

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERMOSET/KİL NANOKOMPOZİTLERİN TİYOL-EPOKSİ CLİCK  
KİMYASIYLA HAZIRLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özlem PURUT KOÇ**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**OCAK 2016**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERMOSET/KİL NANOKOMPOZİTLERİN TİYOL-EPOKSİ CLİCK  
KİMYASIYLA HAZIRLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Özlem PURUT KOÇ  
(135101003)**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

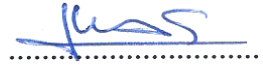
**Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**

**OCAK 2016**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 135101003 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi **Özlem PURUT KOÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TERMOSET/KİL NANOKOMPOZİTLERİN TİYOL-EPOKSİ CLİCK KİMYASIYLA HAZIRLANMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

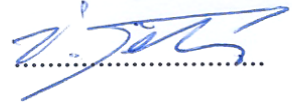
**Tez Danışmanı :** **Doç. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**  
Yalova Üniversitesi



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



**Doç. Dr. Gökhan TEMEL**  
Yalova Üniversitesi



**Prof. Dr. Faruk YILMAZ**  
Gebze Teknik Üniversitesi



**Teslim Tarihi :** **18 Aralık 2015**  
**Savunma Tarihi :** **18 Ocak 2016**



*Hayatımdaki herşeyi borçlu olduğum değerli aileme,  
her zaman yanımda olan sevgili eşime,*





## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Polimer Mühendisliği Programının desteği ile gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans çalışmam boyunca bilgisini, tecrübesini, hoşgörüsünü esirgemeyen, ve yaptığım çalışmanın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan tez hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e,

Tezimi değerlendiren sayın jüri üyeleri Prof. Faruk YILMAZ ve Doç. Dr. Gökhan TEMEL'e

Tez çalışmam boyunca yanımda olan, zor zamanlarımda desteğini esirgemeyen, bana her zaman güvenen aileme ve eşime çok teşekkür ederim.

Bu çalışma 2015/YL/055 nolu Yalova Üniversitesi BAP projeleri tarafından desteklenmiştir.

Ocak 2016

Özlem Purut Koç  
Kimya Öğretmeni



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	2
<b>2. TEORİK BİLGİ .....</b>	<b>3</b>
2.1 Nanobilim ve Nanoteknoloji .....	3
2.2 Kompozit Malzemeler .....	3
2.2.1 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	4
2.3 Nanokompozit Malzemeler .....	6
2.4 Polimer Matrisli Nanokompozitler.....	7
2.5 Polimer Matrisli Nanokompozitlerin Ticari Uygulamaları .....	9
2.6 Polimer/Kil Nanokompozitler .....	15
2.7 Polimer-Kil Nanokompozitlerin Morfolojisi .....	17
2.8 Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Hazırlama Yöntemleri.....	18
2.8.1 Eş-anlı (In-Situ) polimerizasyon .....	18
2.8.2 Eriyikte harmanlama .....	19
2.8.3 Çözeltide harmanlama.....	19
2.9 Click Kimyası.....	19
2.9.1 Tiyol-epoksi click kimyası.....	21
2.9.2 Click kimyası ile polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanması .....	23
<b>3. DENEYSEL KISIM .....</b>	<b>25</b>
3.1 Kullanılan Malzemeler .....	25
3.2 Cihazlar .....	26
3.3 Tiyol-Epoksi Click Kimyasıyla Nanokompozitlerin Hazırlanması .....	27
<b>4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>29</b>
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>35</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>37</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>41</b>



## KISALTMALAR

<b>FT-IR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>MMT</b>	: Montmorillonit
<b>TMTP</b>	: Trimetilol propan tris (3- merkapto propiyonat)
<b>TMTE</b>	: Trimetilol propan triglisidl eter
<b>LiOH</b>	: Lityum hidroksit
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>XRD</b>	: X Işını Difraksiyonu
<b>NK-1</b>	: Ağırlıkça %1 oranında Cloisite®30B içeren nanokompozit
<b>NK-5</b>	: Ağırlıkça %5 oranında Cloisite®30B içeren nanokompozit
<b>NK-10</b>	: Ağırlıkça %10 oranında Cloisite®30B içeren nanokompozit



## ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Click kimyası tepkimelerinin sınıflandırılması .....	21
Çizelge 4.1 : Termoset/MMT nanokompozitlerin ve saf polimerin özellikleri.....	31





## ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Polimer/kil nanokompozitlerin morfolojik gösterimi	1
Şekil 2.1: Kompozit malzemelerin bileşenlerine göre sınıflandırılması	5
Şekil 2.2: Kompozit malzemelerinin kullanım alanları	6
Şekil 2.3: Mikropartiküller ile nanopartiküller arasındaki boyutsal farklılık	7
Şekil 2.4: Nanokompozit malzemelerde dolgu olarak kullanılan materyallerin fiziksel yapıları	8
Şekil 2.5: Polimer/kil nanokompozitlerden üretilmiş otomotiv parçaları	12
Şekil 2.6: Polimer/kil nanokompozitlerden üretilmiş taşıma kutuları	12
Şekil 2.7: Polimer/kil nanokompozitlerden üretilmiş ambalaj ürünleri	13
Şekil 2.8: Polimer/kil nanokompozitlerden üretilmiş tüketici ürünleri	14
Şekil 2.9: Polimer/kil nanokompozitlerden üretilmiş ofis ürünleri	15
Şekil 2.10: Montmorillonit kilinin yapısı	16
Şekil 2.11: Kuarterner amonyum tuzlarıyla MMT modifikasyonu	17
Şekil 2.12: Polimer-kil nanokompozitlerin morfolojileri a) faz ayrılması b) aralanmış tabakalı nanokompozitler c) dağılmış tabakalı nanokompozitler	18
Şekil 2.13: Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlama yöntemleri a) eş-anlı polimerizasyon b) eriyik harmanlama c) çözelti harmanlama	19
Şekil 2.14: Click kimyasının genel gösterimi	20
Şekil 2.16: Click kimyası ile polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanması	24
Şekil 3.1 : Trimetilol propan tris (3- merkaptopropiyonat) (TMTP)	25
Şekil 3.2 : Trimetilol propan triglisidil eter (TMTE)	25
Şekil 3.3 : Montmorillonit üzerinden Cloisite 30B sentezinin şekilsel gösterimi	26
Şekil 4.1 : Eş anlı tiyol-epoksi ve alkol-epoksi halka açılma tepkimelerinin şematik gösterimi	30
Şekil 4.2 : Çıkış maddeleri (TPTE: trimetilol propan triglisidil eter ve TPTM: trimetilol propan tris (3-merkaptopropionat) ve elde edilen nanokompozitin (NK-10) FT-IR spektrumları	31
Şekil 4.3 : Ticari MMT kilinin ve farklı oranda kil takviyesi ile elde edilen nanokompozitlerin (NK-1, -5 ve -10) XRD grafikleri	32
Şekil 4.4 : Farklı oranda kil takviyesi ile elde edilen nanokompozitlerin (NK-1, -5 ve -10) ve kilsiz hazırlanmış termoset polimerinin TGA grafikleri	33
Şekil 4.5 : Elde edilen termoset/kil nanokompozitinin (NK-10) fotoğrafları	33
Şekil 4.6 : Farklı oranda kil takviyesi ile elde edilen nanokompozitlerin (NK-1, -5 ve -10) ve kilsiz hazırlanmış termoset polimerinin gerilim-gerinim test grafikleri	34



## TERMOSET/KİL NANOKOMPOZİTLERİN TİYOL-EPOKSİ CLİCK KİMYASIYLA HAZIRLANMASI

### ÖZET

Nanokompozit malzemelerin kullanımı, üstün optik, termal, elektronik, fotonik, manyetik, reolojik, yapısal ve mekanik niteliklerinden dolayı her geçen gün artmaktadır. Plastik sektöründe büyük paya sahip olan, otomotiv, kaplama, biyomedikal ve paketleme sanayileri en önemli kullanım alanlarıdır. Genel bir tanımla; 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 kompozit malzeme denir. Nanokompozitler, sürekli bir polimer matris içerisine dağılmış en az bir boyutu 100 nanometreden küçük olan parçacıkları içeren heterofazlı kompozit yapılarıdır.

“Click” kimyası tepkimeleri yüksek verimli, hızlı, yüksek seçicilikli, çeşitli tepkime koşullarında gerçekleştirilmesi, birçok fonksiyonel gruplara uyumlu ve etkisiz ya da hiç yan ürün vermemesi yönüyle büyük ilgi çekmektedir. “Click” kimyası tepkimeleri son yıllarda polimer kil/nanokompozitlerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Tiyol ile epoksitler arasında gerçekleşen tepkimede özellikle hızlı ve yüksek verimle gerçekleşmesinden dolayı “Click” kimyası tepkimesi olarak tanımlanmaktadır. Bu noktadan hareketle, Tiyol-epoksi “Click” kimyası tepkimesi kullanımı, istenilen özelliklere sahip termoset/kil nanokompozit malzemelerin hazırlanmasında son derece etkin bir yöntem olmuştur. Elde edilen tabakalı nanokompozit malzemelerin yapısı kil ihtiva eden ve etmeyenleri termal özellikleri termogravimetrik analiz yöntemiyle incelendiğinde saf polimerlere göre nanokompozitler daha üstün özellikler göstermiştir. Son olarakta killerin termoset matrisinde dağılımı XRD spektroskopisyle incelendiğinde tamamen dağılmış (eksfoliye) ve arası açılmış (interkale) kil yapıları gözlemlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** click kimyası, kil, polimer nanokompozit, termoset, tiyol-epoksi tepkimesi



## **PREPARATION OF THERMOSET/CLAY NANOCOMPOSITES BY THIOL-EPOXY CLICK CHEMISTRY**

### **SUMMARY**

The use of nanocomposite materials is increasing every day due to their excellent optical, thermal and mechanical properties. Polymer/clay nanocomposites are one kind of composite materials containing of nanometer-sized inorganic nanoparticles, typically in the range of 1–100 nm, which are uniformly dispersed in and fixed to a polymer matrix. The inclusion of inorganic nanoparticles into a polymer matrix not only combines their properties but also brings advanced new functions that find applications in many industrial fields. Polymer/clay nanocomposites find a number of different industrial applications including automotive, coatings, biomedical and packaging industries.

Polymer/clay nanocomposite materials, in which nano-sized silicate plates of clay are uniformly dispersed in the polymer matrix, exhibit superior physical properties such as high dimensional stability, gas barrier performance, flame retardancy, and mechanical strength that cannot be achieved by pure polymer or conventional composites (micro- and macro composites). However, the dispersion of clay as individual platelets throughout the polymer is difficult to achieve due to strong van der Waals forces holding platelets together in conjunction with the incompatibility of the hydrophilic clay with the organophilic (hydrophobic) polymer matrix, giving way to clay agglomeration. Thus, the surface of the clays is commonly modified with a cation exchange technique to expand basal spacing and make the layered silicate compatible with polymer matrixes. Currently polymer/clay nanocomposites can be prepared by three ways such as solution mixing, melt blending, and in-situ polymerization. In the solution mixing method, the polymer is dissolved in an organic solvent, then the clay is dispersed in the obtained solution and subsequently either the solvent is evaporated or the polymer precipitated. However, the large quantities of volatile solvent necessary for this approach make it less attractive as an industrial process. Melt blending is a solvent-free method to enable mixing of the layered silicate with the polymer matrix in the molten state. However, very careful attention has to be paid to finely tune the processing conditions to increase the compatibility of clay layer surfaces with the polymer matrix. In the in-situ polymerization technique, the monomer, together with the initiator and/or catalyst, is intercalated within the silicate layers and the polymerization is initiated by external stimulation such as thermal, photochemical or chemical activation. The chain growth in the clay galleries triggers the clay exfoliation and hence the nanocomposite formation.

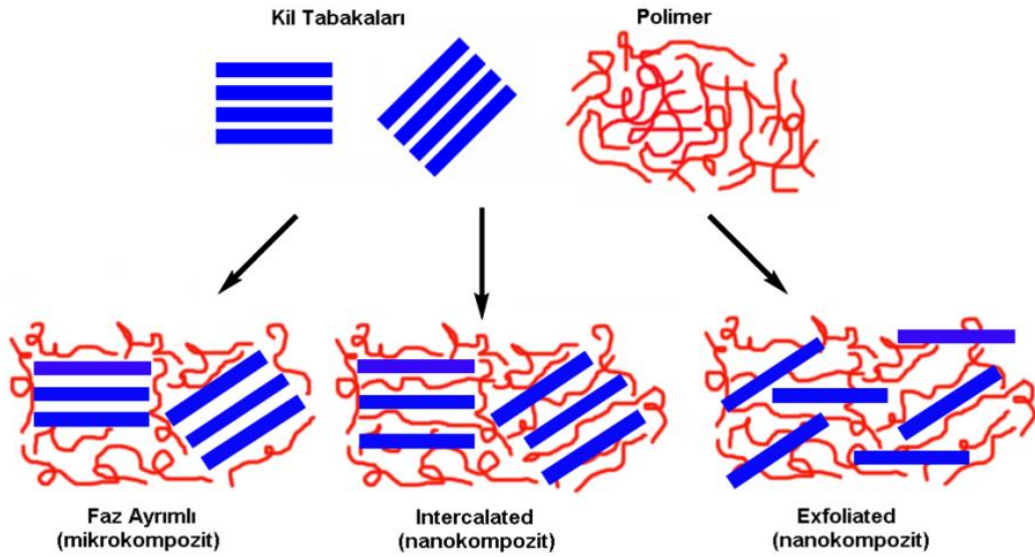
Recently, a highly efficient copper (I) catalyzed azide/alkyne cycloaddition “click” reaction, in which exfoliation is rooted in the functional groups of the intercalant that readily react with the antagonist groups of the preformed polymers has been developed. The quantitative efficiency of click reaction coupled with tolerance to a wide variety of functional groups and reaction conditions make this process highly attractive for the nanocomposite preparation.

