaki analogları gibi düşünülebilir. POSS moleküllerinin bir çoğu “Edwards Laboratuvarı” ve “Hybrid Plastics Company” tarafından hazırlanmıştır.

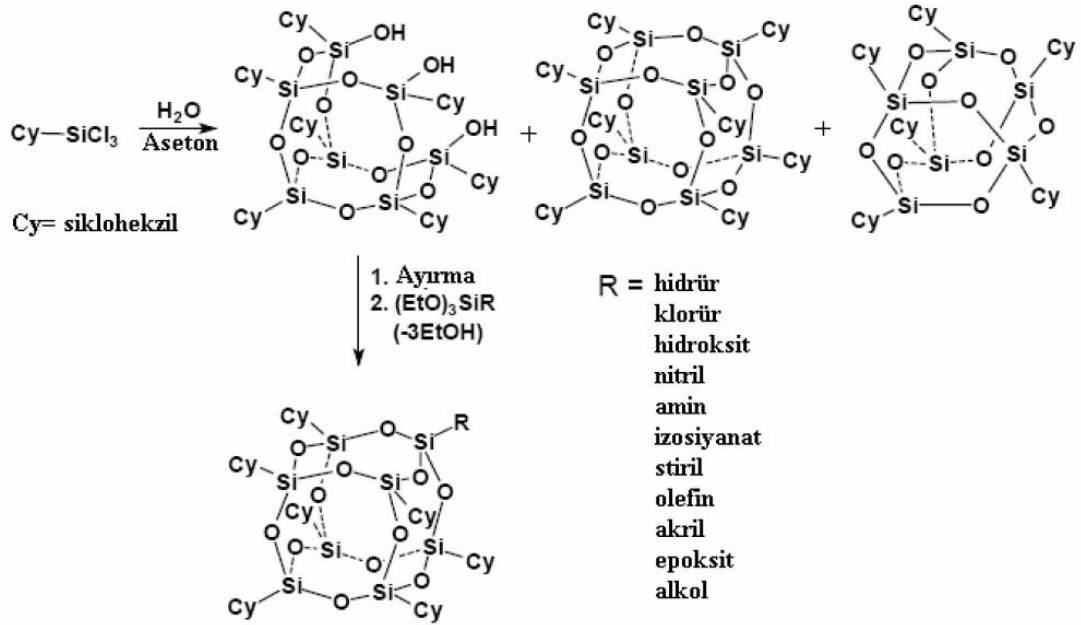
POSS molekülü çok fonksiyonlu organik gruplar ihtiva edebilmektedir. Böylelikle POSS molekülleri polimerlere karışım şeklinde eklenebilmenin yanında kopolimerizasyon ve aşılama yoluyla veya fiziksel olarak ilave edilebilmektedir. Güçlendirilmiş POSS molekülü nanokompozitler ısıl dayanımları nedeniyle yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirler ve oksidasyona karşı kararlılık gösterirler. Ayrıca alev alma özelliği az, mekanik özellikleri yüksek, açığa çıkan ısı miktarı azdır ve viskoziteleri düşüktür. Maleimide, metakrilat, norbornen, stiren, etilen ve epoksit gibi çok sayıda monomer fonksiyonlu POSS molekülünü ticari olarak temin etmek mümkündür. Karbon nanofiberler ve kil polimerik matris içerisine genellikle fiziksel olarak dağıtılabılırken, POSS kimyasal olarak matrisle bağ kurabilir. Bununla birlikte POSS monomerleri kimyasal olarak nanokompozit malzemenin bir parçası olup diğer monomerler içerisinde çözülerek kopolimerleşmede kullanılabilirler. Monomer fonksiyonlu POSS molekülleri kendi başlarına polimer eldesinde de kullanılabilirler. Fakat hacimli POSS monomerleri polimerleşmede reaksiyon karışımının entropisi

düşürür ve faz ayırımına neden olabilir. Ayrıca monomerik ya da polimerik yapıya ulaştıktan sonrada faz ayırımı gözlemlenebilmektedir.[25]

POSS ve benzerlerinin sentezlenmesi amacı ile genel iki farklı yol izlenmektedir. İlk yöntemde, Si-O-Si bağları polihedral kafes çerçevesinde birleşir ve polihedral silseskuokzan $XSiY_3$ tipi ($X= CH_3, Y= Cl, OH$ veya OR) oluşur.

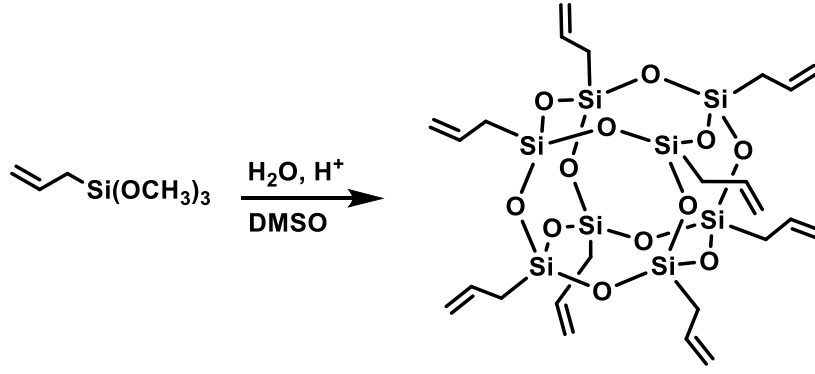


Bir diğer yöntemde ise, silisyum atomundaki fonksiyonel grupların değiştirilmesi ile yani silisyum atomuna fonksiyonel gruplar eklenmekle gerçekleştirilir. Bu yöntem bileşiğe farklı özellikler katmaktadır. Ancak bu fonksiyonel gruplar genelde alkol ve metakrilat, fluoroalkiller, fenoller, alkoksi esterler, silanlar, epoksitler, klorosilanlar, izosiyanatlar, halojenürler ve akrilatlar, alkil ve sikloalkil grupları, norborniller, nitriller, fosfinler, olefinler, silanoller, silanlar ve stirenler olup kafes yapılı $[R(SiO_{1.5})_n]$ ($n=8,9$ veya 12) bileşiğe bağlıdırlar (Şekil 2.8).



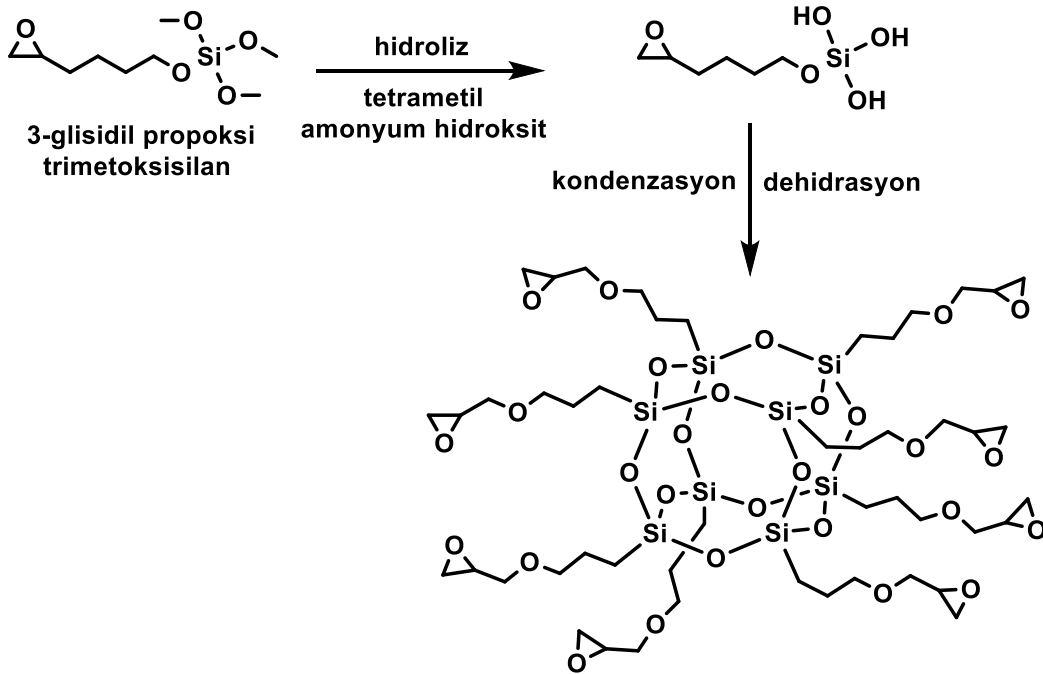
Şekil 2.8: Bir tek fonksiyonu olan POSS moleküllerinin eldesi

POSS türevleri, organoklorosilan bileşiklerinden hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ile hazırlanırlar. Kısmen kondense silseskiokzan hidroliz/kondenzasyon tepkimesinin ana ürünüdür. Kısmen kondense silseskiokzannın organosilan monomerleri ile kondense olması ile POSS türevleri elde edilebilmektedir (Şekil 2.9). [26]



