

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

**FOTOKİMYASAL YÖNTEMLERLE POLİHEDRAL OLİGOMERİK
SİLİSESİ KUOKZAN (POSS) ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Recep Görkem ENÇEV K

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞ DELEN

TEMMUZ 2013

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

**FOTOKİMYASAL YÖNTEMLERLE POLİHEDRAL OLİGOMERİK
SİLİSESİ KUOKZAN (POSS) ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Recep Görkem ENÇEV K
(105101006)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

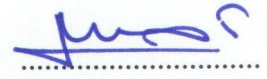
Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN

TEMMUZ 2013

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 105101006 numaralı Yüksek Lisans Örencisi **Recep Görkem ENÇEV K**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“FOTOK MYASAL YÖNTEMLERLE POLİHEDRAL OLİGOMERİK SİLİSESİ KUOKZAN (POSS) ESASLI NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarıyla sundu.

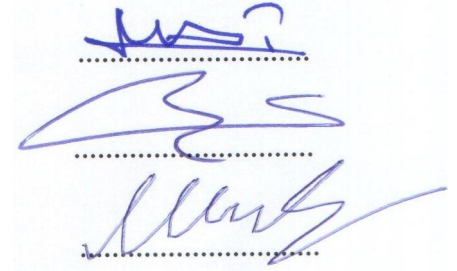
Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞ DELEN**
Yalova Üniversitesi



Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞ DELEN**
Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Sinan EN
Yalova Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ESEN
Yalova Üniversitesi



Teslim Tarihi : **21 Haziran 2013**
Savunma Tarihi : **03 Temmuz 2013**

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 hocam sayın Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN'e teşekkür ederim.

Ayrıca jüri üyelerim Sayın Doç. Dr. Sinan Çelen ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin Esen hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

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

Temmuz 2013

Recep Görkem ENÇEV K
(Kimyager)

Ç NDEK LER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
Ç NDEK LER	ix
KISALTMALAR	xi
Ç ZELGE L STES	xiii
EK L L STES	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. G R	1
2. TEOR K B LG	3
2.1 Kompozitler.....	3
2.1.1 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	4
2.1.2 Kompozit Malzemelerin Özellikleri	5
2.2 Nanokompozitler	6
2.3 Nanodolgular	7
2.3.1 Nanokiller.....	8
2.3.2 Karbon nanotüpler.....	10
2.3.3 Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS)	13
2.4 Polimer Nanokompozitlerin Sentez Yöntemleri	23
2.4.1 E -anlı (in-situ) polimerizasyon.....	23
2.4.2 Çözeltide harmanlama.....	23
2.4.3 Eriyik harmanlama	24
2.5 Fotopolimerizasyon	25
2.5.1 Ba lama	26
2.5.2 Ço alma	26
2.5.3 Sonlanma.....	26
2.6 Fotoba laticılar	27
2.6.1 I.Tip fotoba laticılar	27
2.6.2 II.Tip fotoba laticılar	29
3. DENEYSEL KISIM	31
3.1 Malzemeler.....	31
3.2 Cihazlar	31
3.3 Dietanol amin fonksiyonlu POSS (POSS-DA) sentezi	31
3.4 Fotokimyasal yöntemlerle POSS esaslı nanokompozitlerin sentezi	31
4. SONUÇ VE ÖNER LER.....	33
5. SONUÇLAR	39
KAYNAKLAR	41
ÖZGEÇM	45

KISALTMALAR

POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskuokzan
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroskopisi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopyu
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TDNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
ÇDNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Metal, seramik ve plastik malzemelerin özellikleri.....	3
Çizelge 4.1 : Saf PMMA ve PMMA/POSS nanokompozitlerin termal özellikleri ...	36