Another important example of click chemistry reaction is thiol-epoxy coupling reaction, which can be conducted from commercial available and cheap epoxide and thiol compounds under ambient conditions. This chemistry is an efficient and simple tool for the synthesis of various polymers and produces a reactive secondary hydroxyl functionality that can be further utilized in another reactions. Here, we report the synthesis of thermoset/clay nanocomposites by thiol-epoxy click reaction. This approach is conceived to greatly extend the synthetic capabilities of polymer/clay nanocomposites by careful choices of organic clays and polymers, and the optimization of the synthesizing process to deliver the biggest benefit.

**Keywords:** clay, click chemistry, polymer nanocomposite, thermoset, thiol-epoxy chemistry

## 1. GİRİŞ

Polimerik-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında birçok metot geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin bir kaçı; tabakalı killer varlığında gerçekleşen polimerizasyon (in-situ polymerization), erime ile arayı açma (melt intercalation) ve çözelti ortamında arayı açma (intercalation in solution) şeklinde sıralanmaktadır. Kullanılan nano boyutlu parçacıkların boy-en oranı ve yüzey alanının çok yüksek olmasından dolayı polimerlerin mekanik, yanmazlık, ısıl ve bariyer özellikleri çok iyi yönde gelişmeler göstermektedir ve bu parçacıklar malzemenin yoğunluğuna ve ışık geçirgenlik gibi optik özelliklerine çok büyük etkilerde bulunmamaktadırlar. Kil tabakalarının arasındaki mesafe kilin fonksiyonunu belirler. Bu mesafeyi oluşturacak organik bağları polimerler ile oluşturabilmek için kilin hidrofilik yapıdan organofilik yapıya geçmesi gerekir. Tabakalar birbirinden eşit mesafelerle paralel ayrıldığı zaman intercalated (arası açılmış) kompozit olarak adlandırılır, daha sonraki aşamada dağınık bir şekilde ayrılması exfoliated (dağılmış) yapı ile birlikte bariyer özelliğini kazandırır. Malzemenin özelliklerinde en iyi gelişmeyi dağılmış yapılar gösterir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: Polimer/kil nanokompozitlerin morfolojik gösterimi

Eş-anlı polimerizasyon ile polimer nanokompozit hazırlama, polimer zincirinin erinde olarak nanopartiküllerin varlığında gerçekleşmesi esasına dayanır. Bu yöntemde ilk olarak nanopartikül monomer veya monomer çözeltisi ile karıştırılır ve ardından polimerizasyon ısı, radyasyon veya başlatıcı etkisi ile başlatılır. Böylece büyüyen polimer zincirleri arasında nanopartiküller dağılır. Bu yöntemin avantajlarından birisi, polimer eriği veya polimer çözeltisine nazaran daha düşük viskoziteye sahip monomer çözeltisi içerisinde bulunan nanopartikül agregatlarının ultrasound veya yüksek kesme karıştırması (high shear mixing) etkisi ile kırılmasına olanak sağlamasıdır. Yerinde polimerizasyon, tabaka yapılı nanopartiküllerin kullanıldığı nanokompozit yapılarda, polimerizasyonun tabakalar arasında gerçekleşmesi sonucu tabakalar arası mesafelerin artması ve tabakaların oluşan polimer matris içerisinde dağıtılmasını mümkün kılmaktadır. Özetle, yerinde polimerizasyon yöntemi içerisinde, nanopartiküllerin moleküler ölçekte dağıldığı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılır. Eş-anlı polimerizasyon yöntemi termoset nanokompozitlerin hazırlanmasında uygulanabilen tek yöntemdir. Bu yöntem bir çok termoplastik polimerin nanokompozitlerinin hazırlanmasında, partikül dağılımını kolaylaştırması ve partikül-polimer ıslanabilirliğini iyileştirmesi gibi büyük avantajlar sağlamaktadır.

## **1.1 Tezin Amacı**

Bu çalışmada montmorillonit (MMT) kilinin işlevselleştirilmiş hali Cloisite®30B ile tiyol ve epoksi grupları içeren iki polimer monomerinin click kimyasıyla reaksiyona girerek eş-anlı olarak termoset/kil nanokompozitlerin bir araya getirilmesi hedeflenmiştir. Click kimyası yöntemiyle az malzemeyle, hızlı bir şekilde ve yüksek verimle polimer/kil nanokompozitler elde edilmiştir.

Eş-anlı polimerizasyon yöntemiyle kil tabakaları arasına polimer zincirlerinin iyice yerleştirilerek tabakaların tamamen dağıtılarak termoset/kil nanokompozitin eldesi hedeflenmiştir. Böylelikle düşük miktarda var olan dolgu malzemesiyle birlikte nanokompozitlerden istenilen, yüksek ısı, mekanik ve kimyasal dayanımın elde edileceği düşünülmektedir.



## **2. TEORİK BİLGİ**

### **2.1 Nanobilim ve Nanoteknoloji**

Nano kelimesi Yunanca'dan literatüre girmiştir ve 'cüce' anlamına gelmektedir. Bir nanometre (nm) bir metrenin milyarda bir uzunluğuna sahiptir ( $1 \text{ nm} = 10^{-9}$  metre). Nanobilim ve nanoteknoloji nanometre boyutundaki maddelerin anlaşılması, kontrolü ve farklı kompozisyonlarla birlikte üretilmelerini inceleyen bilim dallarıdır. Nanobilim ve nanoteknoloji 21. yüzyılda hem teknolojik hem de bilimsel olarak çok büyük bir öneme sahiptir. Akademik ve sanayi alanındaki araştırmalar ve üretimler nanomalzemelerin kullanımıyla birlikte gelişen ve değişen dünyaya ileri özellikte birçok malzeme kazandırmıştır.

Nanomalzemeler özellikle savunma sanayisi, otomotiv sanayisi, tekstil, inşaat ve biyolojik yöntemlerde, tedavi ve ilaç sanayisinde devrim yaratmıştır. Araştırmacılar özellikle 21. yüzyıl ve sonrasındaki yıllarda ülkelerin nanoteknoloji ve nanobilim alanındaki çalışmalarının, onların küresel dünya üzerindeki güçlerini etkileyeceğini düşünmektedirler. Böyle önemli bir çerçeveye sahip olan nanobilim ve nanoteknoloji alanı her geçen gün ile birlikte gelişmekte ve içeriğine farklı yapıda malzemeler katmaya devam etmektedir. Nanomalzemelerle birlikte daha az maliyet ve fazla üretim hedeflenmiştir. Birçok alanda kullanılan nanomalzemeler yaşam standartlarını arttırmakla birlikte dünyaya daha verimli malzemeler kazandırmıştır.

### **2.2 Kompozit Malzemeler**

II. Dünya Savaşı'yla birlikte mevcut olan malzemelerin ilerleyen teknoloji karşısında yetersiz kalmasıyla kompozit malzemelerin üretimi önem kazanmıştır. Kompozit malzemeler en az iki farklı malzemenin farklı yapı ve özellikleriyle birlikte birbirleriyle etkileşime girerek yeni ve gelişmiş sentetik bir malzeme oluşturmuş şeklidir. Kompozit malzemelerle birlikte farklı yapıdaki bileşenleri eksik olan özelliklerini birbirleri ile tamamlayarak üstün özellikte ve kuvvetli yeni

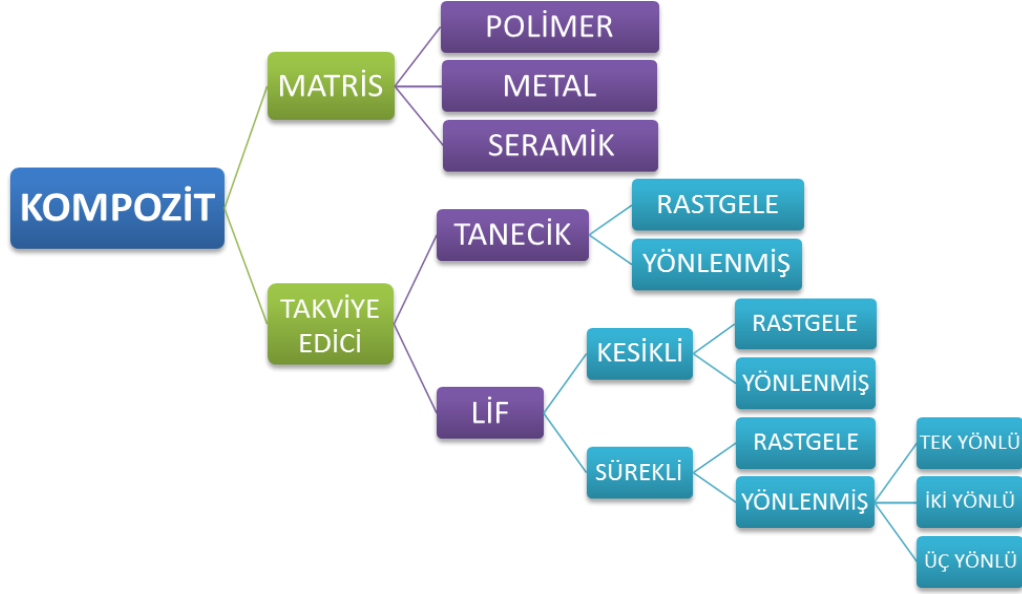
malzemeler meydana getirirler. Kompozit malzemeler iki farklı fazdan meydana gelirler.

- **Aralıklı Faz (Dolgu Materyali, Takviye Edici):** Kompozit yapısında dağılmış az oranda bulunan fazdır.
- **Sürekli Faz (Matris) :** Kompozit yapısında hacimsel olarak daha çok var olan ana fazdır.

Kompozit malzemelerin üretimindeki amaç, sağlam, hafif, yüksek kullanım sıcaklıklarına dayanıklı ve ekonomik malzeme üretmektir. Bir kompozit malzemede aranan en önemli özellik, yüksek dayanımına kıyasla hafiflik göstermesidir. Dolgu malzemesinin en temel fonksiyonu kompozit malzemeye etki eden yükü taşımak, etkileşimde olduğu matrisin sertliğini ve dayanımını arttırmaktır. Matrisin fonksiyonu ise dolgu malzemesi için yapıştırıcı ve bir arada tutucu özelliği sağlamak ve etki eden kuvvetin yük ve gerilim transferini dolgu malzemesine taşımaktır. Uygun dolgu malzemesi ve matris seçimi çok önemlidir. Matris dolgu malzemesini iyi ıslatabilmeli ve iyi etkileşime girmelidir. Uyumsuz matris ve dolgular için arafaz ile birlikte matris ve dolgu arasında bağlantı alanı oluşturulabilmektedir.

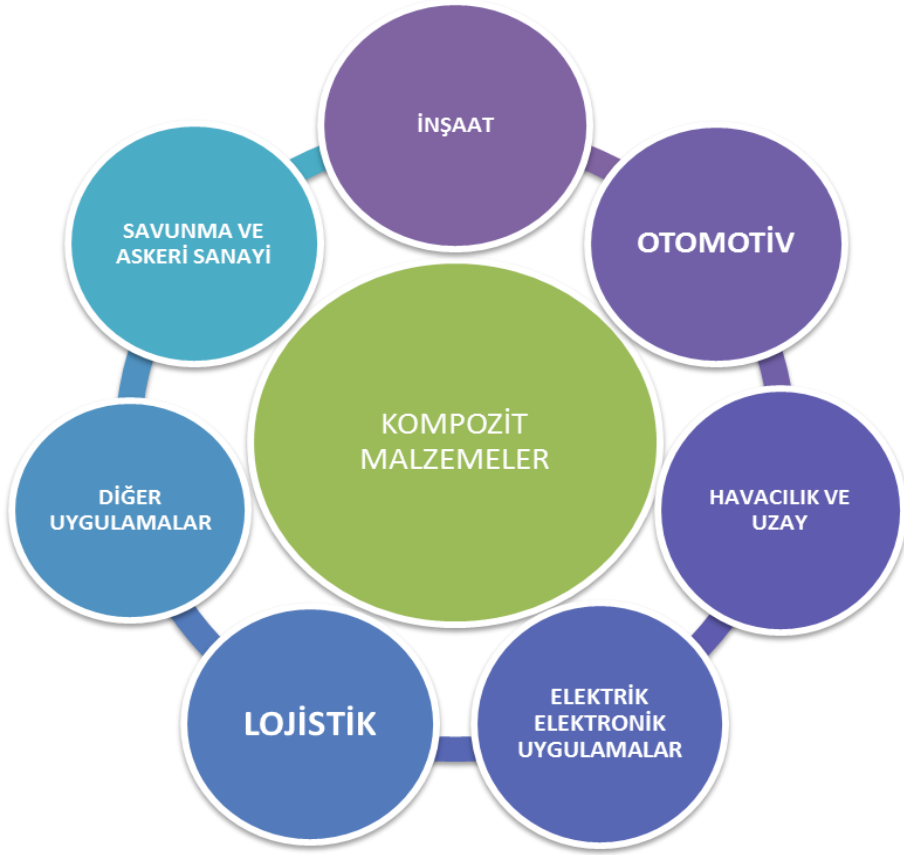
### **2.2.1 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması**

Kompozit matrisleri yapılarına göre üçe ayrılır. Metaller, seramikler ve polimerler kompozit malzemelerde kullanılan matrislerdir. Metaller, orta ve yüksek yoğunluğa sahip, saf halde yumuşak halde ve dayanımı düşük, ısı işlemleriyle sertlikleri ve dayanımları arttırılabilir malzemelerdir. Seramikler, metallerle göre daha düşük yoğunluklu, çok dayanıklı, sert fakat gevrek malzemelerdir. Kimyasal ve termal dirençleri yüksektir. Polimerler, düşük yoğunluklu malzemelerdir. Düşük erime sıcaklıklarıyla işlenebilmeleri kolaydır. Kimyasal dirençleri iyi ancak termal ve mekanik özellikleri düşüktür. Genel olarak bir matris malzemesinde aranan özellikler akma dayanımı, sertlik, kırılma tokluğu, düşük yoğunluk ve termal dayanımdır. Tek başına bir dolgu maddesine göre ondan oluşan kompozit malzemenin fiyatı daha ekonomiktir. Böylelikle kompozit malzemelerin ekonomik olması da onları vazgeçilmez bir pazar haline getirmektedir.