Şekil 2.9: Oktaallil silseskioksan sentezi

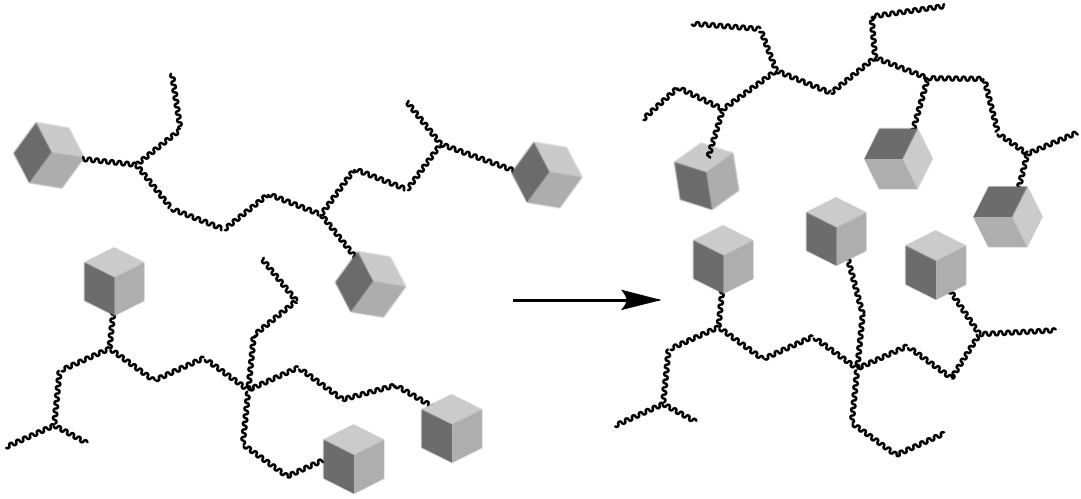
Çok fonksiyonlu POSS türevleri trialkoksisilanların ($R'Si(OR)_3$) veya triklorosilanların ($R'Cl_3$) hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ile elde edilirler. Örneğin 3-glisidil propoksi trimetoksisilan molekülünün hidrolizi ve kondenzasyonu sonucu okta(3-glisidil propoksi) silseskioksan molekülü başarıyla sentezlenmiştir (Şekil 2.10).[27] Bu tepkime sekiz fonksiyonlu farklı POSS molekülleride elde edilmesi mümkündür.[28] Bir diğer yöntemde, $(HSiO_{1.5})_8$ ve $(HMeSiOSiO_{1.5})_8$ kafes yapıları platinyum metali katalizörlüğü ile farklı alkenlerin veya alkinlerin hidrosilasyon tepkimesiyle elde edilmektedir (Şekil 2.10).[29]



Şekil 2.10: Okta(3-glisidil propoksi) silseskioksan sentezi

Çok iyi mekanik ve ısı özelliklerinden dolayı POSS modifiye nanokompozitler günümüzde ilgi çeken bir konu olmuştur.[25] POSS molekülleri polimer matris içerisine kovalent bağlanma olmaksızın ve reaktivitesine bakılmaksızın fiziksel

karıştırma ile üretilebilirler. POSS moleküllerinin matris içerisindeki topaklaşmasına neden olan POSS-POSS etkileşimidir. Fakat POSS moleküllerinin kovalent yapı oluşturabilmesi için organik monomere kopolimerizasyon ile bağlanması gerekir. POSS-POSS ile POSS-polimer etkileşimi tepkimeye önce girmeye çalışır ve POSS molekülleri polimerik zincirde askıda olmalarına rağmen topaklaşabilir (Şekil 2.11). Bu nedenle mikro faz ayrışmaları görülür.[24]



Şekil 2.11: POSS topaklarının kovalent karakterde olmayan çapraz bağlayıcı gibi davranması

POSS moleküllerinin topaklaşmasının bir sebebi de yapı içerisine eritilerek karıştırılmasıdır. Fu ve çalışma arkadaşları oktametil(T_8)POSS'un izotaktik polipropilen (i-PP) içerisindeki kristalleşmesini incelemiş ve POSS moleküllerinin i-PP'in kristalleşme hızını artırdığını gözlemlemiştir [30]. POSS miktarı % 30 oranında ilave edildiğinde i-PP'in kristalleşme hızında azalma gözlenmiştir. POSS molekülleri tek fonksiyonlu olarak komonomer olarak kullanılmaktadır. Bu kopolimerlerin sentez yöntemleri ve özellikleri literatürde ayrıntılı olarak verilmektedir [25].

POSS teknolojisinin kimyasal çeşitliliği monomer olarak oldukça fazladır. POSS monomerleri sıvı veya çözelti olarak camsı, yarı kristalin, elastomerik, ve kristalin polimerler içerisine ilave edilebilirler. Basamak tipi polimerlerin termal ve oksidatif kararlılıkları 500°C 'nin üzerinde gözlenir. Bu polimerik yapıların gaz geçirgenlikleri ve izolasyon özellikleri kullanım alanlarını artırmaktadır. Elektronik ve optik sistemler için likit kristal aygıtları, foto-dirençli kaplamalar, optik fiber kaplama, manyetik kayıt ortamları, seramik bağlayıcılar, gaz ayırıcı membranlar ve

karsinostatik ilaçlar örnek olarak verilebilir. Bu özelliklerine rağmen silseskiokzanların molekül yapıları her geçen gün daha çok incelenmiştir.

Silika, silikon ve dolgu maddelerinden farklı olarak POSS molekülleri yüzeyinde organik grup içerir. Bu sebepten dolayı POSS nanoyapıları polimer ve biyolojik sistemler ile uyum içindedir. POSS kimyasallarının bir diğer özelliği ise organik kimyasallardan farklı olarak uçucu değildir. Kokusuz ve çevre dostu olma özelliklerine sahiptirler. EdwardsAir Force Base firması büyük miktarda POSS monomerinin ve POSS reaktifinin sentezini başarmıştır. POSS nanoyapılı monomerler kopolimerizasyon, aşılama (grafting) veya karıştırma (blending) yöntemleri ile polimerik ürünlere dönüştürülebilirler. POSS hibrit malzeme özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıkta kullanılabilirliğinin kanıtı olarak yanmazlık özelliği gösterir. Si-O-Si bağları $R_8Si_8O_{12}$ ağ yapısı içerisinde HBF_4/BF_3 veya triflik asit (TfOH) gibi güçlü asitlerle bölünebilmekte ve tam olmayan yoğun ağ yapılar oluşmaktadır. Birçok POSS bileşiğini bu şekilde hazırlamak mümkündür.

2.8 Click Kimyası

2.8.1 Click kimyasının gelişimi

İlk defa 1999'da 217. American Chemical Society yıllık toplantısında Dr. Barry Sharplessin grubu tarafından ortaya atılan click kimyası benzer yayınların miktarındaki artışla çok önemli bir konu haline geldi.[31] Click kimyasının temelleri kurulduğundan bu yana, bu duyarlı ve hassas kimyasal yaklaşımın uygulamalarını tanımlayan yayınlarda patlama derecesinde artış oldu. Farklı uygulama alanlarında, ilginç etkiye sahip click kimyasının tam önemini son yıllarda, geniş bir şekilde bir makalede bulmak mümkün olacaktır.[32]

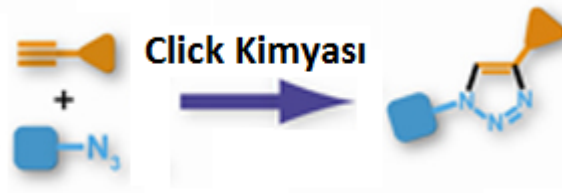
Dr. Sharpless 2001 yılında, click kimyasını; “birimsel alanda yaygın kullanımı olan, oldukça yüksek verimli reaksiyon” olarak tanımlamıştır. Stereospesifik bir reaksiyon olarak adlandırılan bu yöntemde, zararsız yan ürünler kromatografik yöntemler kullanılmadan kolayca uzaklaştırılabilir. Gerekli karakteristik aşamalar ve reaksiyon şartları su ve oksijene duyarlı olmalıdır. Başlangıçtaki materyal ve ürünlerin kolay bulunuyor olması, çözücü kullanılmaması, kullanılsa bile su gibi etkisiz olması veya kolay uzaklaştırılabilir olması ürünün izolasyonunu kolaylaştırır. Saflaştırma gerekli

olduğunda ise, kromotografik olmayan destilasyon veya kristalizasyon gibi yöntemler kullanılır.[33]



Şekil 2.12 : Click kimyası tepkimelerinin özellikleri

Kinetik kontrolle frenlenebilen bu reaksiyonlar, son derece güvenilir ve seçici süreçlerdir. Reaksiyonlar birimseldir, geniş kullanım alanlarına sahiptir, yüksek verimle gerçekleşir, kromotografik yöntemlere ihtiyaç olmadan uzaklaştırılabilen çok az miktarda yan ürün oluşturur, stereoseçicidir, gerçekleşmesi kolaydır, zararsız veya kolaylıkla uzaklaştırılabilen çözücüler gerektirir. İdeal olarak click kimyası için kullanılacak reaktantlar ve materyaller kolaylıkla bulunabilir olmalıdır (Şekil 2.13). Petrokimya endüstrisinde alkan buharlarının parçalanması yolu ile elde edilebilen veya doğadan kolaylıkla temin edilebilen materyaller bu güçlü yaklaşımın kullanışlı bir rastlantı olduğunu göstermektedir.



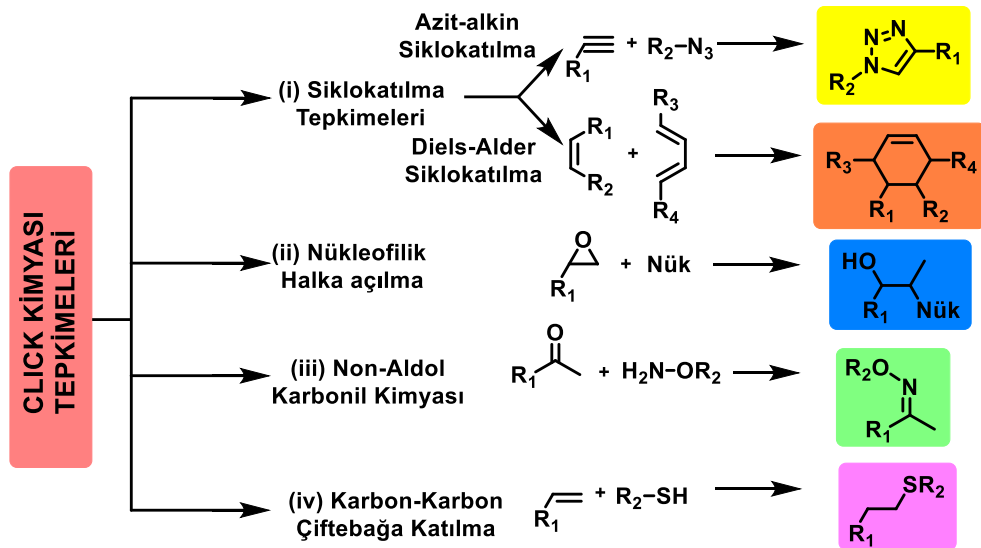
Şekil 2.13: Cu(I) katalizörlü azit-alkin siklokatılma click kimyası tepkimesi