EK L L STES

Sayfa

ekil 2.1 : Kompozit malzemelerin üretildikleri malzeme sınıfları	4
ekil 2.2 : Farklı boyutlara sahip nanodolgu çe itleri	7
ekil 2.3 : Nanokil dolgulu polimerik kompozitlerde gözlenen olası yapılar	10
ekil 2.4 : a) Elmas, b) grafit c) fulleren d) karbon nanotüp	10
ekil 2.5 : Tek (A) ve çok duvarlı (B) karbon nanotüpler	11
ekil 2.6 : Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) molekülü	14
ekil 2.7 : POSS molekülünün çe itli yapıları; geli igüzel (a), basamak (b), kısmi kafes (c) ve kafes (d, e ve f)	15
ekil 2.8 : Tek fonksiyonlu POSS moleküllerinin sentezi	17
ekil 2.9 : Oktaallilsilsekioksan sentezi	18
ekil 2.10 : Okta(etilsikloheksilepoksitdimetilsiloksi)silsekioksansentezi	19
ekil 2.11 : POSS topaklarının kovalent karakterde olmayan çapraz ba layıcı gibi davranması	20
ekil 2.12 : Reaktif olmayan POSS molekülleri: oktametil(T8)POSS, okta-i-bütül(T8)POSS ve dodekafenil(T12)POSS	21
ekil 2.13 : Stiril-POSS ve 4-metilstirenin kopolimerizasyonu	21
ekil 2.14 : Organik fotokimyasal reaksiyonlar	25
ekil 2.15 : Fotoba latılmı serbest radikal polimerizasyonunun ba lama a aması ..	26
ekil 2.16 : 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenonun radikal olu turma mekanizması.	28
ekil 2.17 : Benzofenonun hidrojen verici moleküller varlı nda fotoba latma mekanizması	30
ekil 4.1 : Tersiyer amin fonksiyonlu POSS nanopartiküllerin sentezi	34
ekil 4.2 : Dietanol amin, Epoksisikloheksil POSS, ve dietanol amin bile iklerinin FT-IR spektrumları	34
ekil 4.3 : PMMA/POSS nanokompozitlerin fotokimyasal çaprazba lanma polimerizasyonu ile hazırlanması	35
ekil 4.4 : PMMA ve PMMA/POSS nanokompozitlerin DSC grafikleri.	35
ekil 4.5 : Saf PMAA ve PMMA/POSS nanokompozitlerin termogravimetrik bozunma e rileri	37
ekil 4.6 : PMMA/POSS-5 nanokompozitin 20 ve 100 nm magnifikasyonlu yüzey görüntüleri.	38

FOTOK MYASAL YÖNTEMLERLE POL HEDRAL OL GOMER K S LSESKUOKZAN ESASLI NANOKOMPOZ TLER N SENTEZ VE KARAKTER ZASYONU

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 dağınık en az bir boyutu 100 nanometreden küçük olan parçacıkları içeren heterofazlı kompozit yapılardır.

Nanoteknoloji araştırmaları, malzemenin yapısını molekül düzeyinde detaylandırma imkanı verir. Nanoboyutuna bağlı olarak artan yüzey alanı/hacim oranı maddeyi çok daha aktif yaparak çevredeki diğer atom ve moleküllerle farklı etkileşimlerine neden olur. Bu farklılıklar, daha sağlam camlar, daha hafif, daha dayanıklı arabalar, daha temiz giysiler, daha uzun ömürlü boyalar, gibi güncel yaşamımızı doğrudan etkileyen birçok nanomalzemelerin üretilmesine olanak sağlar. Özellikle nanokompozitlerde kullanılan malzemelerin fiyatlarının düşmesiyle ve kompozitlerin hazırlanmasındaki teknik zorlukların çözülmesiyle birlikte polimer nanokompozitlerinin kullanımı son yıllarda artmaya başlamıştır. Nanokompozit üretiminde kullanılan katkı maddeleri nanoyapılarına göre üç ana kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar tek nanoboyutlu kuantum noktalar, iki nanoboyutlu karbon nanotüpler ve nanoteller, ve son olarak da üç nanoboyutlu silika, metal partiküller ve kuantum taneciklerdir.

Fotopolimerizasyon, fotoaktif moleküllerin aydınlatılmasıyla oluşan reaktif türlerin vasıtasıyla gerçekleşen çevreye duyarlı bir polimerizasyon tekniğidir. Termal polimerizasyona göre fotopolimerizasyon tekniğinin, oda sıcaklığında yüksek hızda tepkime gerçekleşmesi, daha az enerji tüketilmesi ve çözücüsüz formülasyonların hazırlanabilmesi gibi bir çok üstün özellikleri vardır. Tepkimeye girecek formülasyondaki monomer ve diğer kimyasalları düzenleyerek tepkime sonrasında sertlik, renk, çözünürlük, geçirgenlik, yapışkanlık, elektriksel iletkenlik gibi malzemenin performansına etki eden özellikler kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Bu noktadan hareketle, fotopolimerizasyon tekniğinin kullanımı, istenilen özelliklere sahip nanokompozit malzemelerin hazırlanmasında son derece etkin bir yöntem olacaktır.