**Şekil 2.1:** Kompozit malzemelerin bileşenlerine göre sınıflandırılması

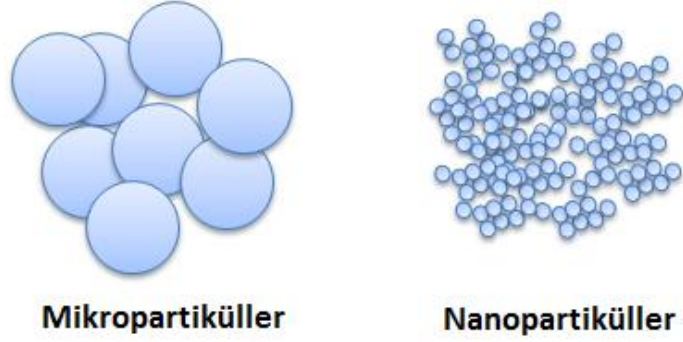
Dolgu malzemeleri lif ve tanecik formunda olabilirler. Lif formundakiler elyaflardır. Sürekli elyaflar dokunmuş veya dokunmamış olabilirler. Yönlendirilmelerine göre dolgu özellikleri değişebilir. Kesikli dolgular kesikli lifler veya kılcal kristallerden oluşabilirler. Kompozitin kullanım alanına göre kullanılacak dolgu özelliği değişkenlik göstermektedir. Kompozit malzemelerinin bileşenlerinin karakteristik özellikleri kompozit üretiminde önemli rol oynar. Kullanılan matris ile dolgu malzemesi birbiri içinde çözünmemelidir. Matris ile takviye malzemesi uyumlu olmalıdır. Uyumlaştırıcı olarak kullanılan ara fazın özellikleri de önemlidir. İki yüzeyle de etkileşebilmeli, kompozit içinde fiziksel bir yapı olarak kalabilmelidir. Böylelikle her malzeme kendi spesifik özelliklerini sisteme aktarmış olur. Kompozit malzemeler geniş uygulama alanlarına sahiptir. İnşaat sektörü, otomotiv sanayisi, havacılık ve uzay, askeri ve savunma uygulamalar, deniz araçları, elektrik, elektronik gibi sektörlerde kompozit malzemeler yoğun olarak kullanılmaktadır.



**Şekil 2.2:** Kompozit malzemelerinin kullanım alanları

### **2.3 Nanokompozit Malzemeler**

Nanokompozitler, kompozit malzeme de kullanılan dolgu maddelerinin en az bir boyutunun nanometre büyüklüğünde olduğu kompozit yapılardır. Nanokompozit malzemelerde kompozit malzemelerde kullanılan matrisler kullanılmaktadır. Dolgu malzemesi olarak ise farklı yapılarda nano boyuttaki inorganik malzemeler kullanılmaktadır. Nanokompozit malzemeler, kompozit malzemelere oranla daha gelişmiş bir yapı sergilemektedir. Nanokompozitlerin tercih sebebi nano boyutun getirmiş olduğu etkileşim fazlalığıdır. Dolguların nano boyuta indirgenmesi ile birlikte dolgu yüzey alanı artmakta ve dolgunun spesifik özellikleri kompozit malzeme içinde daha verimli bir şekilde sergilenmektedir. Ayrıca nano boyutla birlikte matris dolgu teması da artacağından dağılım özellikleri de artmaktadır.[1]



**Şekil 2.3:** Mikropartiküller ile nanopartiküller arasındaki boyutsal farklılık

Nanokompozit yapılarda diğer önemli bir nokta da dolgunun hacim kesridir. Matrise eklenen dolgunun dağılma morfolojisi, dolgunun matris tarafından ıslatılabilirliği nanokompozit özelliklerini etkileyen önemli bir husustur. Matrise eklenen dolgu, matris içinde iyi dağılım göstermezse topaklanmalar oluşabilir bu da yapının nanokompozitten çıkıp mikrokompozit yapılara dönüşmesine neden olur. Dolgunun matris içinde iyi dağılması matris-dolgu etkileşimini üst düzeye taşır. Nano dolgunun sistem içinde birikmemesi dolgunun iyi dağıldığına işarettir, bu da nano dolgu tanecikleri arasındaki uzaklığın arttığını ve istenilen morfolojiye ulaşıldığını gösterir. Dolgunun hacim kesri artmış olur. Böylelikle nanokompozitten istenilen üstün özellikler sağlanmış olur.[2]

#### **2.4 Polimer Matrisli Nanokompozitler**

Polimer nanokompozitler polimer sistemleri içinde dağılmış organik veya inorganik yapıdaki nanopartiküllerden oluşur. Polimer nanokompozitlerde yüksek termal dayanımı, yanma ve nem direnci özelliklerinde iyileştirmeler olurken, geçirgenlik, optik özelliklerde ve kimyasal dayanımda azalma gösterebilirler. İnorganik nanopartiküller yüzey modifikasyonu ile hidrofobik yapıya ulaştırılabilir ve hidrofobik olan polimer matrisleri içinde dağılımları sağlanır. Organik yapıdaki nanopartiküller çeşitli işlevselleştirme yöntemleriyle birlikte nanokompozitte istenilen özelliklere ulaşmayı sağlar. Nanokompozit malzemelerde en aranan özellik dolgunun matris içinde eşit dağılım sergilemesidir. Bu durumun gerçekleşebilmesi için 3 şart aranmaktadır:[3]

- Nanokompozit üretim yöntemi uygun olmalı
- Bileşenler uygun seçilmeli

- Bileşenler arasında kuvvetli etkileşim olmalıdır.

Polimer nanokompozitlerde matris olarak termoplastikler, termosetler ve elastomerler kullanılırken, nano dolgu olarak farklı yapılarıdaki materyaller kullanılmaktadır.



**Şekil 2.4:** Nanokompozit malzemelerde dolgu olarak kullanılan materyallerin fiziksel yapıları

Nanodolgu olarak kullanılan yapılardan tabakasal yapılar levha formunda olup en az bir boyutları nanometre ölçüsündedir. Tabakasal yapılar polimer matrisleri içerisine katmanlar halinde yüklenir. Nanokompozit oluşumunda katmanlar arasındaki boşluklara polimer matrisin dağılarak tabakaların ayrılması hedeflenir. Böylelikle dolgu tabakaları polimer matrisle etkileşerek homojene yakın dağılımlar gösterir. Bu durum polimer nanokompozitte aranan bir özelliktir. Tabakalar arası uzaklıklar (d-spacing) karakterizasyon yöntemleriyle tayin edilerek matris içindeki dağılım hakkında yorum yapılabilmesini sağlar. Nankompozitlerin dezavantajlarından biri de bu tarz yönlenmeye meyilli dolguların boyutlarından dolayı yönlenmesinin

sağlanamamasıdır. Nanofiberler dolgu olarak en çok bilinen materyallerdendir. Genellikle piyasa üzerindeki en değerli dolgular olarak bilinirler. Üretim yöntemleri zor, ulaşılabilirlikleri güçtür fakat nanokompozitlerde aranan özellikleri üst düzeyde yaratabilen dolgulardır. İki boyutlu bu dolgular yine polimer matrisi içerisine rastgele eklenerek çeşitli karıştırma yöntemleriyle birlikte harmanlanırlar. Nanofiberler de yine tabakasal yapılar gibi yönlenebilir fakat bu durumun gerçekleşebilmesi için üstün çaba sarf edilmelidir. Nanopartiküller üç boyutlu dolgulardır. Küresel formlara sahiptirler. Polimer matrisi içerisine dağıtılarak nanokompozit yapılar oluşturulur.

## **2.5 Polimer Matrisli Nanokompozitlerin Ticari Uygulamaları**

Polimerlerin işleme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlarıdır. Fakat gelişmiş uygulamalar için bu özelliklerin iyileştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Polimerik malzemelerin mekanik, alev geciktirici, aşınma direnci gibi bir çok özelliklerini iyileştirmede nanodolguların faydaları kanıtlamıştır fakat elde edilen nanokompozitin genel performansını iyileştirmek için tek bir takviye malzemesinin uygun olmadığı görülmüştür. Nanoboyutlu takviye malzemelerin beraber kullanımıyla polimerik malzemelerin birden fazla özelliklerinde iyileştirmeye gidilebilir. Örneğin; poliüretan matrise hem silika hemde molibdenyum disulfid nanoparçacıkları eklenerek hem sürtünme hemde aşınma davranışlarında iyileşmeler sağlanabilmektedir. Geliştirilmiş özelliklere, oldukça küçük parçacık yüklemeleriyle ulaşılabilir. Burada, malzemenin viskozitesi proses sırasında çok fazla yükselmez. Bir çok durumda nanokompozitin bileşim aralığının sıkı bir şekilde kontrol edilmesine gerek yoktur çünkü iyi özelliklere çeşitli takviye içeriği ile ulaşılır ve işleme bu açıdan oldukça esnektir. Ancak, takviyeyi başarılı bir şekilde homojen olarak dağıtabilmek çok daha önemlidir ve proses geliştirilmenin temel hedefi budur.

Farklı özelliklere sahip malzemeleri geliştirebilmek için, reçine matrisi içerisine çeşitli takviyeler kullanılabilir ve bunların seçimi malzemedeki beklenen özelliklere bağlıdır.

Aşağıda polimerik malzemelerden beklenen önemli bir kaç özellikleri içeren sistemler;

- Yüksek mukavemetli darbe yönetim sistemleri;

- Yanma geciktirici sistemleri;
- Sürtünme ve dokunma/hissetme modifiye edicileri;
- Renklendiriciler;
- Elektriksel iletkenlik modifiye edicileri/kapasitörler/bataryalar;
- Islatılabilirlik modifiye edicileri;
- Kendi kendini temizleyebilen elyaflar.

Bazı durumlarda bu özellikler, polimerik malzemenin üretiminden sonra kaplama ya da yüzey tekstürleme gibi başka yöntemlerle elde edilebilir. Rakip teknolojilerin göreceli yararlarında değerlendirilmesi gerekmektedir. Kullanılan takviyenin maliyeti ve bulunabilmesi bu konudaki en temel endişedir. Günümüzde, sentetik nanoparçacık ve nano tüplerin büyük ölçekli kompozit parçaların üretiminde kullanılması ekonomik değildir. Parçacık boyutu dağılımının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi ve parçacıkların işlenmesi çok önemlidir. Döner diskli reaktör içerisinde çöktürme gibi yeni geliştirilen işleme yöntemleri bu konuda büyük umutlar vaat etmektedir. Kil tortularından elde edilen birçok doğal nanoparçacık vardır. Bunlar dayanım ve yangından korunma özelliklerini geliştirmede daha detaylı olarak incelenmesi gerekmektedir. Mineral tortularının ve onlardan elde edilen parçacıkların karakterizasyonu bu konunun en önemli parçasıdır ve son yıllarda oldukça ilerleme kaydetmiştir.

Belirli bir uygulamanın performans gereksinimleri hakkında verilen bilgi ile başarılı bir operasyon gerçekleştirmek için, bir dizi değişik parametreyi kullanarak kompoziti tasarlamak mümkündür. Ancak, başarılı bir kompozit prosesi ve güvenilir bir performans için takviyenin düzgün dağılımının sağlanması çok önemlidir. Sonuç olarak iyi tasarlanmış nanokompozit malzemelerin birçok potansiyel uygulamaları mevcuttur. Bunlardan bir kaçını kendi kendini temizleyen, su geçirmez ve alev geciktiricili elyaflar ile özgün boyama düzenleri ve geliştirilmiş tokluğa ve hissiyata sahip kumaşlardır.

Polimerik nanokompozitler daha çok elektronik elemanlar, otomotiv sanayi, uçak sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin, elektronik elemanlarda kullanılan polimerlerin yüksek ısı iletkenliğe sahip olmaları istenmektedir, bu yüzden ısı iletken olan polimerler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. İlk defa Toyota araştırma laboratuvarlarında polimerizasyon ile birleştirilen kil-polimer nanokompozitleri



organik ve mineral malzemeler saf polimerlere göre çok daha üstün mekanik ve termal özellikler göstermişlerdir. Yapılan birçok çalışma sonucunda, polimerik nanokompozitler günümüzde otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır (dış şasi paneli, vs.). Çok düşük dolgu maddesi içerikli malzemelerde geleneksel talk dolgulu kompozitlere göre daha hafif ve daha mukavemetli olduğu kanıtlanmıştır. Bu önemli özellik bu malzemeleri otomotiv için çok uygun kılmaktadır. Bugüne kadar polimerik nanokompozitlerin gelişimi yapısal uygulamalar için olmuştur. 2002 yılında General Motors tarafından tanıtılan Chevrolet Astro kamyonetin yolcu basamağı gibi mevcut ticari uygulamalar örnek verilebilir. Aşağıda polimerik nanokompozitlerin yoğun olarak kullanıldığı alanlar, öne çıkan özellikleri ve rekabet ettiği malzemeler sıralanmıştır.[4]

#### Taşımacılık ve Otomotiv

- Uygulama
  - Otomotiv donanımı
- Öne Çıkaran Özellikler
  - %3-21 aralığında kütle korunumu
  - Görünümü iyileştirme
    - Birleşme çizgilerini iyileştirme
    - Renklendirilebilirliğin ve boyanabilirliğin geliştirilmesi
    - Keskin çizgilerin elde edilebilmesi
    - Çizilme ve bozulmanın iyileştirilmesi
  - Geniş üretim çeşitliliği
  - Boya tabakalanmasını düşürme
  - Düşük sıcaklık esnekliği sağlama
- Karşılaştırıldığı malzeme
  - Dolgulu termoplastik poliolefinler.