Bu yeni reaksiyon modeli 1,4-disüstitüe 1,2,3-triazol (anti-1,2,3-triazol) için seçicidir ve hemen hemen tamamının dönüşümü ile yürür ve herhangi bir grup korumaya ihtiyaç duyulmaz. Genellikle hiçbir saflaştırma işlemi gerektirmez. Bu mükemmele yakın reaksiyon click kimyası ile eş anlamlı sayılır ve sıklıkla click reaksiyonu olarak bilinir. Bu güçlü bağlanma şekli sürecin son derece mükemmel

olduğunu ispat etmiş ve click kimyası konsepti bir idealden bir gerçeğe dönüşmüştür.[34]

2.8.2 Click kimyası tepkimelerinin sınıflandırılması

Daha önce de bahsedildiği gibi click kimyası, çok az saflaştırma gerektirir veya hiç gerektirmez. Ayrıca yüksek verimli gerçekleşen basit güçlü bir reaksiyon grubunu kapsamaktadır. Click kimyası tepkimeleri günümüze kadar dört ana sınıf altında toplanmıştır. İlk sınıfı siklokatılma tepkimeleri olarak bilinen 1,3-dipolar ve Diels-Alder halka katılma tepkimeleri oluşturmaktadır (Şekil 2.14). İkinci sınıfı nükleofilik halka açılma tepkimeleri oluşturmaktadır. Bu tepkimeler ayrıca siklik sülfatlar, epoksitler, aziridinler gibi gergin heterosiklik elektrofillerin açılması olarak adlandırılırlar. Üçüncü sınıfı non-aldol tipi karbonil kimyası tepkimelerinden oluşmaktadır. Bu tepkimelerde aminler, hidrazonlar, tiyöreler, oksim eterler ve ürelerin tepkimelerini içerir. Aldol tipi karbonil reaksiyonları düşük termodinamik hareket gücüne sahiptirler. Bundan dolayı reaksiyonların gerçekleşme süreleri daha uzundur ve yan ürünler oluştururlar. Bu sebeple reaksiyonlar click reaksiyonları olarak kabul edilmezler. Dördüncü sınıfı ise karbon-karbon çoklu bağına katılma tepkimeleri oluşturmaktadır. Bu katılma tepkimelerine örnek olarak; nitrosil halojen katılmaları, dehidroksilasyon, aziridasyon sulfonil halojen katılmaları, epoksidasyon, Michael katılmaları verilebilir.[35]

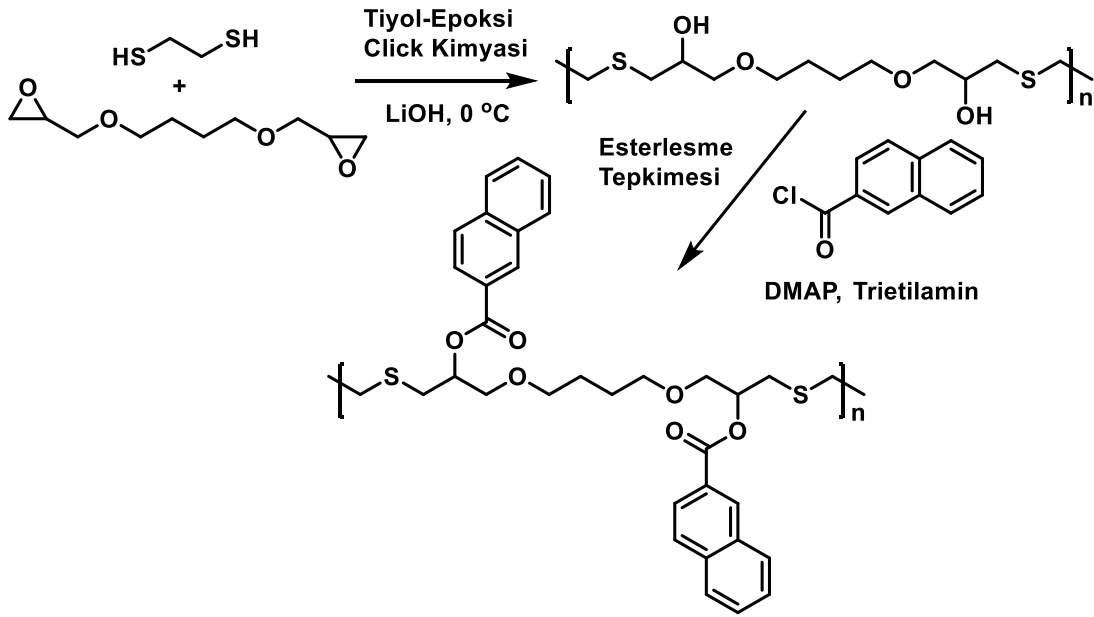


Şekil 2.14 : Click kimyası tepkimelerinin genel gösterimi

2.8.3 Tiyol-epoksi click kimyası

Son yıllarda, polimerlerin sentezi ve modifikasyonu "click" kimyası tepkimeleriyle büyük ilgi görmüştür. Bunun en önemli sebebi "click" kimyasının karakteristik özelliğidir. Bu tepkimelerin yüksek verimlilikle sonuçlanmaları, kantitatif olmaları yanında çevre dostu koşullarda gerçekleşmesi önemlidir. Üstün özelliklerinden dolayı yüzey kaplama uygulamalarına çeşitli yenilikler katmak mümkündür. Tiyol-epoksi sistemleri de "Click" tepkimesi olarak sınıflandırılır ve geniş uygulama alanlarına sahiptir. Fakat hazırlanan formülasyonların katalizör istemesi ve reaktivitesinin düşük olması gibi önemli sorunları mevcuttur.[36-38]

Tiyol-epoksi click tepkimesi ılıman koşullar altında çalışabilir. Bu tepkimenin basit ve etkin bir yöntem olduğunu göstermiştir. Bu işlemin bir avantajı ise, reaktif hidroksil grubunun tepkimenin tamamlandıktan sonra elde edilmesidir. Birincil hidroksil grubu ikincil hidroksil grubuna göre daha fazla reaktiftir ve bir asit grubu ile tepkimeye girerek ester gruplarına dönüştürülebilir. Bu özellik sayesinde tiyol-epoksi click tepkimesi sonucu elde edilen ürünlerde ikinci bir tepkimede kullanılabilen ikincil alkol grupları olan, üretilen, esterleşme ve eterleşme doğrudan oluşmaktadır. Literatürde doğrusal polimer ve çapraz-bağlı termoset sentezleriyle ilgili birkaç çalışma yayınlanmıştır ancak tiyol-epoksi click kimyasıyla ilgili çok fazla çalışma mevcut değildir. Örneğin, bis-epoksit ve bis-sülfür bileşiklerinin AA ve BB gibi tip monomerler olarak kullanılması sonucu doğrusal polimerler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu monomerlerin hem düşük maliyetli olması hemde ticari olarak kolay bulunması oldukça ilgi uyandırmıştır. Bu yöntemin avantajlarından biride sentezlenen polimerler üzerinde hidroksi grupları barındırmasıdır. Bu gruplar polimerizasyon sonrası modifikasyonlarda kullanılarak fonksiyonel polimerlerin iki aşamalı sentezini mümkün kılmıştır (Şekil 2.15).



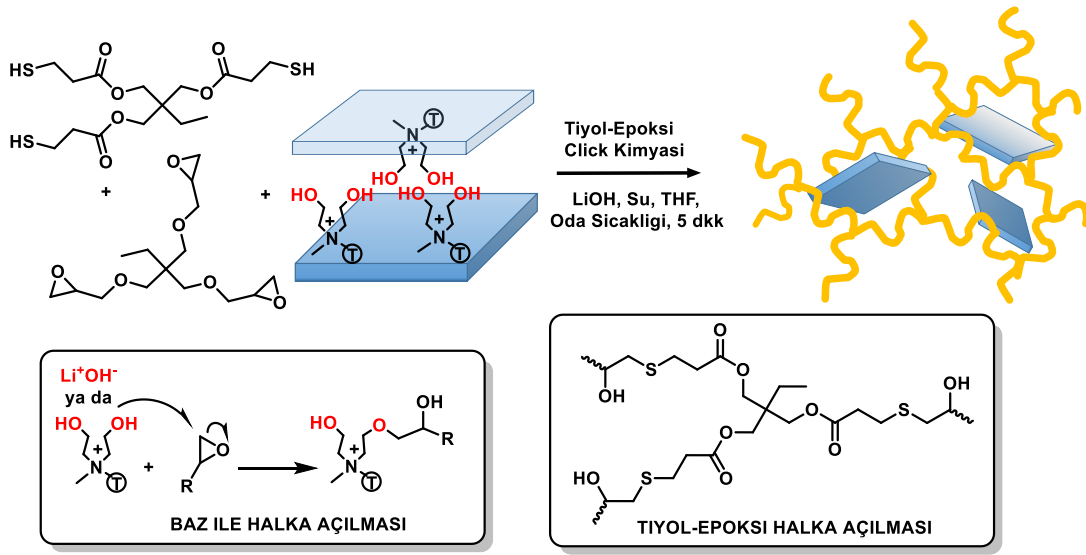
Şekil 2.15 : Tiyol-epoksi click kimyası ile doğrusal polimer sentezi ve modifikasyonu

Bir başka çalışmada poli(etilen glikol) (PEG)-bazlı hidrojel malzemelerin hazırlanması için tiyol-epoksi click kimyası tepkimesi kullanılmıştır. Bu amaçla, pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropiyonat) ve diglisidil eter sonlu PEG polimeri arasındaki tetrabütil amonyum fluorür katalizörlüğünde gerçekleşen tepkime sonucu çapraz-bağlı ağ yapılar sentezlenmiştir. Esterleşme tepkimesinde kullanılan reaktif hidroksil grubu arzu edilen fonksiyonel gruplar ile kolaylıkla hidrojele monte edilmiştir. Böylelikle, başlangıç maddeleriyle basit iki aşamalı bir yöntemle elde edilmiş ve ticari olarak temini kolay hidrojellerin sentezi mümkündür. Ayrıca, bu yöntemin sistematik mekanik değişimin yanı sıra hidrojellerin su tutma kapasitelerini de geliştirdiği bildirilmiştir .[38-42]

Başka bir çalışmada, kromatografik uygulama için makro gözenekli monolitik yapıların üretiminde alkali katalizörlü tiyol-epoksi click kimyası kullanılmıştır. Bu konuda polimerik monolitik kolonların click polimerizasyonu ile hazırlanması için çok fonksiyonlu tiyol monomeri pentaeritritol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) ya da trimetilol propan tris(3-merkaptopropiyonat) başlangıç maddeleri ve tetrafeniloletan glisidil eter kullanılmıştır. Bu tepkimenin yüksek verimle gerçekleştir ve organik monolitlerin serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen geleneksel polimetakrilat (akrilat) organik monolitlere göre daha iyi ısı ve kimyasal kararlılık sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca, basamaklı polimerizasyonla daha düzenli faz

ayrılması gözlenmiştir. Elde edilen organik monolitler radikal polimerizasyonla sentezlenmiş olan organik monolitlere göre daha iyi üç-boyutlu iskelete sahip bir mikroyapıdadırlar. Son derece düzenli olan bu organik monolitler, kapiler sıvı kromatografî analizlerinde yüksek ayırma gücü sergilemişlerdir. Örneğin, alkilbenzenler, fenoller, bazik ve asidik bileşikler gibi farklı bileşiklerin yüksek seçicilikle ayrılması sağlanmıştır. Bu sonuçlara göre, yüksek verimlilik ve ayırma gücüne sahip polimerik monolitler hazırlanmasında tiyol-epoksi "click" kimyası gelecek vaat eden bir yöntem olacaktır.[43-45]

Bir başka çalışmada termoset/kil nanokompozitleri tiyol-epoksi click tepkimesi kullanılarak hazırlanmıştır. Burada lityum hidroksit katalizör üç fonksiyonlu trimetilolpropantriglisidil eter (TMTE) monomer ve yine üç fonksiyonlu trimetilolpropantris(3-merkaptopropiyonat) (TMTP) kullanılmıştır. Nanokil olarak ta iki tane hidroksil grubu barındıran arası açılmış Southern Clay firmasının Cloisite 30B kodlu yapısında organomodifiyeli killer tercih edilmiştir. Tepkimeler havaya açık bir ortamda ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tepkime mekanizması incelendiğinde TMTE ve TMTP'nin tiyol ve epoksi grupları arasında nükleofilik halka açılması beklenir ancak bir benzer tepkimede TMTE ile Cloisite 30B'nin hidroksi ve epoksi grupları arasında yine halka açılması gerçekleştiği tahmin edilmektedir. İlk tepkime termoset polimer matrisini oluştururken ikinci tepkime ise bu tabakaların aralarının açılmasını ya da tamamen polimer matrisi içerisinde rastgele dağılmasını sağlamaktadır. Böylelikle polimerizasyon ile eş-anlı gerçekleşen termoset/kil nanokompozitleri ile nanokompozit oluşumu başarılı bir şekilde hazırlandı (Şekil 2.16).

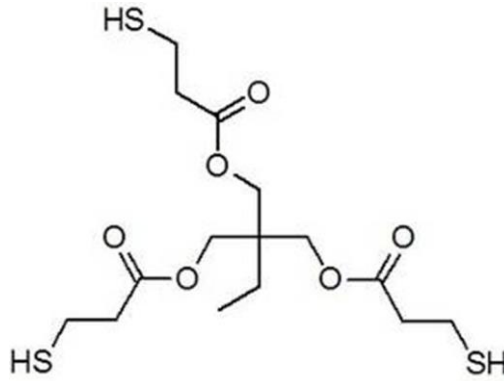


Şekil 2.16 : Eş anlı tiyol-epoksi ve alkol-epoksi halka açılma tepkimelerinin şematik gösterimi

3. DENEYSEL KISIM

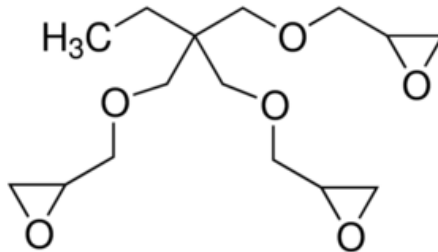
3.1 Malzemeler

Trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) (TMTP) Sigma-Aldrich firmadan temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır. TMTP'nin saflığı % 95, molekül ağırlığı 398,56 g.mol⁻¹ ve yoğunluğu 1,21 g.cm⁻³'tür. Dallanmış yapıda bulunan TMTP'nin bir molekülünde 3 fonksiyonel tiyol grubu bulunmaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 : Trimetilolpropan tris (3- merkaptopropiyonat) (TMTP)

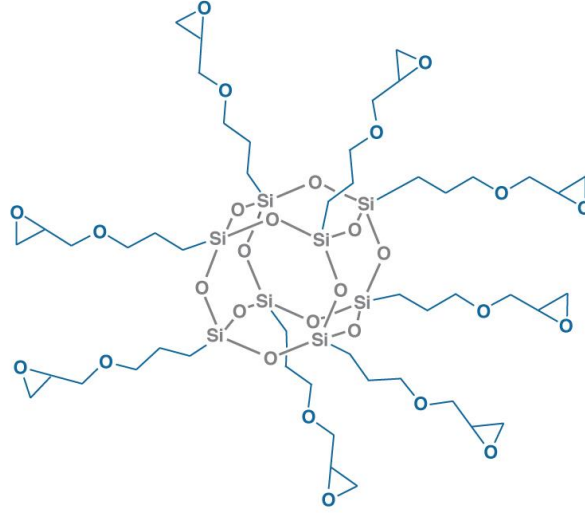
Trimetilolpropantriglisidil eter (TMTE) Sigma-Aldrich firmadan temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır. TMTE'nin saflığı % 80 molekül ağırlığı 302,36 g.mol⁻¹ ve yoğunluğu 1,157 g.cm⁻³'dir. Dallanmış yapıda bulunan TMTE'nin bir molekülünde 3 fonksiyonel oksiran/epoksi halkası bulunmaktadır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 : Trimetilolpropan triglisidil eter (TMTE)

Dolgu olarak kullanılan Oktakis-glisidil-POSS (EP0409) Hibrid Plastik firmasından temin edilmiş ve herhangi bir ön işlem yapılmadan kullanılmıştır (Şekil 3.3). Molekül ağırlığı 1337.9 g/mol, şeffaf, hafif sarımsı oda sıcaklığında viskoz sıvı

şeklinde bulunmaktadır. Su ve heksanda çözünmezken THF, kloroform ve toluende çözünmektedir.



Şekil 3.3 : Oktakis-glisidil-POSS (G-POSS)

Ayrıca 1-bütantiyol (99%, Sigma-Aldrich, Germany), and lityum hidroksit (LiOH, 99.95%, Sigma-Aldrich, Germany), dimetil sülfoksit (99.9%, Merck, Germany), tetrahidrofuran (99.9%, Sigma-Aldrich, Germany) ve deiyonize su saflaştırma yapılmadan doğrudan kullanılmıştır.

3.2 Cihazlar

Manyetik Karıştırıcı

Kimyasal tepkimelerin gerçekleştirilmesinde kullanıldı.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ($^1\text{H-NMR}$)

Sentezlenen bileşiklerin yapı tayin çalışmalarında ^1H NMR ölçümleri CDCl_3 ve $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ standardı varlığında, Bruker AC250 (250.133 MHz) cihazı kullanılarak yapılmıştır.

FT-IR Spektrometresi

FT-IR spektrumu ATR aparatı (ZnSe, Pike Miracle) ve kadmiyum tellürid (MCT) dedektörüne sahip Perkin Elmer Spectrum One cihazı kullanılarak alınmıştır. Çözünürlük 4 cm^{-1} 'dir ve 0.2 cm/s hızında 16 kez taramalı sistem kullanılmıştır.

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizler (TGA) Perkin-Elmer Diamond TA/TGA cihazı ile 10 °C/dakikalık ısıtma hızında ve azot akışı (20 mL/dak) altında yapılmıştır.

Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Örneklerin morfolojileri 200 kV'lık FEI Tecnai™ G² F30 marka geçirimli elektron mikroskobu ile incelendi. Test örnekleri yaklaşık 100 nm olacak şekilde EMUC₆ + EMFC₆, Leica marka ultramikrotom cihazıyla hazırlandı. Hazırlanan numunelerin ölçümleri karbon kaplamalı delikli ızgaralarda gerçekleştirildi.

Mekanik Testler

Örneklerin mekanik testleri Yalova Üniversitesi Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan Zwick marka çekme-kopma cihazıyla yapılmıştır. Örnekler DIN EN ISO 527-1 standartına göre 5 mm/s hızla çekilmiştir. Her örnek için 3 adet test numunesi ölçülmüştür.

3.3 G-POSS İçeren Hibrit Termoset Polimerlerin Hazırlanması

Dört farklı deney tüplerinin her biri içerisine 0,5 ml TMTP, 0,4 ml TMTE ilave edildi. Üzerine solvent olarak 4,5 ml THF eklendi ve manyetik karıştırıcı ile birlikte oda sıcaklığında 2 dk karıştırıldı. Üç deney tüpüne kütlece 2, 5 10 ve %15'lik olmak üzere ayrı ayrı oktakis-glisidil-POSS (G-POSS) eklendi ve karıştırılmaya devam edildi. Her bir deney tüpüne 0,5 ml deiyonize su içerisinde çözülmüş 23 mg LiOH çözeltisi katalizör olarak ilave edildi ve jelleşme olması beklendi. Reaksiyon ekzotermik olmasından dolayı sıcaklık artışı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte karışımın jelleşmeye başladığı çıplak gözle fark edilmiştir. Yaklaşık 5 dakika sonunda tamamen termoset bir yapı elde edildi. Nanokompozitlerin elde edildiği tüplerin ağzı açık bırakılarak solventin uçması sağlandı. Mekanik testler için filmler 1 cm genişliğinde 5 cm uzunluğunda şerit halinde kesilerek hazırlandı.