**Şekil 2.5:** Polimer/kil nanokompozitlerden üretilmiş otomotiv parçaları

### Malzeme Taşıma Kutuları

- Uygulamalar
  - Yük konteynerleri
  - Saklama kapları
  - Takım çantaları
- Öne Çıkaran Özellikler
  - Boyutsal kararlılık
  - Fiyat koruma /çevrim süresi düşürme
  - Ağırlık koruma
  - Darbe özelliklerini iyileştirme
- Karşılaştırıldığı malzemeler
  - Poli(fenilen eter)/polistiren
  - Polikarbonat
  - Kil dolgulu termoplastik elastomer



**Şekil 2.6:** Polimer/kil nanokompozitlerden üretilmiş taşıma kutuları

### Ambalaj ve film ürünleri

- Uygulamalar
  - Saklama kapları
  - Yiyecek ambalajları
  - Şişeler
- Öne Çıkarıcı Özellikler
  - Sağlamlık
  - Bariyer özelliklerini iyileştirme
  - Fiyat düşürme
  - HDT dayanımı
- Karşılaştırıldığı malzemeler
  - Polipropilen
  - Polietilen



**Şekil 2.7:** Polimer/kil nanokompozitlerden üretilmiş ambalaj ürünleri

### Tüketici ürünleri

- Uygulamalar
  - Küçük uygulamalar
  - El araçları
  - Sepetler
  - Kişisel güvenlik araçları
- Öne Çıkarıcı Özellikler
  - Üreticiye katkı

- Çevrim süresini iyileştirme
  - Fiyat koruma
  - Ağırlık koruma
  - Tasarım çeşitliliği
- Yırtılmaların sayısını ve büyüklüğünü düşürme
- Karşılaştırıldığı malzemeler
  - Asetaller
  - Polikarbonat
  - Akrlonitril-bütadien-stiren
  - Dolgulu polietilen ve polipropilen



**Şekil 2.8:** Polimer/kil nanokompozitlerden üretilmiş tüketici ürünleri

### Ofis ürünleri

- Uygulamalar
  - Ofis donanımı
  - Sandalye arkaları ve kasnakları
- Öne Çıkaran Özellikler
  - Camın yerini alması
  - Daha hafif ağırlıklar
  - Daha iyi yüzey özellikleri
  - Daha az ekipman kullanımı
- Karşılaştırıldığı malzemeler
  - % 15 cam-dolgulu propilen

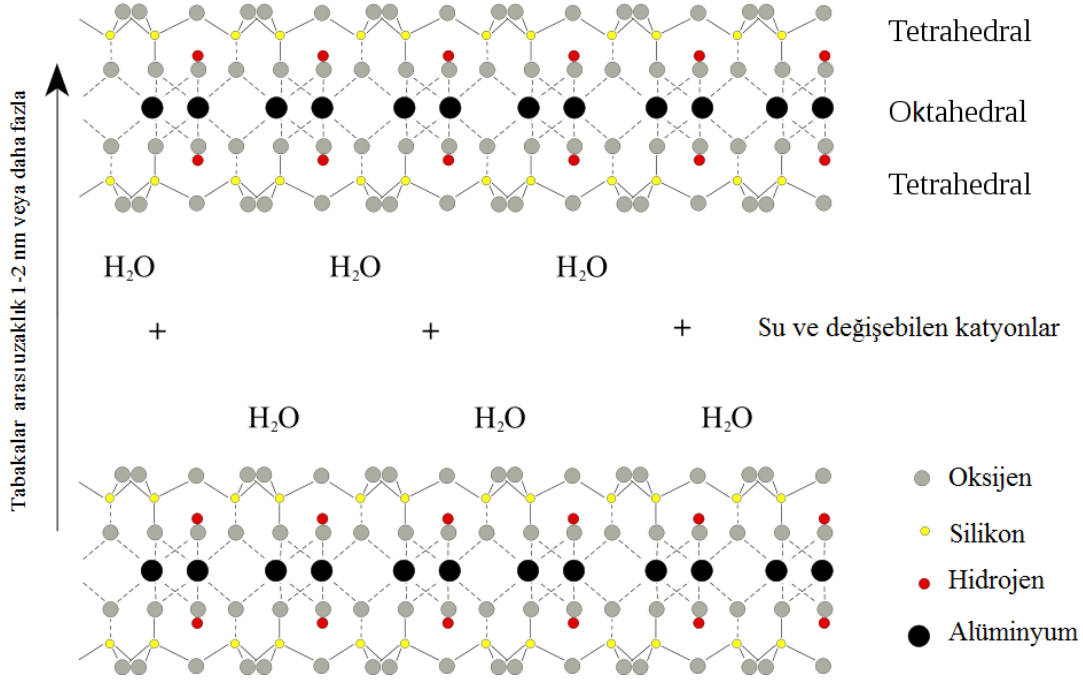


**Şekil 2.9:** Polimer/kil nanokompozitlerden üretilmiş ofis ürünleri

## **2.6 Polimer/Kil Nanokompozitler**

Son yıllarda polimer-kil nanokompozitler büyük bir öneme sahip olmuş, gerek akademik gerekse sanayi alanında yoğun olarak kullanılmaya başlanmış sistemlerdir. Polimer-kil nanokompozitleri gösterdikleri termal ve fiziksel dayanım, gaz bariyer ve yanmazlık özellikleriyle çok tercih edilen bir dolgu materyali haline gelmiştir. Polimer-kil nanokompozitler hakkında yapılan ilk önemli çalışma Toyota grubu tarafından başlanmıştır. Toyota grubunun sentezlemiş olduğu Naylon 6/montmorillonit nanokompoziti ağırlıkça %4'lük kil miktarıyla üstün mekanik, bariyer özelliklerine, yük altındaki mukavemet ve bozunma sıcaklığına ulaşmasıyla, diğer dolgularla yapılan nanokompozitlere oranla daha çok ilgi çekmiştir.[1] İnorganik yapıdaki tabakasal silikat killer nanokompozit üretiminde geniş yer tutmaktadır. En yaygın olarak kullanılan killer 2:1 filosilikatlar olup florohektorit, laponit, magadiite, ve montmorillonit gibi doğal ve sentetik yapıda çeşitleri mevcuttur. Farklı filosilikat çeşitlerinde tabakalar arasında güçlü tutunmayı sağlayan hidrojen bağları bulunabilir ve bu tip killer dağılma özelliği göstermezler. Nanokompozit içerisinde topaklanmış şekilde bulunurlar. Filosilikat tabakaları arasında boşluklar bulunan killer de mevcuttur ve bu killer genişleyebilen (expandable) yapıdadırlar. Kil tabakaları arasında boşluklar genişleyerek nanokompozit içerisinde dağılım gösterebilirler. Bu çalışmada genişleyebilen yapıda olan montmorillonit (MMT) kullanılmaktadır. Doğal bir kil olan montmorillonit denizlerdeki yatakların volkanik patlaması sonucu birikmesiyle meydana gelir.[5, 6]

Montmorillonit birikmeler sonucu oluşan Bentonit'in 2µm'den küçük dağılım gösteren parçalarıdır. Bazı bazik göllerden de elde edilebilen MMT çok yaygın olarak kullanılan bir dolgu çeşididir.



**Şekil 2.10:** Montmorillonit kilinin yapısı

MMT'nin yaygın olarak kullanılmasının başlıca sebeplerinden biri genişleyebilir bir kil olmasıyla birlikte boşluklar arasında bulunan iyonların yer değiştirmesine izin veren bir yapıda olmasıdır. Ayrıca yüzey modifikasyonu için gerekli olan tabakasal yük yoğunluğu ile matris ile uyumlu hale getirilebilir olması MMT'nin en önemli tercih sebepleri arasında yer alır. İnorganik atomlar içeren MMT'nin organik yapıda olan polimer matrisi içerisinde dağılması zordur. Çünkü montmorillonit gibi tabakalı filossilikatlar hidrofobiktir ve kil tabakaları üzerindeki yüklerin oluşturduğu elektrostatik kuvvetle sıkıca birbirlerine tutunurlar. Bu tarz killerin polimer matrisleriyle etkileşebilmesi için yüzey modifikasyonu işleminden geçirilmeleri gerekmektedir. Bunun için hidrofilik ve hidrofobik fonksiyonları bir arada barındıran interkelant denilen moleküller kullanılır.[7]

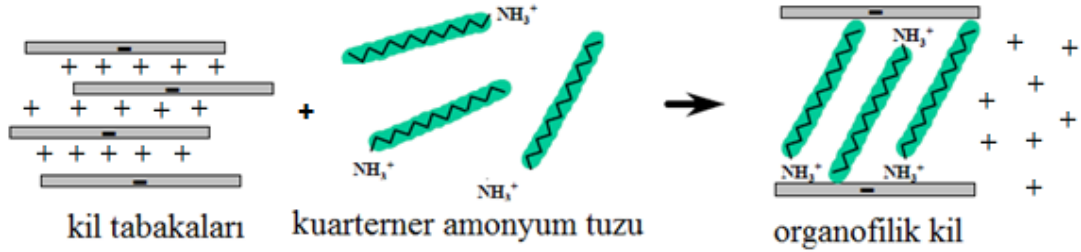
İnterkelantlar killer ile polimer matrisi arasında uyumlaştırıcı bir ajan olarak görev yapar. Kil yüzeyine bağlı olan iyonların yer değiştirme reaksiyonuna giderek katyonları absorblayabilmeleri ile yapılan modifikasyon işlemleri en yaygın olarak kullanılan yüzey modifikasyon çeşitlerindedir. Kil tabakaları arasında bulunan Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, ve NH<sub>4</sub><sup>+</sup> gibi katyonlar primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner alkil



amonyum veya alkilfosfonyum katyonları ile yer değiştirme reaksiyonuna girerek kil yüzeyine organofilik yapıların tutunmasını sağlar. Kil yüzeyinin organofilik olması iyon yer değiştirmeye dayanır. Bunun için 4 farklı yapı kullanılabilir.

- Quarterner amonyum tuzları
- Alkil imidazoller
- Fonksiyonel amino karışımları
- Fosfor-iyon bileşikleri

Organofilik yapı elde etmek için kil suda dağıtılır, organik katyon ortama katılır. Organik katyon kil yüzeyindeki negatif yüklere tutunur ve pozitif yüklerle yer değiştirme gerçekleşmiş olur. Kil tabakaları arasındaki uzaklık artar ve tabakalar arasına diğer yapıların girmesi kolaylaşır.



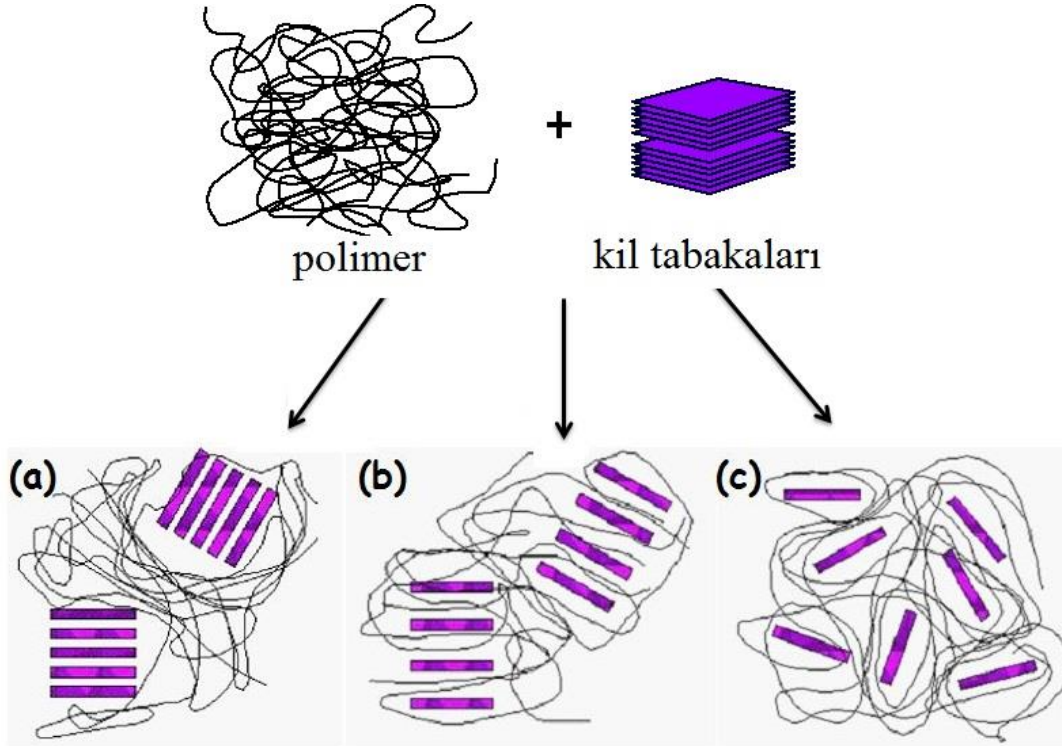
şekil 2.11: Kuarterner amonyum tuzlarıyla MMT modifikasyonu

## 2.7 Polimer-Kil Nanokompozitlerin Morfolojisi

Polimer- kil nanokompozitlerin morfolojileri, içerdikleri kilin, polimerin yapısına, sentezlenme şekline göre değişiklik gösterebilir. Polimer-kil nanokompozitler morfolojik olarak 3 grupta incelenir.