3.4 Model Çalışması

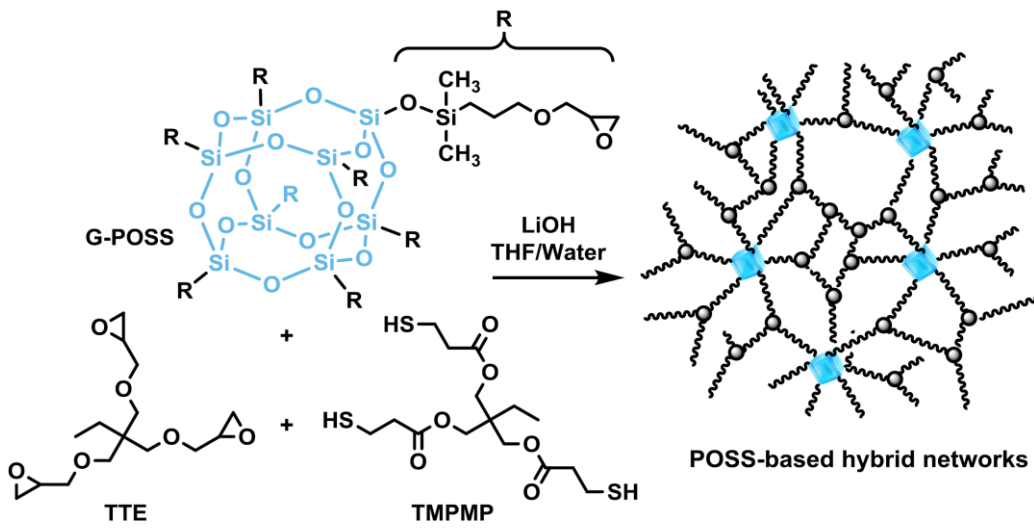
Model çalışmasında oktakis-glisidil-POSS (G-POSS) yerine 1-bütantiyol kullanılarak yukarıdaki prosedür takip edilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Hibrit malzemeler özellikle inorganik ve organik bileşenlerin nanoseviyesinde birleştirilmesi sonucu üstün özellikler sergilemektedir. Bu malzemelerin sentezinde genellikle iki farklı yöntem takip edilmektedir. İlk yöntemde iyi tanımlanmış çıkış maddeleri tepkimeye sokularak hibrit malzemeler elde edilmektedir. Fakat son üründe başlangıç ürünleri kendi özelliklerini korumaktadır. İkinci yöntemde ise başlangıç maddeleri özelliklerini kaybederek yeni özelliklere sahip hibrit malzemeler oluşturmaktadır.

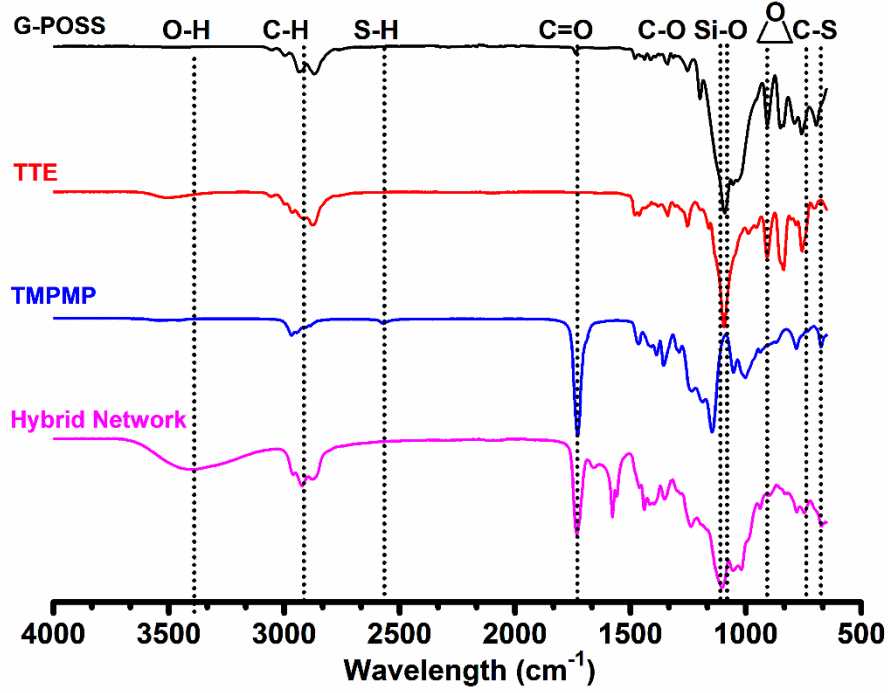
Tiyol-epoksi arasında gerçekleşen tepkimeler genellikle reaktivitesinin düşük olması ve katalizör istemesi gibi nedenlerden dolayı fazla tercih edilmemektedir. Son yıllarda uygun bir alkali baz ile katalizlenen tiyol-epoksi tepkimesi click kimyası tepkimesi olarak ön plana taşınmıştır.[46] Bu tepkime genellikle oda sıcaklığında havaya açık bir ortamda lityum hidroksit ya da potasyum hidroksitin sulu çözeltileri katalizör olarak kullanıldığı koşullarda gerçekleşmektedir. Bu tepkimenin önemli bir avantajı ise, reaktif ikincil hidroksil grubunun tepkimenin tamamlandıktan sonra elde edilmesidir. Bu grup bir asit ya da izosiyanat grubu ile tepkimeye girerek ester ya da üretan gruplarına dönüştürülebilir. Bu sayede tiyol-epoksi click tepkimesi sonucu elde edilen ürünlerin kolaylıkla modifiye edilmesi söz konusudur. Diğer taraftan epoksit gruplarının hem asidik hem de bazik koşullarda halka açılması tepkimesi verdiği bilinmektedir. Epoksitin yüksek halka gerilimi nedeniyle nükleofil eklenmesiyle halka açılması daha kolay gerçekleşir. Sulu hidroksit çözeltisiyle bir trans 1,2-diol oluştururken alkol içinde bir trans 1,2-alkoksi alkole dönüşmektedir. Epoksitlerin ayrıca aminlerle kolaylıkla halka açılması tepkimesi verdikleri bilinmektedir ve genellikle epoksi reçinelerin kurlenmesi için alifatik ya da aromatik diaminler tercih edilmektedir.

Bu tez çalışmasında üç fonksiyonlu trimetilolpropantris(3-merkpto propiyonat) (TMTP), trimetilolpropantriglisidil eter (TMTE) ve sekiz fonksiyonlu oktakisglisidil-POSS monomer olarak, lityum hidroksit ise katalizör olarak kullanılmıştır. Ağırlıkça farklı G-POSS besleme oranlarıyla hazırlanan hibrit termoset polimerler oda sıcaklığında ve havaya açık bir ortamda hazırlanmıştır. Tepkime mekanizması incelendiğinde TMTP ile G-POSS ve TMTE'nin tiyol ve epoksi grupları arasında nükleofilik halka açılma mekanizması üzerinden gerçekleşmiştir. Sonuç olarak farklı oranlarda (%2, 5, 10 ve 15) inorganik G-POSS içeren hibrit filmler hazırlanmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 : Tiyol-epoksi halka açılma tepkimesiyle hibrit filmlerin hazırlanması

Tiyol-epoksi halka açılma tepkimesiyle hibrit film oluşumu FT-IR spektroskopisi yöntemiyle takip edildi. Çıkış malzemeleri olan oktakis-glisidil-POSS, trimetilolpropan triglisidil eter ve trimetilolpropan tris (3-merkaptopropionat)'a ait epoksit ve tiyol bandları sırasıyla 910 ve 2680 cm^{-1} bölgesinde gözlemlendi. Halka açılma tepkimeleri sonrası her iki karakteristik bandlar tamamıyla kaybolmuştur. Ayrıca çıkış maddelerine ait alifatik C-H, C=O ve C-O-C bandları 2890, 1740 ve 1100 cm^{-1} civarında termoset/kil nanokompozite ait grafikte tespit edilmiştir. Diğer taraftan oluşan karbon-sülfür bağının pikleri de 710-600 cm^{-1} civarında çıkmıştır. Ayrıca halka açılmasından dolayı sentezlenen termoset polimerde aşırı miktarda hidroksil gruplarının olduğu 3200-3600 cm^{-1} bölgesinde çıkan hidroksil bandlarının görülmesiyle de ispatlanmıştır.



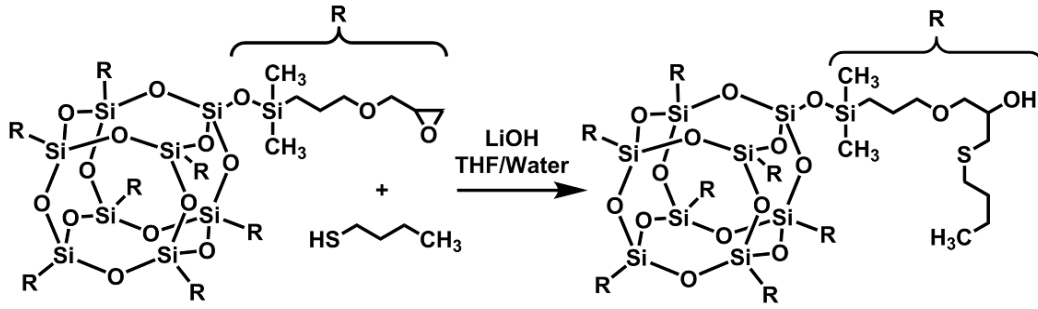
Şekil 4.2 : Çıkış maddeleri (G-POSS: oktakis-glisidil-POSS, TPTE: trimetilol propan triglisidil eter ve TPTM: trimetilol propan tris (3-merkaptopropionat)) ve elde edilen hibrit filmin (HN-10) FT-IR spektrumları

Elde edilen hibrit filmlerin çözünürlükleri çeşitli çözücülerde test edildi (Çizelge 4.1). Tüm çözücülerde katı örneklerin çözünmeden kaldığı ve çözelti renginde hepsinin şeffaf olduğu tespit edildi. Bu sonuçlar elde edilen hibrit filmlerin termoset karakterli olduklarını ortaya koymuştur.

Çizelge 4.1 : Çözünürlük test sonuçları

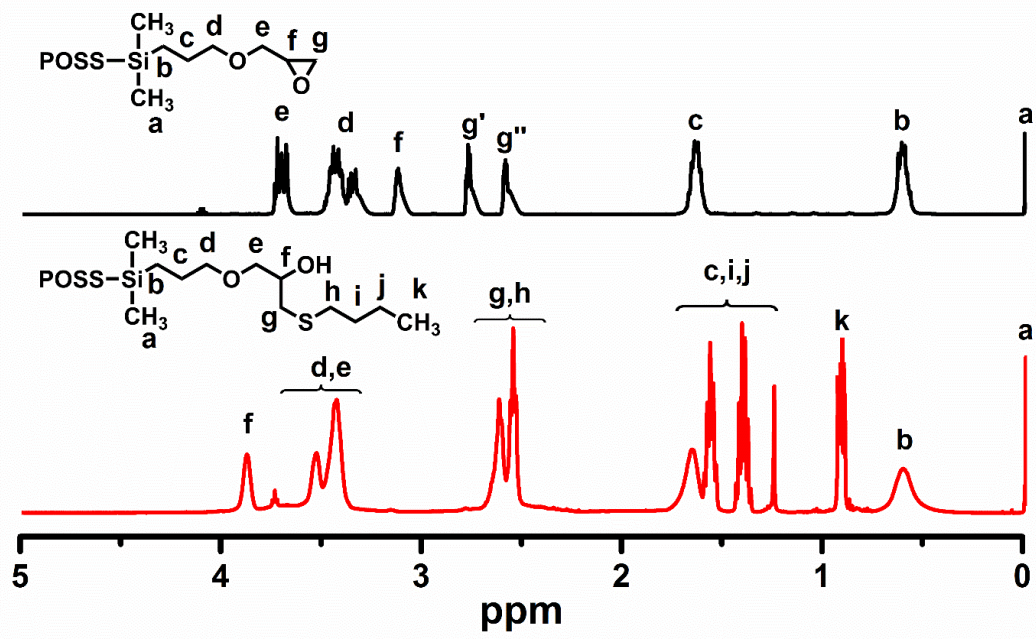
Çözücü	Çözünürlük	Çözelti Rengi
Aseton	Çözünmedi	Şeffaf
Asetonitril	Çözünmedi	Şeffaf
Dietil eter	Çözünmedi	Şeffaf
N-Dimetilasetamid	Çözünmedi	Şeffaf
Dimetilsülfoksit	Çözünmedi	Şeffaf
1,4-Dioksan	Çözünmedi	Şeffaf
n-Hekzan	Çözünmedi	Şeffaf
Kloroform	Çözünmedi	Şeffaf
Metanol	Çözünmedi	Şeffaf
Su	Çözünmedi	Şeffaf
Tetrahidrofur	Çözünmedi	Şeffaf

G-POSS molekülünün hibrit filmin bir parçası olduğunu ispat etmek için tek fonksiyonlu 1-bütantiyol molekülüyle tepkimeye sokularak elde edilen ürün ¹H-NMR spektroskopisi ile incelendi. Tepkime koşulları hibrit filmlerin hazırlanma koşullarıyla birebir aynı olmasına dikkat edilerek, sadece tiyol olarak 1-bütantiyol kullanıldı (Şekil 4.3). Tepkime yine lityum hidroksit katalizörlüğünde oda sıcaklığında THF/su karışımında gerçekleştirilmiştir.



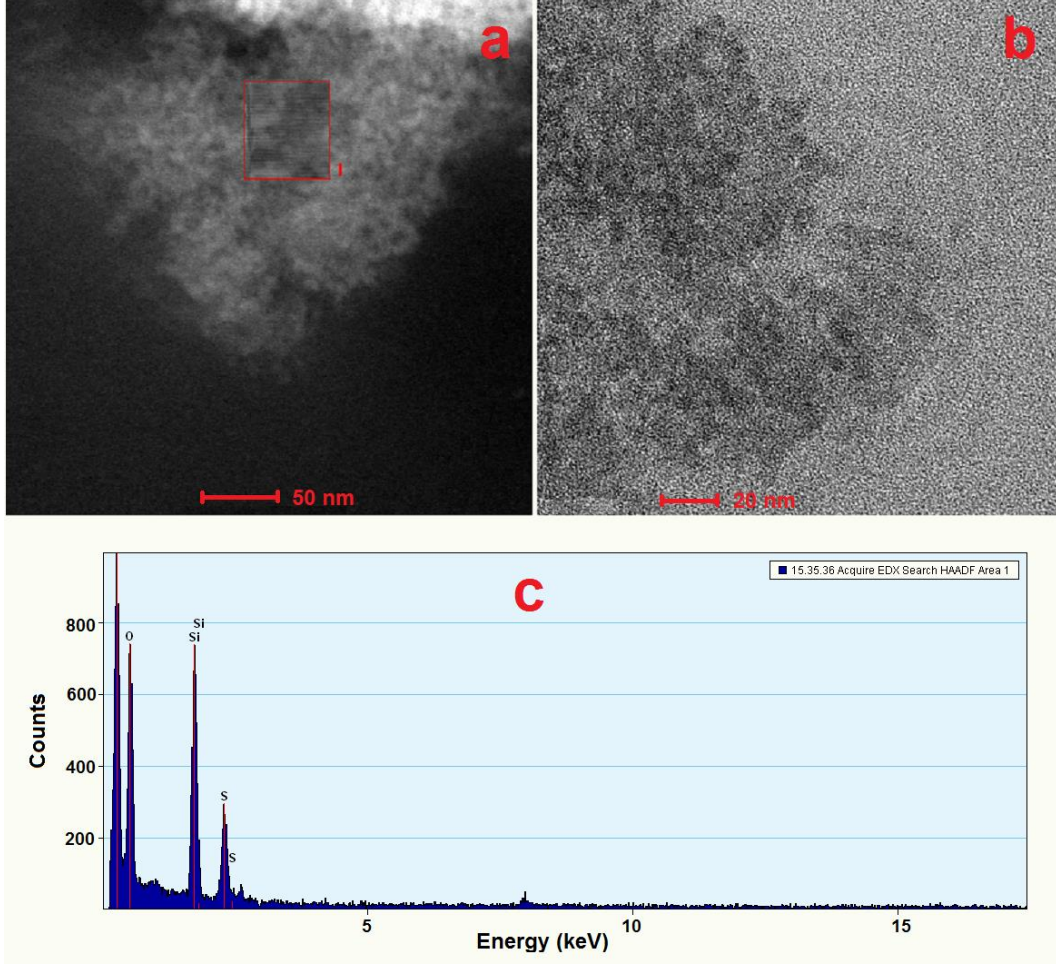
Şekil 4.3 : G-POSS ve 1-bütantiyol'ün model tepkimesi

Tiyol-epoksi halka açılma tepkime sonucu elde edilen ürün incelendiğinde, epoksi halkasına ait (f) protonları 3.21 ppm gözlenen pik kayarak daha yüksek 3.89 bölgede tespit edilmiştir. Diğer taraftan epoksi halkasına komşu metilen grubuna protonların pikleri ise 3.91-4.12 ppm'den daha düşük bölgeye 3.75 ppm'e kaymıştır. Bunların yanında 1-bütantiyol'e ait metil ve metilen gruplarına ait protonlar (**h, i, j and k**) ise 0.91, 1.21-1.69 ve 3.91-4.12 ppm'de ortaya çıkmıştır. ¹H-NMR spektroskopisinden elde edilen sonuçlara göre G-POSS'un epoksi grupları ile tiyol grupları arasındaki tepkimenin başarılı bir şekilde gerçekleştiği net olarak kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar ışığında G-POSS molekülleri de tiyol-epoksi tepkimesi gerçekleşirken filmin oluşumunda rol oynadığını söyleyebiliriz.