- Faz Ayrılması:** Bu tür kompozitler, mikrokompozit sınıfına girer. Kil tabakaları kompozit içinde yığın halde bulunur ve nano boyutunda dağılım söz konusu değildir. Polimer, kil tabakaları arasına girememiş, etkileşim olmamıştır ve faz ayrılması gözlenmektedir.
- Aralanmış Tabakalı Nanokompozitler:** Polimer, kil tabakaları arasına kısmen girebilmiş, tabakalar arası az da olsa aralanmıştır fakat tabaka düzeni korunmaktadır. Polimer-kil arası etkileşim oluşmuş fakat tam dağılımdan söz edilemez.

c) **Dağılmış Tabakalı Nanokompozitler:** Polimer, kil tabakaları arasında tamamen girebilmiş, kil tabakaları nano boyutta matris içerisinde dağılmıştır. Polimer-kil nanokompozitlerde aranan süper-nano yapı, dağılmış tabakalı nanokompozit yapısıdır.



**Şekil 2.12:** Polimer-kil nanokompozitlerin morfolojileri a) faz ayrılması b) aralanmış tabakalı nanokompozitler c) dağılmış tabakalı nanokompozitler

## 2.8 Polimer-Kil Nanokompozitlerinin Hazırlama Yöntemleri

Polimer-kil nanokompozitler hazırlanırken 3 farklı yöntem kullanılır. Bunlar; eş-anlı (in-situ) polimerizasyon, eriyik harmanlama ve çözeltide harmanlama yöntemleridir.

### 2.8.1 Eş-anlı (In-Situ) polimerizasyon

Eş-anlı polimerizasyon polimer monomeri ile organofilik kilin karıştırılarak başlatıcılarla, ısı veya ışıkla birlikte monomerler arasında dağılmış kil varlığında polimerizasyonun gerçekleşmesiyle oluşur. Böylelikle kil tabakaları polimer, monomer haldeyken dağılım göstermiş olduğundan tam dağılmış yapılar elde etmek fazlasıyla mümkündür.[8-10] (Şekil 2.13.a)

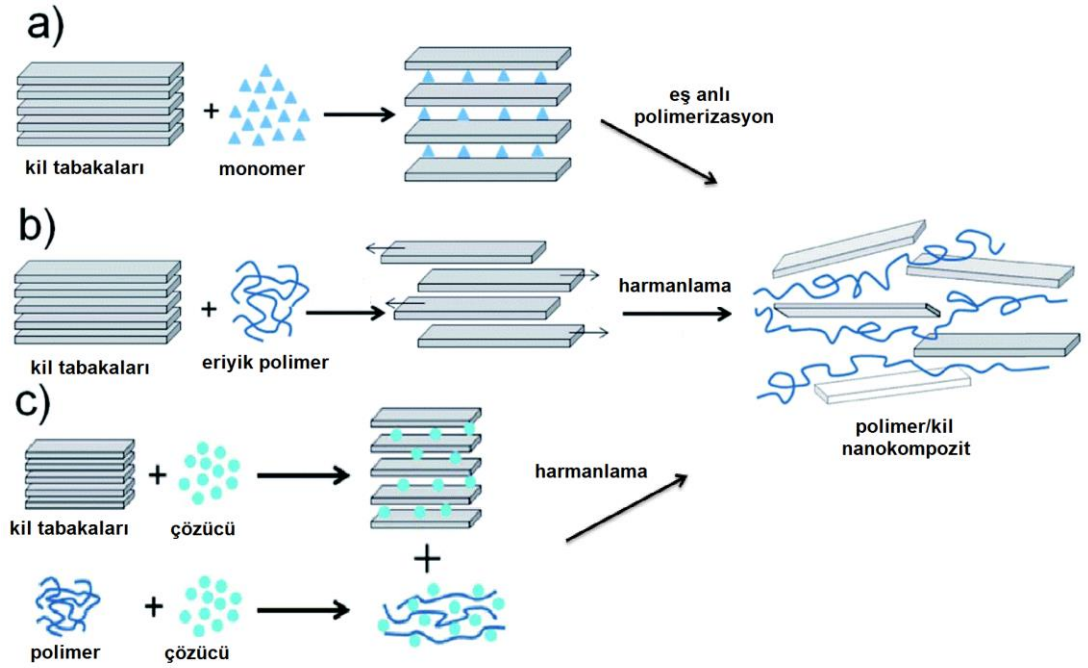


### 2.8.2 Eriyikte harmanlama

Erimiş polimer matrisi ile organofilik tabakasal kil dağılım için ekstruder gibi bir karıştırma cihazından geçirilerek istenilen şekil verilir ve polimerin soğumasıyla nanokompozitler hazırlanmış olur. Polimer matrisi ile organofilik kil tabakaları birbirleri ile yeterince uyumluysa aralanmış veya dağılmış tabakalı nanokompozitler oluşturulabilir.[11] (Şekil 2.13.b)

### 2.8.3 Çözeltide harmanlama

Organofilik kil uygun bir polar çözücüde şişirilir. Aynı çözücüde çölmüş olan polimer, kil çözeltilisine eklenerek karışmaları sağlanır. Daha sonra çözücüyü ortamdan uzaklaştırmak amacıyla buharlaştırma teknikleri kullanılarak polimer-kil nanokompozitleri elde edilir. Bu yöntemin bir dezavantajı, çözücü uzaklaştırıldıkça kil tabakaları arasındaki uzaklığın azalması ile kil tabakalarının tekrar paketlenme şeklinde tepkiler göstermesidir.[12] (Şekil 2.13.c)



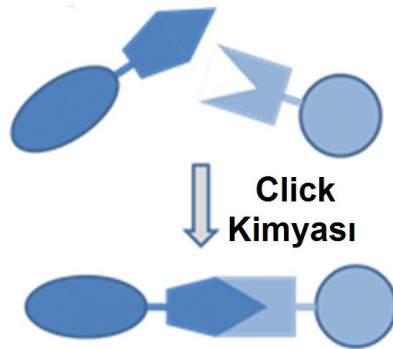
Şekil 2.13: Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlama yöntemleri a) eş-anlı polimerizasyon b) eriyik harmanlama c) çözelti harmanlama

## 2.9 Click Kimyası

İlk defa 1999 yılında Dr. Barry Sharpless ve grubu tarafından click kimyası reaksiyonlarından bahsedilmeye başlanmıştır. Click kimyası araştırılırken doğadaki

karbon atomlarının yaptığı bağlar incelenmiştir. Karbon atomlarının hetero atomlarla yaptığı bileşiklerde daha istekli olduğu gözlemlenmiştir ( C-X-C ). Doğadaki birçok doğal molekül de yine karbon atomlarının heteroatomlarla yaptığı bağlardan oluşmaktadır. Proteinler, sakkaritler, nükleik asitler, yağ asitleri karbonun heteroatom istekliliğinin kanıtıdır. Click kimyasının organik kimyaya transferiyle birlikte küçük ve büyük ölçekli uygulamalarda güvenilir, güçlü, seçici ve modüler yapıların oluşması hedeflenmiştir. Bu gibi özelliklerinden dolayı click kimyası olarak adlandırılan reaksiyonların bu kapsamda anılması için çeşitli kriterlerin varlığı önemlidir.[13]

Click kimyası reaksiyonları modüler olmalıdır, oluşturulacak ürün istenilen özelliklere uygun şekilde üretilebilmelidir. Yüksek verimli ve stereospesifik olmalıdırlar. Zararsız yan ürün oluştururlar, bu yan ürünler kromatografik olmayan yöntemlerle kolayca uzaklaştırılabilir. Click kimyası reaksiyonları basit reaksiyon şartlarında gerçekleşir. Reaksiyonlar su ve oksijene karşı duyarsızdır. Kolay bulunan başlangıç reaktifleri ve materyalleri ile reaksiyonlar gerçekleşmelidir. Çözücü olmadan ya da çözücü varlığında reaksiyonlar ilerleyebilir. Çözücü kullanılan sistemlerde çözücüler basit ayırma teknikleriyle ayrılabilir ve çıkış malzemesi izole ve saf halde elde edilebilir. Saflaştırma işlemleri kristallendirme veya destilasyon gibi kromatografik olmayan yöntemlerle yapılabilir ve elde edilen ürün fizyolojik şartlar altında kararlı olmalıdır.[14]



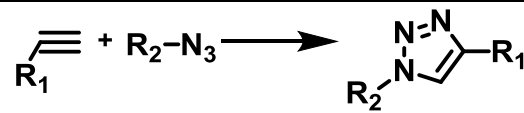
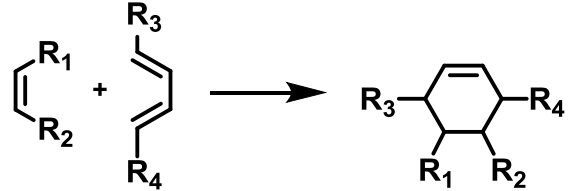
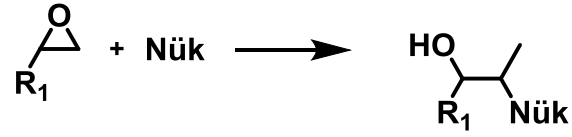
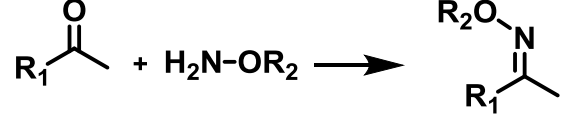
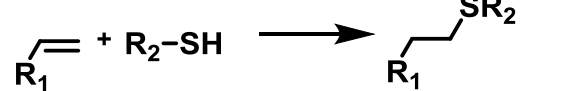
**Şekil 2.14:** Click kimyasının genel gösterimi

Click kimyası reaksiyonları 4 sınıfta incelenmektedir.

- I. Doymamış türlerin siklokatılmaları özellikle 1,3-dipolar siklokatılma reaksiyonları ve Dies Alder reaksiyonları,

- II. Nükleofilik süstitüsyon kimyası, özellikle halka açılması gibi gergin heterosiklik elektrofollerin reaksiyonları; siklik sülfatlar, epoksitler ve aziridin reaksiyonları,
- III. Non-aldol karbonil kimyası; oksim eterler, aminler, hidrazonlar, tiyöüreler ve ürelerin reaksiyonlarını içerir.
- IV. Karbon-karbon çifte bağına katılma reaksiyonları; epoksidasyon, aziridasyon, dehidroksilasyon, sulfonil halojen katılmaları, nitrosil halojen katılmalar, belirli Michael katılmalarını içermektedir.

**Çizelge 2.1 : Click kimyası tepkimelerinin sınıflandırılması**

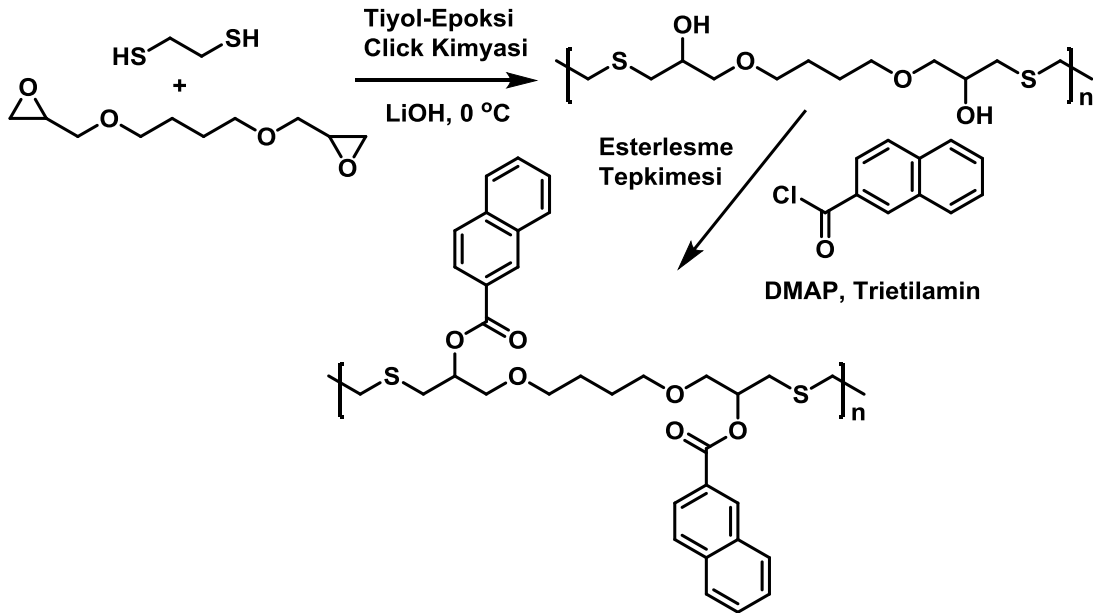
Tepkime	Mekanizma
Siklokatılma Tepkimeler (Azit-alkin Siklokatılma) [15, 16]	
Siklokatılma Tepkimeleri (Diels-Alder Siklokatılma) [17-19]	
Nükleofilik Açılma[14]	Halka 
Non-Aldol Karbonil Kimyası[14]	
Karbon-Karbon Çifte bağa Katılma[20-23]	

### 2.9.1 Tiyol-epoksi click kimyası

Son yıllarda, "click" kimyası tepkimeleriyle polimerlerin sentezi ve modifikasyonu çok büyük ilgi görmüştür. Bu sebebin altında yatan en önemli etken "click" kimyasının karakteristik özellikleridir. Bu tepkimlerin çevre dostu koşullarda, yüksek verimlilikle sonuçlanmaları ve kantitatif olmaları önemlidir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yüzey kaplama uygulamalarına çeşitli yenilikler katmak mümkündür. "Click" tepkimesi olarak sınıflandırılan tiyol-epoksi sistemleri de geniş uygulama alanlarına sahiptir, fakat hazırlanan formülasyonların reaktivitesinin düşük olması ve katalizör istemesi gibi önemli sorunları mevcuttur. [24-26]

Tiyol-epoksi click tepkimesinin ılıman koşullar altında çalışabilir olması, bu tepkimenin basit ve etkin bir yöntem olduğunu göstermiştir. Bu işlemin bir avantajı ise, reaktif hidroksil grubunun tepkimenin tamamlandıktan sonra elde edilmesidir. Bu ikincil hidroksil grubu, birincil hidroksil grubuna göre daha az reaktif olsada bir asit grubu ile tepkimeye girerek ester gruplarına dönüştürülebilir. Bu özellik sayesinde tiyol-epoksi click tepkimesi sonucu elde edilen ürünlerde, eterleşme, esterleşme ve ürethan oluşumu gibi ikinci bir tepkimede kullanılabilen ikincil alkol grupları doğrudan oluşmaktadır.

Literatürde tiyol-epoksi click kimyasıyla ilgili çok fazla çalışma mevcut olmamakla beraber, doğrusal polimer ve çapraz-bağlı termoset sentezleriyle ilgili birkaç çalışma yayınlanmıştır. Örneğin, bis-epoksit ve bis-sülfür bileşiklerinin AA ve BB gibi tip monomerler olarak kullanılması sonucu doğrusal polimerler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu monomerlerin ticari olarak kolay bulunması ve düşük maliyetli olması oldukça ilgi uyandırmıştır. Ayrıca sentezlenen polimerler üzerinde hidroksi grupları barındırması bu yöntemin önemli bir avantajıdır. Bu gruplar polimerizasyon sonrası modifikasyonlarda kullanılarak fonksiyonel polimerlerin iki aşamalı sentezini mümkün kılmıştır.



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

Bir başka çalışmada tiyol-epoksi click kimyası tepkimesi poli(etilen glikol) (PEG)-bazlı hidrojel malzemelerin hazırlanması için uygun bir yöntem olarak kullanılmıştır. Bu amaçla, pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropiyonat) ve diglisidil eter sonlu PEG polimeri arasındaki tetrabutil amonyum fluorür katalizörlüğünde gerçekleşen

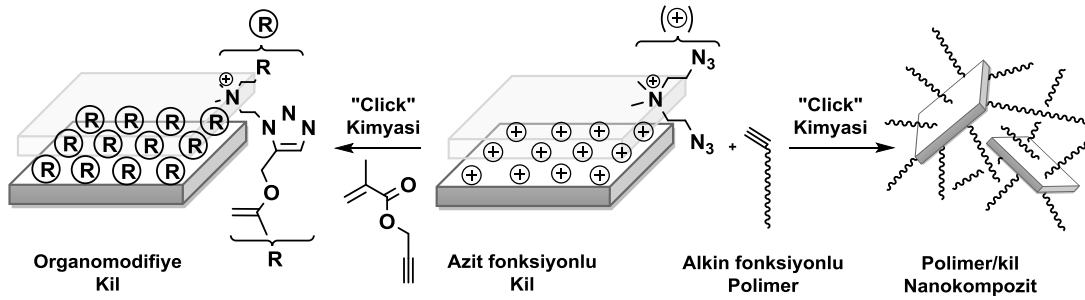
tepkime sonucu çapraz-bağlı ağ yapılar sentezlenmiştir. Elde edilen hidrojel malzemenin üzerindeki reaktif hidroksil grubunun esterleşme tepkimesinde kullanımıyla arzu edilen fonksiyonel gruplar kolaylıkla hidrojele monte edilmiştir. Böylelikle, ticari olarak temini kolay başlangıç maddeleriyle basit iki aşamalı bir yöntemle fonksiyonlandırılmış hidrojellerin sentezi mümkündür. Ayrıca, geliştirilen bu yöntem modülerdir ve sistematik mekanik değişimin yanı sıra hidrojellerin su tutma kapasitelerini de geliştirdiği bildirilmiştir.[26-30]

Başka bir çalışmada, alkali katalizörlü tiyol-epoksi click kimyası kromatografik uygulama için makro gözenekli monolitik yapıların üretiminde kullanılmıştır. Bu konuda polimerik monolitik kolonların click polimerizasyonu ile direkt hazırlanması için tetrafenilolan glisidil eter ve çok fonksiyonlu tiyol monomeri, trimetilol propan tris(3-merkaptopropiyonat) ya da pentaeritrol tetrakis(3-merkaptopropiyonat) başlangıç maddeleri olarak kullanılmıştır. Bu tepkimenin yüksek verimle gerçekleştiği ve nihai organik monolitlerin serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilen geleneksel polimetakrilat (akrilat) organik monolitlere göre daha iyi ısıl ve kimyasal kararlılık sergilediği tespit edilmiştir. Ayrıca, basamaklı polimerizasyonla birlikte diğer yöntemlere nispeten 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 kromatografi 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.[31-33]

### **2.9.2 Click kimyası ile polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanması**

Son zamanlarda polimer/kil nanokompozitlerin sentezinde dağılmış ve arası açılmış kil yapıların oluşumunda fonksiyonel grupların etkisini artırma yönünde yeni bir yaklaşım geliştirilmiştir. Bu fonksiyonel grupların önceden oluşturulmuş polimerin veya bağımsız bir şekilde polimerleşmeye müsait türlerin üzerine monte ederek kil tabakalarının arasına yerleştirmek öncelikli amaçtır. Daha sonra kil tabakaları arasında gerçekleşen yüksek verimli click tepkimesiyle polimer/kil nanokompozitleri

başarılı bir şekilde elde edildi. Örneğin, tetrahidrofuranın kationik halka açılma polimerizasyonu ile alkin fonksiyonlu politetrahidrofuran sentezlenerek azit fonksiyonlu kil tabakaları arasında gerçekleşen azit-alkin siklokatılma "click" kimyası tepkimesiyle polimer/kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Elde edilen nanokompozitlerin, eş anlı polimerizasyonla elde edilen örneklerle karşılaştırıldıklarında daha üstün termal özellikler sergiledikleri görülmüştür. Bozunma sıcaklığının ilk basamağı eş anlı polimerizasyonla elde edilen nanokompozitlerin serbest zincirlerinden dolayı meydana geldiği tahmin edilmektedir. İkinci yaklaşımda ise polimerleşebilen metakrilat modifiyeli nanokiller "click" kimyası ile hazırlandı ve eş anlı fotokimyasal serbest radikal polimerizasyonu kullanılarak PMMA/kil nanokompozitleri hazırlandı. Ayrıca, "click" kimyası yaklaşımı ortamdaki monomerik fonksiyonel grupları ile sınırlı değildir ama aynı zamanda diğer çeşitli fonksiyonel ve polimerik yapıların dâhil edilmesi ile uygulanabilmektedir.[34-38]



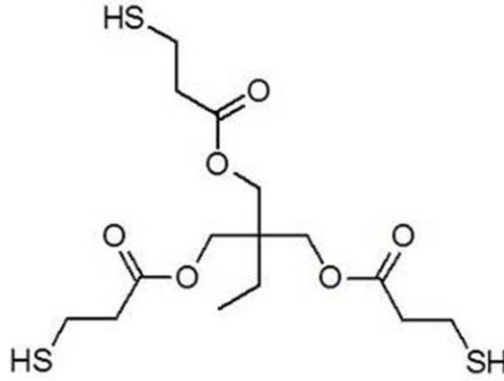
**Şekil 2.16:** Click kimyası ile polimer/kil nanokompozitlerin hazırlanması

Aynı zamanda, tiyol-en ve atom transfer nitroksit "click" reaksiyonları polimer/kil nanokompozitlerini hazırlamak için kullanılmıştır.[39-41] Spektroskopik ve mikroskopik incelemeler sonucunda karmaşık yapıları nanokompozitler düzensiz ayrışmalara sahip arası açılmış ile beraber tamamıyla dağılmış tabakaların polimer içerisinde var olduğu tespit edilmiştir.

### 3. DENEYSEL KISIM

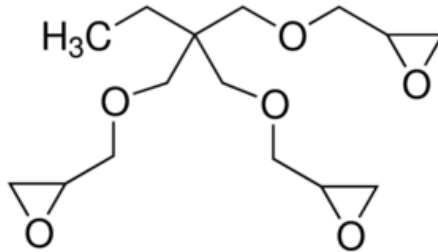
#### 3.1 Kullanılan Malzemeler

Trimetilolpropantris(3-merkpto propiyonat) (TMTP) Sigma-Aldrich firmadan temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır. TMTP'nin saflığı %95, molekül ağırlığı 398,56 g.mol<sup>-1</sup> ve yoğunluğu 1,21 g.cm<sup>-3</sup>'tür. Dallanmış yapıda bulunan TMTP'nin bir molekülünde 3 fonksiyonel tiyol grubu bulunmaktadır (Şekil 3.1).



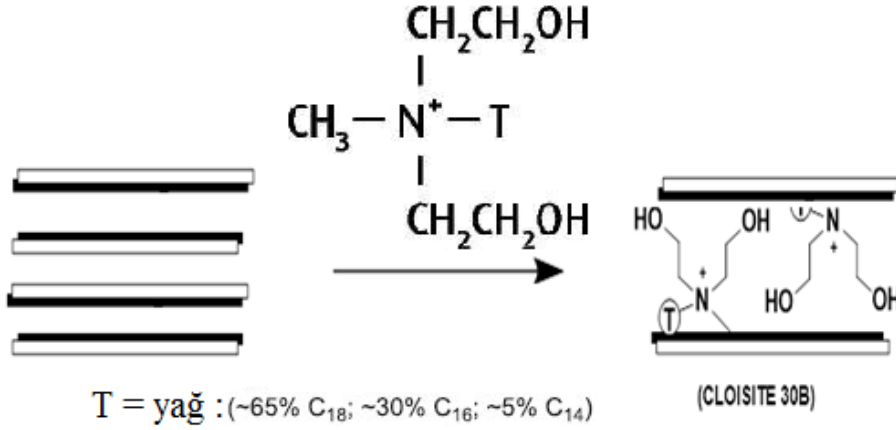
Şekil 3.1 : Trimetilol propan tris (3- merkpto propiyonat) (TMTP)

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



Şekil 3.2 : Trimetilol propan triglisidil eter (TMTE)

Dolgu olarak kullanılan Cloisite 30B Southern Clay Products firmadan temin edilmiş ve kullanılmadan önce 110°C de vakum altında 1 saat bekletilmiştir. Cloisite 30B, Montmorillonit kilinin hidroksi modifikasyonlu çeşididir (Şekil 3.3).



**Şekil 3.3 :** Montmorillonit üzerinden Cloisite 30B sentezinin şekilsel gösterimi

Reaksiyonda katalizör olarak kullanılan lityum hidroksit (LiOH) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır. Saflığı %98'dir.

### 3.2 Cihazlar

**FT-IR Spektroskopisi:** FT-IR spektrumu ATR spektrometresine (ZnSe, Pike Miracle Aparatı) ve kadmiyum tellürid (MCT) dedektörüne sahip Perkin Elmer Spectrum One cihazı kullanılarak alınmıştır. Çözünürlük 4 cm<sup>-1</sup>'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 (200 mL/dak) altında yapılmıştır.

### X Işını Difraksiyonu (XRD):

Katı XRD örnekleri PANalytical X'Pert PRO marka cihaz ile ölçüldü. Cihazda monokromatik-grafit Cu K<sub>α</sub> radiation (λ = 1.15 Å) ışık kaynağı kullanılmaktadır.

**Mekanik Testler:** Örneklerin mekanik testleri Yalova Üniversitesi Karakterizasyon Laboratuvarı'nda bulunan Zwick marka çekme-kopma cihazıyla yapılmıştır. Örnekler 10 m/s hızla çekilmiştir.



### **3.3 Tiyol-Epoksi Click Kimyasıyla Nanokompozitlerin 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 %1, %5 ve %10'luk olmak üzere ayrı ayrı Cloisite 30B 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 ekzotermiktir. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte jelleşme miktarı artmaya başladı. Yaklaşık 5 dakika sonunda tamamen termoset bir yapı elde edildi. Nanokompozitlerin elde edildiği tüplerin ağzı açık bırakılarak solventin uçması sağlandı.