Şekil 4.4 : G-POSS ve G-POSS'un 1-bütantiyol tepkimesi sonucu elde edilen ürünün ¹H-NMR spektroskopisi

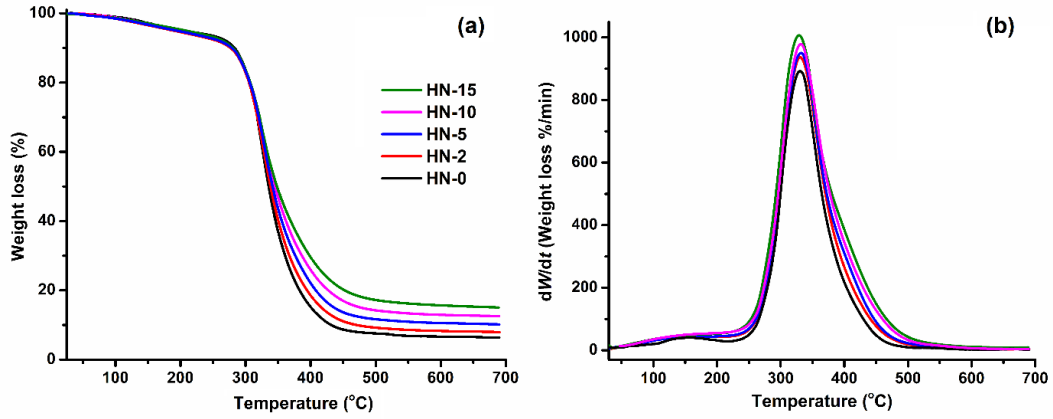
Elde edilen POSS bazlı hibrit filmlerin morfolojisi geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelendi. TEM mikrograflarında koyu renkli alan, G-POSS nanokafeslerin[47] yüksek elektron yoğunluğu nedeniyle POSS nanopartiküller olarak tanımlanmaktadır. Açık renkli alan ise polimer matrisine karşılık gelir. Yüksek çözünürlükteki TEM resimlerinden polimer matrisi içerisinde yaklaşık 3-5 nm boyutlarında rastgele dağılmış G-POSS nanopartiküllerinin varlığı açık bir şekilde teyit edildi. Diğer taraftan G-POSS nanopartiküllerini topaklanmasına dair herhangi bir bulguya rastlanmadı. Ayrıca elde edilen mikrograflar enerji dağılımı X-ışını (EDS) detektör ile incelenerek G-POSS ait C, Si ve O ve polimer matrisine ait C, O ve S elementlerine ait karakteristik pikler tespit edildi. Bu yöntemle göre hibrit filmler C, O, S ve Si elementlerinden oluşmuştur. Sonuç olarak, TEM ve EDS sonuçları sadece POSS nanopartiküllerin varlığını değil, aynı zamanda polimer matrisinde üniform şekilde dağılımlarını doğrulamaktadır.



Şekil 4.5 : G-POSS (HN-5) içeren hibrit filmin (a) düşük ve (b) yüksek çözünürlükteki TEM mikrografları ve enerji dağılım spektrumu (c)

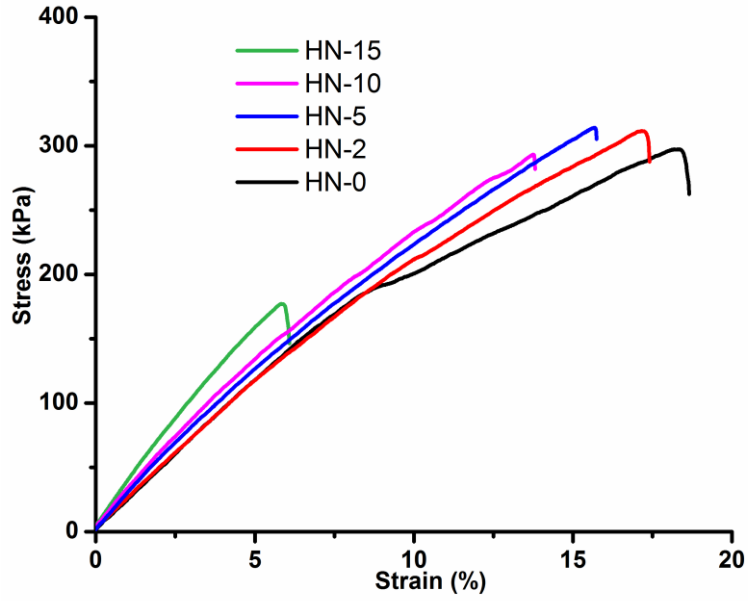
Tiyol-epoksit click kimyası yöntemiyle elde edilmiş hibrit filmlerin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) yöntemleriyle azot atmosferi altında incelenmiştir (Şekil 4.6). TGA sonuçlarına göre, tüm örnekler 220-500 °C sıcaklık aralığında tek basamaklı bozunma göstermişlerdir. Bu bozunma C–O–C, C–S, C–H ve C–C bağlarının kırılması sonucu olduğu tahmin edilmektedir. Elde edilen malzemeler inert ortamda 800 °C'ye kadar ısıtıldıklarında kalan kül miktarı G-POSS içermeyen polimerde %6.2 iken, %1 G-POSS içeren örnek için %7.8, %5 G-POSS içeren örnek için %10.1, %10 G-POSS içeren örnek için %12.7 ve %15 G-POSS içeren örnek için %15.1 olarak hesaplanmıştır. Bunun iki nedeni olduğu literatürde bilinmektedir. Öncelikle çok fonksiyonlu G-POSS molekülleri çapraz bağlanma reaksiyonu ile polimer zincirlerinin hareketlerini kısıtlaması sonucu olduğu iddia edilmektedir. Diğer taraftan G-POSS'un inorganik kısımlarından kaynaklanan bir

katkı da söz konusudur. Böylelikle gaz artıkların difüzyonu önlenerek kül miktarı artmıştır dolayısıyla malzemenin termal dayanıklılığı artmıştır. G-POSS miktarının artışıyla polimerlerin zincir hareketleri kısıtlanma oranı da artmıştır. Bu kısıtlamalar sonucu nanokompozit malzemelerinin termal kararlılıkları artmıştır.



Şekil 4.6 : Farklı oranlarda G-POSS içeren hibrit filmlerin TGA ve DTG termogramları

Hazırlanan hibrit termoset polimerlerin mekanik özelliklerini belirlemede G-POSS miktarı önemli bir rol oynamaktadır. Polimer matrislerindeki G-POSS miktarına bağlı olarak G-POSS içeren termosetler iyi veya kötü mekanik özellikler gösterebilirler. Polimer matrisinde dağılan G-POSS nanopartikülleri belirli bir yüzdeye kadar kullanıldığında mekanik özelliklerin önemli derecede iyileşmesi sağlanır. Fakat G-POSS'un daha fazla kullanılmasıyla dispersiyonun homojen olmaması ve yığın oluşması sebebiyle mekanik özellikler kötüleşmektedir. Şekil 4.7'teki gerilim-gerinim eğrilerinden görüldüğü gibi, termosetlerin çekme kuvveti polimer matrisine G-POSS girmesiyle artmış, % 5 G-POSS varlığında maksimum değere ulaşmış ve G-POSS yüzdesinin daha fazla artmasıyla azalmıştır. % 5 G-POSS kullanıldığında çekme kuvveti ~ % 6, elastik modülü ise ~ % 30 oranında artmaktadır. Nanopartikül miktarının daha fazla artışıyla mekanik özellikler kötüleşmiş ve % 10 G-POSS varlığında çekme kuvveti ~ % 1.18 oranında azalmıştır.



Şekil 4.7 : G-POSS içeren hibrit termosetlerin gerilim (%) - gerinim (kPa) eğrileri
Yüksek miktarda G-POSS yüklemesinde G-POSS molekülleri toplanarak heterojen bir dağılamaya sebep olmaktadır. Bu heterojenlik sonucu %5 G-POSS üzerinde yükleme yapılan örneklerin çekme kuvvetlerinde çarpıcı bir düşüşe sebep olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Çizelge 4.2’den görüleceği gibi polimer matrisindeki G-POSS varlığı ve miktarının artmasıyla, termosetlerin sertliği ve elastik modülü artmış, kopmadaki uzama değerleri ise azalmıştır.[48, 49]

Çizelge 4.2 : G-POSS içeren hibrit termosetlerin POSS yüzdesine bağlı olarak çekme kuvveti (kPa), kopmadaki uzama (%) ve elastik modülü (kPa) değerleri

Örnek	POSS (% Ağırl.)	Çekme kuvveti (kPa)	Kopmadaki uzama (%)	Elastik modülü (kPa)
HN-0	0	297.6	18.3	2590
HN-2	2	312.4	17.2	2790
HN-5	5	315.2	15.7	3370
HN-10	10	294.1	13.8	3490
HN-15	15	177.7	5.9	3580

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

POSS bazlı hibrit termosetler ılımlı koşullar altında tiyol-epoksi click tepkimesiyle başarılı bir şekilde hazırlandı. Tepkime incelendiğinde tiyol ve epoksi grupları arasında lityum hidroksit katalizörlüğünde nükleofilik halka açılma mekanizması olduğu kanıtlanmıştır. Elde edilen hibrit termoset malzemelerin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisiyle aydınlatıldı. FT-IR spektroskopisinde epoksi halkasının açılması ve tiyol gruplarının tiyoeter yapısına dönüşümü açıkça gözlemlenmiştir. ¹H-NMR spektroskopisi ile 1-bütantiyol ve G-POSS moleküllerinin tepkimesi sonucu oluşan ürün incelendiğinde yine epoksi halkasının net bir şekilde açılarak tiyoeter yapısına dönüştüğü kanıtlanmıştır. G-POSS moleküllerinin polimer içinde varlığı ve homojen olarak dağıldığı enerji dağılımı X-ışını (EDS) detektöre sahip geçirimli elektron mikroskobu ile doğrulandı. Ayrıca hibrit termoset polimerlerin yapılarını C, O, S ve Si elementleri oluşturduğu kanıtlandı.

Elde edilen malzemelerin termal ve mekanik özellikleri TGA, DTG ve çekme-germe testi gibi farklı analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. G-POSS içermeyen termoset polimer ile karşılaştırıldığında hibrit malzemeler daha üstün özellikler sergiledikleri tespit edilmiştir. Son olarak, hibrit polimerlerin mekanik özellikleri çekme kuvveti testi ile incelendi. Çekme kuvveti polimer matrisine G-POSS girmesiyle artmış, % 5 POSS varlığında maksimum değere ulaşmış ve G-POSS yüzdesinin daha fazla artmasıyla azalmıştır. % 5 POSS kullanıldığında çekme kuvveti ~ % 6, elastik modülü ise ~ % 30 oranında artmaktadır. Nanopartikül miktarının daha fazla artışıyla mekanik özellikler kötüleşmiş ve % 10 G-POSS varlığında çekme kuvveti ~ % 1.18 oranında azalmıştır. Yüksek miktarda G-POSS yüklemesinde G-POSS molekülleri topaklanarak heterojen bir dağılıma sebep olmaktadır.