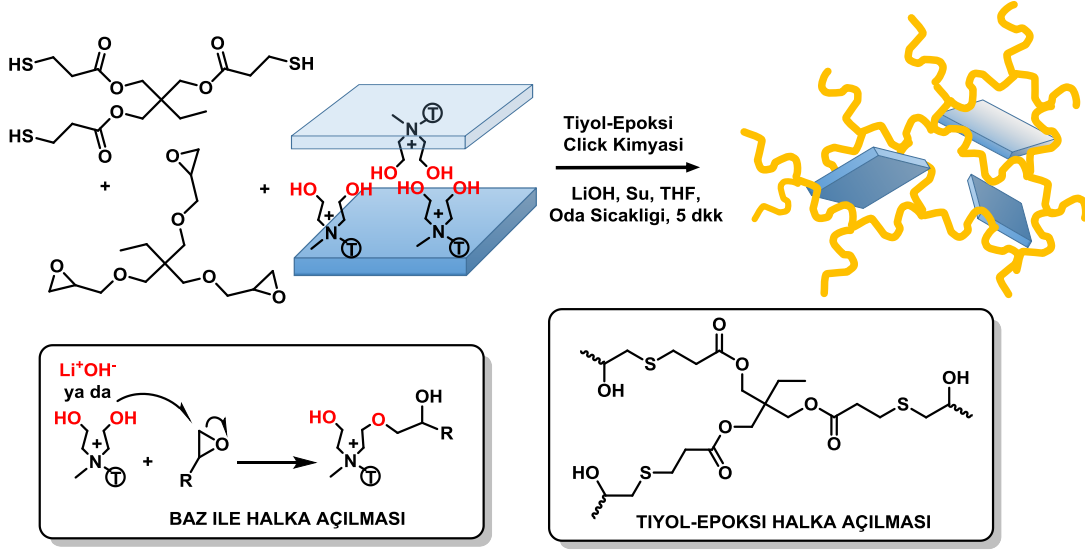


#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

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. 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 kürlenmesi için alifatik ya da aromatik diaminler tercih edilmektedir.

Bu çalışmada üç fonksiyonlu trimetilolpropantris(3-merkaptopropiyonat) (TMTP) ile yine üç fonksiyonlu trimetilolpropantriglisidil eter (TMTE) monomer olarak, lityum hidroksit ise katalizör olarak kullanılmıştır. Nanokil olarakta Southern Clay firmasının Cloisite 30B kodlu yapısında iki tane hidroksil grubu barındıran arası açılmış organomodifiyeli killer tercih edilmiştir. Tepkimeler oda sıcaklığında ve havaya açık bir ortamda gerçekleştirilmiştir. Tepkime mekanizması incelendiğinde TMTP ve TMTE'nin tiyol ve epoksi grupları arasında nükleofilik halka açılması beklenirken, bir benzer tepkime TMTE ile Cloisite 30B'nin epoksi ve hidroksi grupları arasında yine halka açılması gerçekleştiği tahmin edilmektedir. İlk tepkime termoset polimer matrisini oluştururken ikinci tepkime ise kil tabakaları arasında gerçekleştiği için bu tabakaların aralarının açılmasını ya da tamamen polimer matrisi içerisinde rastgele dağılmasını sağlamaktadır.

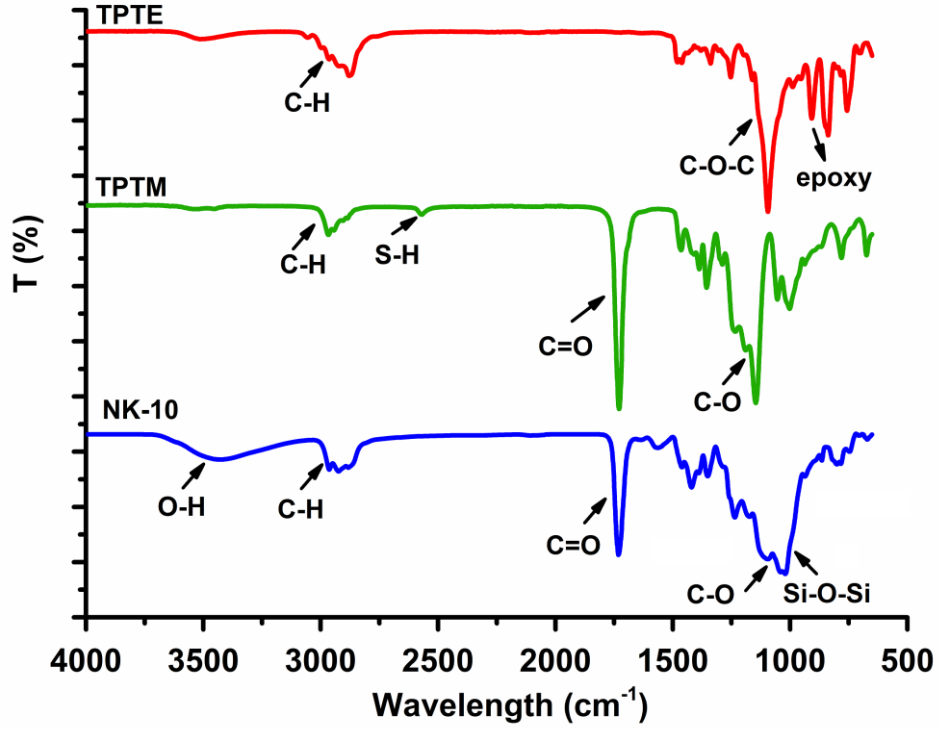
Böylelikle polimerizasyon ile eş-anlı gerçekleşen nanokompozit oluşumu ile termoset/kil nanokompozitleri başarılı bir şekilde hazırlandı (Şekil 4.1).



**Şekil 4.1** : Eş anlı tiyol-epoksi ve alkol-epoksi halka açılma tepkimelerinin şematik gösterimi

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

Bu çalışmada kil miktarının elde edilen malzemeye olan etkisi incelemek için kilsiz, ağırlıkça %1, %5 ve %10 kil takviyeli formülasyon hazırlanıp eşit koşullarda polimerleşmesi sağlandı. Elde edilen malzemelerin kristal yapıları XRD spektroskopisiyle, termal özellikleri TGA ve mekanik özellikleri çekme-kopma testiyle analiz edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1'de toplanmıştır. Tüm örneklerde dönüşüm yaklaşık %50-60 civarındadır.



**Şekil 4.2** : Çıkış maddeleri (TPTE: trimetilol propan triglisidil eter ve TPTM: trimetilol propan tris (3-merkaptopropionat) ve elde edilen nanokompozitin (NK-10) FT-IR spektrumları

**Çizelge 4.1** : Termoset/MMT nanokompozitlerin ve saf termoset polimerin özellikleri

Örnek	MMT (ağ. %)	Verim <sup>a</sup> (ağ. %)	$d_{001}$ <sup>b</sup> (nm)	Ağırlık Kaybı Sıcaklıkları <sup>c</sup>		Kül Miktarı <sup>c</sup> (ağ. %)
				10 % (°C)	50 % (°C)	
Termoset	-	91	-	268	330	3.9
NK-1	1	93	t.e.	280	335	5.6
NK-5	5	92	2.05	281	337	11.8
NK-10	10	89	2.13	285	342	17.5

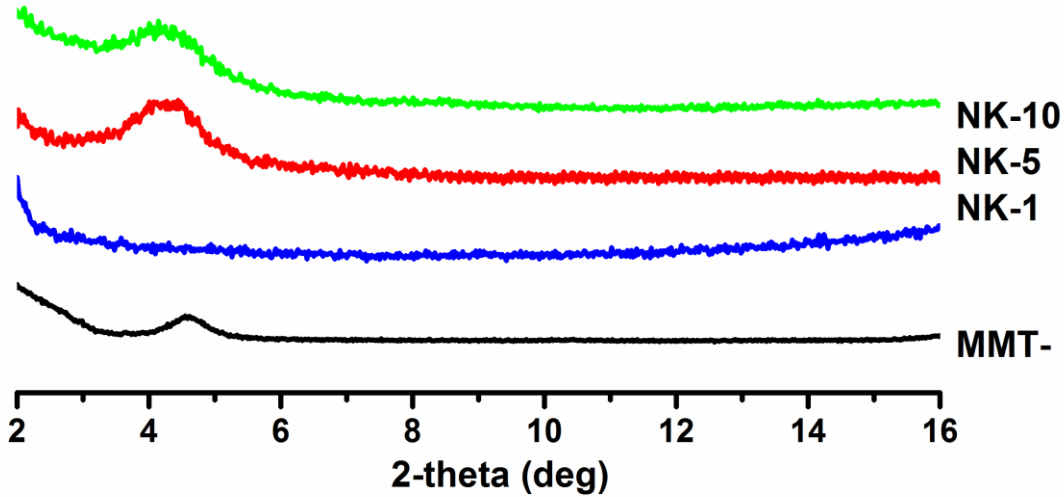
<sup>a</sup>Ağırlıkça hesaplanmıştır.

<sup>b</sup>XRD yöntemiyle hesaplanmıştır.

<sup>c</sup>TGA yöntemiyle 10 °C ısı artışıyla azot atmosferinde ölçüldü.

t.e.: tespit edilmedi.

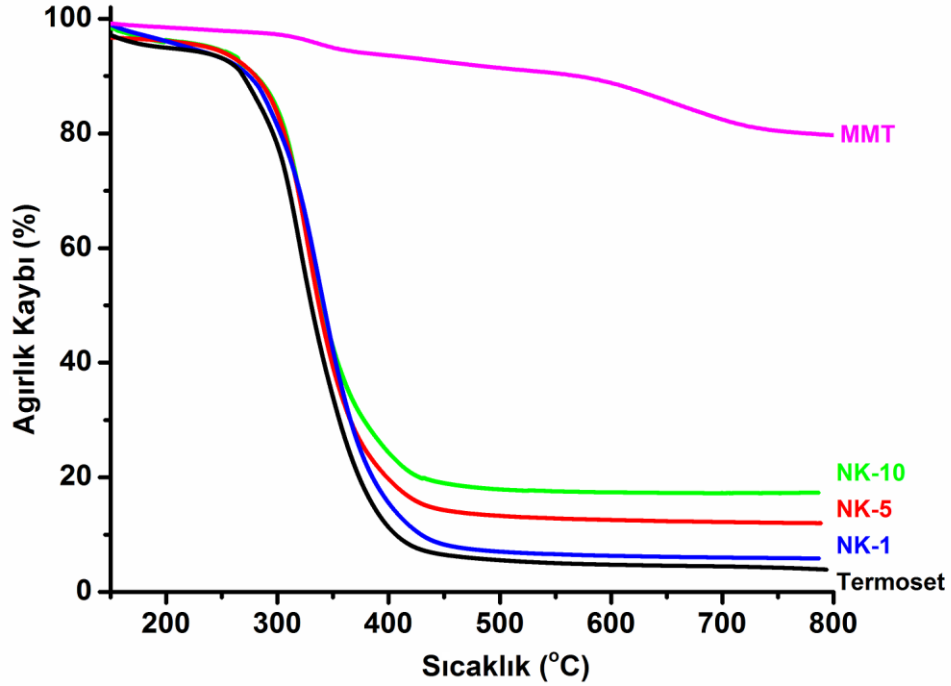
Ticari kil ile farklı oranlarda kil takviyeli nanokompozitlerin XRD grafikleri incelendiğinde, saf kilin 4.81 derecedeki piki, kil tabakaları arasındaki mesafelerin yaklaşık 1.86 nm olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır (Şekil 4. 3). Nanokompozitlerin grafiklerinde ise %1'lik numunede hiç pik gözlemlenmemiştir. Bu sonuca göre elde edilen nanokompozit malzemedeki kil tabakalarının hepsinin rastgele dağılmış olacağı düşünülmektedir. Diğer iki numune ise kısmi olarak arası açılmış kil tabakaları ile tamamen dağılmış kil tabakalarından oluşmuş karma bir morfolojiye sahiptir. Bu iki nanokompozitteki kil tabakaları arası mesafe NK-5 numunesinde 2.05 nm ve NK-10 numunesinde 2.13 nm olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçları özetlersek, kil miktarının artmasıyla nanokompozit içerisindeki tabakalar arasındaki etkileşimin bazı bölgelerde bozulmadan kaldığı söylenebilir.



**Şekil 4.3 :** Ticari MMT kilinin ve farklı oranda kil takviyesi ile elde edilen nanokompozitlerin (NK-1, -5 ve -10) XRD grafikleri

Tiyol-epoksit click kimyası yöntemiyle elde edilmiş nanokompozitlerin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz yöntemiyle azot atmosferi altında incelenmiştir (Şekil 4.4). TGA sonuçlarına göre, bozunma sıcaklıkları (%10 ve %50) kil dolgu oranları arttıkça bir artış göstermiştir. Elde edilen malzemeler inert ortamda 800 °C'ye kadar ısıtıldıklarında kalan kül miktarı saf termoset polimeri için %3.9 iken, NK-1 için %5.6, NK-5 için %11.8 ve NK-10 için %17.5 olarak kadar tespit edilmiştir. Bunun nedeni çok fonksiyonlu kil tabakalarının çapraz bağlanma reaksiyonu ile polimer zincirlerinin hareketlerinin kısıtlamasından

kaynaklanmaktadır. Böylelikle gaz artıklarının difüzyonu önlenerek kül miktarı artmıştır dolayısıyla malzemenin termal dayanıklılığı artmıştır. Kil miktarının artışıyla polimerlerin zincir hareketleri kısıtlanma oranıda artmıştır. Bu kısıtlamalar sonucu nanokompozit malzemelerinin termal kararlılıkları artmıştır.



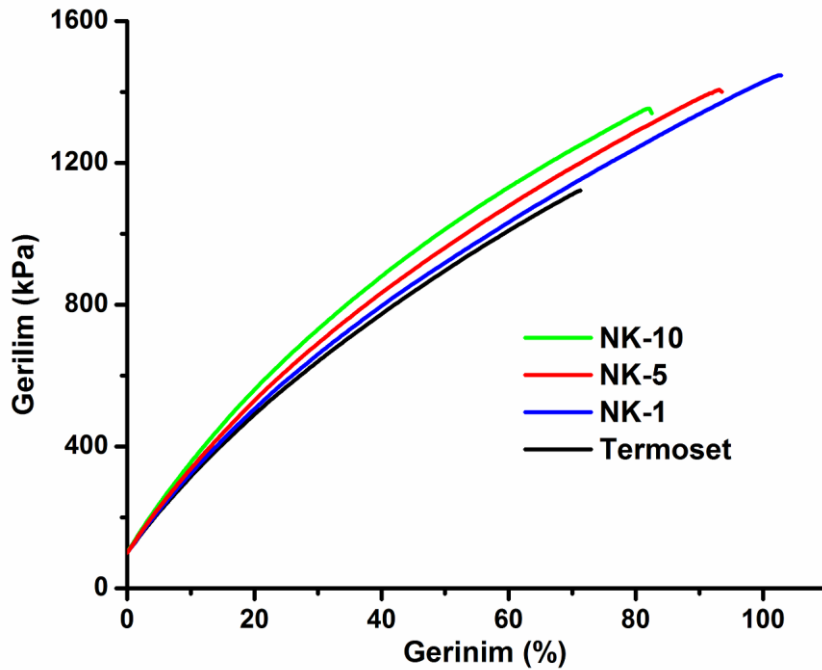
Şekil 4.4 : Farklı oranda kil takviyesi ile elde edilen nanokompozitlerin (NK-1, -5 ve -10) ve kilsiz hazırlanmış termoset polimerinin TGA grafikleri

Tiyol-epoksit click kimyası yöntemiyle elde edilmiş NK-10 numunesinin gerçek fotoğraflarından görüleceği gibi elde edilen malzeme esnek ve iyi film özelliklerine sahiptir. Ayrıca malzeme şeffaf olmayıp opak bir yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.5 : Elde edilen termoset/kil nanokompozitinin (NK-10) fotoğrafları

Elde edilen malzemelerin mekanik özellikleri çekme-kopma testlerinde DIN EN ISO 527-1 standardına uygun olarak aşağıdaki parametreler sabit tutularak yapılmıştır. Ön yükleme zamanı 50 sn, ön yük: 1 N/mm<sup>2</sup>, ön yükleme zamanı: 3 m/dak, test hızı:10 mm/dak. Elde edilen kopma test değerleri aşağıdaki grafikte sunulmuştur. Grafikte görüldüğü gibi kil miktarına bağlı olarak mekanik özelliklerde artış görülmektedir. Kopma mukavemeti, bir malzemenin en önemli mekanik özelliği olup, gerilme kuvvetine karşı direncinin ölçüsüdür. Bu mekanik değer, malzemenin kullanıldığı yer için uygun olup olmadığı konusunda bize kıyaslama yoluyla bilgi vermektedir. Tüm nanokompozit numunelerin mukavemet direnci saf termoset polimer ile karşılaştırıldığında daha yüksek çıktığı görülmüştür. Kil miktarındaki artışla doğru orantılı olarak kopma mukavemetinde de artış olmuştur. Diğer bir özellik olan kopma uzaması değerleri, saf polimere göre nanokompozit malzemelerde daha yüksek çıkmıştır. Kil miktarındaki artışa karşılık benzer şekilde de malzemenin uzadığı görülmektedir. Uzamadaki bu artışın polimer-kil ara yüzey etkileşimleri sonucu ortaya çıktığı bilinmektedir. Buna göre kil ilavesiyle ara yüzeylerde etkileşimlerin artması sonucu üründe elastikiyet özelliklerinin iyileştiği sonucuna varılmıştır.



**Şekil 4.6 :** Farklı oranda kil takviyesi ile elde edilen nanokompozitlerin (NK-1, -5 ve -10) ve kilsiz hazırlanmış termoset polimerinin gerilim-gerinim test grafikleri



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Termoset/kil nanokompozitlerin tiyol-epoksi click tepkimesiyle başarılı bir şekilde hazırlandı. Tepkime mekanizması incelendiğinde tiyol ve epoksi grupları arasında nükleofilik halka açılması beklenirken, bir benzer tepkimede epoksi ile kilin hidroksi grupları arasında gerçekleşmektedir. İlk tepkime termoset polimer matrisini oluştururken ikinci tepkime ise kil tabakaları arasında gerçekleştiği için bu tabakaların aralarının açılmasını yada tamamen polimer matrisi içerisinde rastgele dağılmasını sağlamaktadır. Elde edilen nanokompozit malzemelerin özellikleri FT-IR, XRD, TGA ve çekme-germe testi gibi farklı analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Kil takviyesiz termoset polimer ile karşılaştırıldığında nanokompozit malzemeler daha üstün özellikler sergiledikleri tespit edilmiştir.

NK-1 numunesinin XRD verileri nanokompozit morfolojisine en uygun haldir. Buna karşılık olarak TGA ve çekme-germe testlerinin sonuçları NK-10 numunesinin daha üstün özellikler gösterdiği kanıtlanmıştır. NK-5 numunesinin özellikleri ise diğer iki nanokompozit numunesinin ortalama değerlerine sahiptir. NK-5 ve NK-10 numunelerinin morfolojisi tam dağılmış ile kısmen aralanmış tabakalı nanokompozit yapısında olduğu söylenebilmektedir. Tüm bu sonuçları özetlersek, nanokompozit numuneler hem mekanik hem de termal özellikleri bakımından saf polimere göre daha yüksek performansa sahiptirler.

Yapılan çalışmalar 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 nanokompozitlerin tercihinin daha uygun olacağı ortaya konulmuştur.



## KAYNAKLAR

- [1] **Ray, S.S. & Okamoto, M.** (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641.
- [2] **Alexandre, M. & 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.
- [3] **Pavlidou, S. & Papaspyrides, C.D.** (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.
- [4] **Okada, A. & Usuki, A.** (2006). Twenty years of polymer-clay nanocomposites, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1449-1476.
- [5] **Bongiovanni, R., Turcato, E.A., Di Gianni, A., & Ronchetti, S.** (2008). Epoxy coatings containing clays and organoclays: Effect of the filler and its water content on the uv-curing process, *Progress in Organic Coatings*, 62, 336-343.
- [6] **Ceccia, S., Turcato, E.A., Maffettone, P.L., & Bongiovanni, R.** (2008). Nanocomposite uv-cured coatings: Organoclay intercalation by an epoxy resin, *Progress in Organic Coatings*, 63, 110-115.
- [7] **Huskic, M., Zagar, E., & Zigon, M.** (2012). The influence of a quaternary ammonium salt and mmt on the in situ intercalative polymerization of pmma, *European Polymer Journal*, 48, 1555-1560.
- [8] **Tasdelen, M.A., Kreutzer, J., & Yagci, Y.** (2010). In situ synthesis of polymer/clay nanocomposites by living and controlled/living polymerization, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211, 279-285.
- [9] **Altinkok, C., Uyar, T., Tasdelen, M.A., & Yagci, Y.** (2011). In situ synthesis of polymer/clay nanocomposites by type ii photoinitiated free radical polymerization, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 49, 3658-3663.
- [10] **Haloi, D.J. & Singha, N.K.** (2011). Synthesis of poly(2-ethylhexyl acrylate)/clay nanocomposite by in situ living radical polymerization, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 49, 1564-1571.
- [11] **Lepoittevin, B., Devalckenaere, M., Pantoustier, N., Alexandre, M., Kubies, D., Calberg, C., Jérôme, R., & Dubois, P.** (2002). Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: Mechanical, thermal and rheological properties, *Polymer*, 43, 4017-4023.
- [12] **Huskic, M. & Zigon, M.** (2009). The effects of experimental parameters on the extent of intercalation of pmma/mmt nanocomposites prepared in solution, *Journal of Applied Polymer Science*, 113, 1182-1187.

- [13] **Kolb, H.C., Finn, M.G., & Sharpless, K.B.** (2001). Click chemistry: Diverse chemical function from a few good reactions, *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 2004-2021.
- [14] **Sumerlin, B.S. & Vogt, A.P.** (2010). Macromolecular engineering through click chemistry and other efficient transformations, *Macromolecules*, 43, 1-13.
- [15] **Meldal, M.** (2008). Polymer "clicking" by cuaac reactions, *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 1016-1051.
- [16] **Binder, W.H. & Sachsenhofer, R.** (2007). 'Click' chemistry in polymer and materials science, *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 15-54.
- [17] **Gandini, A.** (2013). The furan/maleimide diels-alder reaction: A versatile click-unclick tool in macromolecular synthesis, *Progress in Polymer Science*, 38, 1-29.
- [18] **Tasdelen, M.A.** (2011). Diels-alder "click" reactions: Recent applications in polymer and material science, *Polymer Chemistry*, 2, 2133-2145.
- [19] **Inglis, A.J. & Barner-Kowollik, C.** (2010). Ultra rapid approaches to mild macromolecular conjugation, *Macromolecular Rapid Communications*, 31, 1247-1266.
- [20] **Lowe, A.B.** (2014). Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis: A first update, *Polymer Chemistry*, 5, 4820-4870.
- [21] **Lowe, A.B.** (2010). Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis, *Polymer Chemistry*, 1, 17-36.
- [22] **Hoyle, C.E. & Bowman, C.N.** (2010). Thiol-ene click chemistry, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, 1540-1573.
- [23] **Hoyle, C.E., Lowe, A.B., & Bowman, C.N.** (2010). Thiol-click chemistry: A multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis, *Chemical Society Reviews*, 39, 1355-1387.
- [24] **Braendle, A. & Khan, A.** (2012). Thiol-epoxy 'click' polymerization: Efficient construction of reactive and functional polymers, *Polymer Chemistry*, 3, 3224-3227.
- [25] **De, S. & Khan, A.** (2012). Efficient synthesis of multifunctional polymers via thiol-epoxy "click" chemistry, *Chemical Communications*, 48, 3130-3132.
- [26] **Cengiz, N., Rao, J., Sanyal, A., & Khan, A.** (2013). Designing functionalizable hydrogels through thiol-epoxy coupling chemistry, *Chemical Communications*, 49, 11191-11193.
- [27] **Flores, M., Tomuta, A.M., Fernandez-Francos, X., Ramis, X., Sangermano, M., & 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.
- [28] **Gadwal, I. & 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.
- [29] **Binder, S., Gadwal, I., Biemann, A., & 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.

- [30] **Guzman, D., Ramis, X., Fernandez-Francos, X., & Serra, A.** (2014). New catalysts for diglycidyl ether of bisphenol a curing based on thiol-epoxy click reaction, *European Polymer Journal*, *59*, 377-386.
- [31] **Gadwal, I., Stuparu, M.C., & Khan, A.** (2015). Homopolymer bifunctionalization through sequential thiol-epoxy and esterification reactions: An optimization, quantification, and structural elucidation study, *Polymer Chemistry*, *6*, 1393-1404.
- [32] **Guzman, D., Ramis, X., Fernandez-Francos, X., & Serra, A.** (2015). Enhancement in the glass transition temperature in latent thiol-epoxy click cured thermosets, *Polymers*, *7*, 680-694.
- [33] **Stuparu, M.C. & 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.
- [34] **Tasdelen, M.A., Van Camp, W., Goethals, E., Dubois, P., Du Prez, F., & Yagci, Y.** (2008). Polytetrahydrofuran/clay nanocomposites by in situ polymerization and "click" chemistry processes, *Macromolecules*, *41*, 6035-6040.
- [35] **Oral, A., Tasdelen, M.A., Demirel, A.L., & Yagci, Y.** (2009). Poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites by photoinitiated free radical polymerization using intercalated monomer, *Polymer*, *50*, 3905-3910.
- [36] **Tasdelen, M.A.** (2011). Poly(epsilon-caprolactone)/clay nanocomposites via "click" chemistry, *European Polymer Journal*, *47*, 937-941.
- [37] **Ye, Y.S., Yen, Y.C., Cheng, C.C., Syu, Y.J., Huang, Y.J., & Chang, F.C.** (2010). Polytriazole/clay nanocomposites synthesized using in situ polymerization and click chemistry, *Polymer*, *51*, 430-436.
- [38] **Chen, J.C., Wang, H.D., Luo, W.Q., Xiang, J.M., Zhang, L.H., & Sun, B.B.** (2010). Preparation of poly(epsilon-caprolactone)@attapulgite nanocomposites via a combination of controlled ring-opening polymerization and click chemistry, *Colloid and Polymer Science*, *288*, 173-179.
- [39] **Aydin, M., Tasdelen, M.A., Uyar, T., Jockusch, S., Turro, N.J., & Yagci, Y.** (2013). Polystyrene/clay nanocomposites by atom transfer radical nitroxide coupling chemistry, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, *51*, 1024-1028.
- [40] **Bae, J.** (2012). Thiol-ene/clay nanocomposite thin film as novel transparent barrier, *Polymer International*, *61*, 895-900.
- [41] **Kim, S.K. & Guymon, C.A.** (2011). Photopolymerization behavior in nanocomposites formed with thiol-acrylate and polymerizable organoclays, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, *49*, 465-475.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Özlem PURUT KOÇ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** HEİDELBERG/ALMANYA 18.11.1988

**Adres:** Hamitler Mahallesi Neşet Ertaş Caddesi 865. Sokak Vizyon Bursa Evleri  
No:1 / 13 Osmangazi/BURSA

**E-Posta:** ozlempurut@gmail.com

**Lisans:** MARMARA ÜNİVERSİTESİ / Kimya Öğretmenliği

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Purut O, Tasdelen, M. A. *MACRO 2016 - 46th IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS*, July 17-21, 2016 İstanbul, Turkey.