Yapılan alışmalar sonucunda termoset/kil nanokompozitlerin hazırlanmasında tiyol-epoksi click kimyasının kullanımı, özellikle hızlı ve yüksek verimle, basit tepkime koşullarında gerçekleştirilmesinden dolayı umut verici bir yöntem olmuştur. Bu sonuçlar ışığında çeşitli uygulamalar için potansiyel malzeme olarak hibrit termosetlerin tercihinin daha uygun olacağı ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] **Bell, A.T.** (2003). The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis, *Science*, 299, 1688-1691.
- [2] **Huang, C., Notten, A., and Rasters, N.** (2011). Nanoscience and technology publications and patents: A review of social science studies and search strategies, *The Journal of Technology Transfer*, 36, 145-172.
- [3] **Gibson, R.F.** (2010). A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures, *Composite structures*, 92, 2793-2810.
- [4] **Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., and Leong, K.W.** (2001). Biomedical applications of polymer-composite materials: A review, *Composites science and technology*, 61, 1189-1224.
- [5] **Schwartz, M.M.** (1997). Composite materials. Volume 2: Processing, fabrication, and applications.
- [6] **Yu, L., Dean, K., and Li, L.** (2006). Polymer blends and composites from renewable resources, *Progress in Polymer Science*, 31, 576-602.
- [7] **Giannelis, E.P.** (1996). Polymer layered silicate nanocomposites, *Advanced Materials*, 8, 29-35.
- [8] **Okada, A. and Usuki, A.** (2006). Twenty years of polymer-clay nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1449-1476.
- [9] **Vaia, R.A., Ishii, H., and Giannelis, E.P.** (1993). Synthesis and properties of 2-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates, *Chemistry of Materials*, 5, 1694-1696.
- [10] **Durmus, A., Kasgoz, A., and Macosko, C.W.** (2007). Linear low density polyethylene (lldpe)/clay nanocomposites. Part i: Structural characterization and quantifying clay dispersion by melt rheology, *Polymer*, 48, 4492-4502.
- [11] **Zou, H., Wu, S.S., and Shen, J.** (2008). Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications, *Chemical Reviews*, 108, 3893-3957.
- [12] **Tolle, T.B. and Anderson, D.P.** (2002). Morphology development in layered silicate thermoset nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 62, 1033-1041.
- [13] **Tjong, S.C.** (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Materials Science & Engineering R-Reports*, 53, 73-197.
- [14] **Komarneni, S.** (1992). Nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 2, 1219-1230.
- [15] **Alexandre, M. and Dubois, P.** (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials, *Materials Science & Engineering R-Reports*, 28, 1-63.

- [16] **Moniruzzaman, M. and Winey, K.I.** (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *Macromolecules*, 39, 5194-5205.
- [17] **Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P., and Popall, M.** (2005). Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 3559-3592.
- [18] **Thostenson, E.T., Ren, Z.F., and Chou, T.W.** (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review, *Composites Science and Technology*, 61, 1899-1912.
- [19] **Joshi, M. and Butola, B.S.** (2004). Polymeric nanocomposites - polyhedral oligomeric silsesquioxanes (poss) as hybrid nanofiller, *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, C44, 389-410.
- [20] **Phillips, S.H., Haddad, T.S., and Tomczak, S.J.** (2004). Developments in nanoscience: Polyhedral silsesquioxane (poss)-polymers oligomeric, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 8, 21-29.
- [21] **Scott, D.W.** (1946). Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes, *Journal of the American Chemical Society*, 68, 356-358.
- [22] **Brown, J.F. and Vogt, L.H.** (1965). The polycondensation of cyclohexylsilanetriol, *Journal of the American Chemical Society*, 87, 4313-4317.
- [23] **Zhao, J.Q., Fu, Y., and Liu, S.M.** (2008). Polyhedral oligomeric silsesquioxane (poss)-modified thermoplastic and thermosetting nanocomposites: A review, *Polymers & Polymer Composites*, 16, 483-500.
- [24] **Ghanbari, H., Cousins, B.G., and Seifalian, A.M.** (2011). A nanocage for nanomedicine: Polyhedral oligomeric silsesquioxane (poss), *Macromolecular Rapid Communications*, 32, 1032-1046.
- [25] **Kuo, S.W. and Chang, F.C.** (2011). Poss related polymer nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 36, 1649-1696.
- [26] **Mather, P.T., Jeon, H.G., Romo-Urbe, A., Haddad, T.S., and Lichtenhan, J.D.** (1999). Mechanical relaxation and microstructure of poly(norbornyl-poss) copolymers, *Macromolecules*, 32, 1194-1203.
- [27] Wen, M.Q., Jiang, T., and Ding, Y. *Synthesis, characterization, and properties of poss-epoxy*. in *Advanced Materials Research*. 2015: Trans Tech Publ.
- [28] **Lee, L.H. and Chen, W.C.** (2005). Organic-inorganic hybrid materials from a new octa(2,3-epoxypropyl)silsesquioxane with diamines, *Polymer*, 46, 2163-2174.
- [29] **Sellinger, A. and Laine, R.M.** (1996). Silsesquioxanes as synthetic platforms. Thermally curable and photocurable inorganic/organic hybrids, *Macromolecules*, 29, 2327-2330.
- [30] **Fu, B.X., Yang, L., Somani, R.H., Zong, S.X., Hsiao, B.S., Phillips, S., Blanski, R., and Ruth, P.** (2001). Crystallization studies of isotactic polypropylene containing nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules under quiescent and shear conditions, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 39, 2727-2739.

- [31] **Kolb, H.C., Finn, M., and Sharpless, K.B.** (2001). Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions, *Angewandte Chemie International Edition*, 40, 2004-2021.
- [32] **Moses, J.E. and Moorhouse, A.D.** (2007). The growing applications of click chemistry, *Chemical Society Reviews*, 36, 1249-1262.
- [33] **Kolb, H.C. and Sharpless, K.B.** (2003). The growing impact of click chemistry on drug discovery, *Drug discovery today*, 8, 1128-1137.
- [34] **Binder, W.H. and Sachsenhofer, R.** (2007). 'Click' chemistry in polymer and materials science, *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 15-54.
- [35] **Tasdelen, M.A.** (2011). Diels–alder “click” reactions: Recent applications in polymer and material science, *Polymer Chemistry*, 2, 2133-2145.
- [36] **Braendle, A. and Khan, A.** (2012). Thiol-epoxy 'click' polymerization: Efficient construction of reactive and functional polymers, *Polymer Chemistry*, 3, 3224-3227.
- [37] **De, S. and Khan, A.** (2012). Efficient synthesis of multifunctional polymers via thiol-epoxy "click" chemistry, *Chemical Communications*, 48, 3130-3132.
- [38] **Cengiz, N., Rao, J., Sanyal, A., and Khan, A.** (2013). Designing functionalizable hydrogels through thiol-epoxy coupling chemistry, *Chemical Communications*, 49, 11191-11193.
- [39] **Flores, M., Tomuta, A.M., Fernandez-Francos, X., Ramis, X., Sangermano, M., and Serra, A.** (2013). A new two-stage curing system: Thiol-ene/epoxy homopolymerization using an allyl terminated hyperbranched polyester as reactive modifier, *Polymer*, 54, 5473-5481.
- [40] **Gadwal, I. and Khan, A.** (2013). Protecting-group-free synthesis of chain-end multifunctional polymers by combining atp with thiol-epoxy 'click' chemistry, *Polymer Chemistry*, 4, 2440-2444.
- [41] **Binder, S., Gadwal, I., Biemann, A., and Khan, A.** (2014). Thiol-epoxy polymerization via an ab monomer: Synthetic access to high molecular weight poly(beta-hydroxythio-ether)s, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 52, 2040-2046.
- [42] **Guzman, D., Ramis, X., Fernandez-Francos, X., and Serra, A.** (2014). New catalysts for diglycidyl ether of bisphenol a curing based on thiol-epoxy click reaction, *European Polymer Journal*, 59, 377-386.
- [43] **Gadwal, I., Stuparu, M.C., and Khan, A.** (2015). Homopolymer bifunctionalization through sequential thiol-epoxy and esterification reactions: An optimization, quantification, and structural elucidation study, *Polymer Chemistry*, 6, 1393-1404.
- [44] **Guzman, D., Ramis, X., Fernandez-Francos, X., and Serra, A.** (2015). Enhancement in the glass transition temperature in latent thiol-epoxy click cured thermosets, *Polymers*, 7, 680-694.
- [45] **Stuparu, M.C. and Khan, A.**, *Sequential thiol-epoxy and esterification reactions: A facile route to bifunctional homopolymer sequences*, in *Multi-component and sequential reactions in polymer synthesis*, P. Theato, Editor. 2015. p. 87-103.
- [46] **Stuparu, M.C. and Khan, A.** (2016). Thiol-epoxy "click" chemistry: Application in preparation and postpolymerization modification of

polymers, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 54, 3057-3070.

- [47] **Zhang, Q.H., He, H., Xi, K., Huang, X., Yu, X.H., and Jia, X.D.** (2011). Synthesis of n-phenylaminomethyl poss and its utilization in polyurethane, *Macromolecules*, 44, 550-557.
- [48] **Li, B., Zhang, Y., Wang, S., and Ji, J.** (2009). Effect of poss on morphology and properties of poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide)/polyamide 6 blends, *European Polymer Journal*, 45, 2202-2210.
- [49] **Ayandele, E., Sarkar, B., and Alexandridis, P.** (2012). Polyhedral oligomeric silsesquioxane (poss)-containing polymer nanocomposites, *Nanomaterials*, 2, 445-475.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Mustafa ÖZÇELİK

Doğum Yeri ve Tarihi: Yalova 01.11.1986

Adres: Atatürk Caddesi, Özçelik Çıkmaızı, Numara: 10 Sugören Köyü, Yalova

E-Posta: mustafaozcelik77@gmail.com

Lisans: Marmara Üniversitesi / Metalurji Öğretmenliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Bekin Acar, S., **Ozcelik, M.**, Uyar, T., Tasdelen, M. A., Preparation of POSS-Based Hybrid Networks via Thiol-Epoxy Click Chemistry (2016) *Iranian Polymer Journal*, submitted.