Özetle, bu tezde fotopolimerizasyon tekniği kullanılarak polimer/POSS nanokompozitler sentezlenmiş ve bu nanokompozitlerin yapıları spektroskopi (FT-IR), termal (DSC, TGA) ve mikroskop (TEM) gibi detaylı analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE (POSS) BASED NANOCOMPOSITES BY PHOTOCHEMICAL METHODS

SUMMARY

The research and development of nanocomposite materials has gained significant attention in recent years due to their superior optical, thermal, electronic, photonic, magnetic, rheological, structural and mechanical properties. Automotive, coatings, biomedical and packaging industries which have a large share in the plastics industry are the important application areas. Generally, to combine the best features or to introduce a new feature of two or more materials, a material with the mixture of heterogeneous materials in the micro or macro level is called as "composite material". A nanocomposite is as a multiphase solid material where one of the phases has one, two or three dimensions of less than 100 nanometers, or structures having nano-scale repeat distances between the different phases that make up the material.

Nanotechnology research gives the chance to change structure of materials in molecular scale. The researchers playing with many functions of molecules can combined in a single product. By increasing surface area to volume ratio of substance, whereas at the nano-scale level, alters the mechanical, thermal and catalytic properties of materials. With these differences enable us to product many nanomaterials which directly affect our daily life such as, more transparent glass, more lighter and durable cars, cleaner clothes and paint with long life-time. Especially, the use of polymer nanocomposites has begun to increase in recent years with the decrease of materials costs and solution of technical difficulties which used in nanocomposite production. There are three main nanostructured additives in nanocomposite production such as, clays which are one dimension in the nano-scale, nanowires and nanotubes which are two dimensions in the nano-scale and silica, metal particles and quantum dots which are three dimensions in the nano-scale.

Photopolymerization is an environmentally friendly process that transforms a monomer into a polymer initiated by the reactive species upon irradiation of photoactive species. The advantages of photopolymerization over thermal polymerization are their high reaction rates even at room temperature, consumption of small amount of energy and preparation of solvent-free systems. Moreover, photopolymerization provides the materials with desired properties; by regulating the monomer and other chemicals in the formulation, one can adjust the after-reaction properties like hardness, color, solubility, transparency, adhesion and electrical conductivity. Thus, nanocomposites with desired properties can efficiently be prepared by photopolymerization.

To summarize, polymer nanocomposites based on three-dimensional nanosized POSS are prepared by photopolymerization techniques in this thesis. The obtained nanocomposites structures are characterized by various techniques such as, spectroscopy (FT-IR), thermal (DSC and TGA) and microscopy (TEM) analyses.

1. G R

Nanoteknoloji terimi, nanometre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ölçülerinde en az bir boyutlu materyallerin üretilmesi ve kullanımı ile bu materyalleri oluşturan atomlarla diğer materyaller arasındaki yapı özelliklerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Nanometrik ölçüdeki yapı özelliklerinin amaca uygun şekilde kontrolü, yeni bilim kadar yeni araçlara ve teknolojilere de öncülük edebilir. Nano yapıları materyaller; atomik demetleri, lamelar filmleri, iplikli yapıları ve nano yapılardan meydana gelen daha büyük boyuttaki materyalleri içermektedir. Bazı durumlarda, nano yapıları materyallerin çeşitli fiziksel karakterleri aynı düzlemdeki makro yapıları materyallerinkine göre çok farklı olabilmektedir. Genellikle 1–100 nm arasında fiziksel boyut, yüzey ve ara yüzey ile karakterize edilen nano yapıları materyaller; bilinen materyaller ile karşılaştırıldığında ise özelliklerinden dolayı çok fazla ilgi çekmektedir.

ki veya daha fazla malzemenin, iyi özelliklerini bir araya toplamak ya da yeni bir özellik kazandırmak için, mikro, makro veya nano seviyede heterojen karışım olan malzemeye bileşik veya kompozit malzeme denir. Eğer kullanılan takviye malzemesi nano boyutlarda ise oluşan kompozit nanokompozit olarak adlandırılır. Polimer nanokompozitler de matris polimerler olarak (termoplastik, termoset veya elastomer) ve takviye malzemesi olarak nanokiller, nanolifler, nanotüpler, metal oksitler ve polihedral oligomerik silseskuokzan kullanılmaktadır. Polimer nanokompozitler günümüzde optik, elektronik, manyetik, biyolojik, katalitik ve biyomedikal materyaller gibi birçok uygulama alanına sahiptirler.

Özellikle 1.5 nm boyuta sahip küp şeklindeki POSS molekülleri çok yüksek performanslı malzeme üretiminde tercih edilmektedir. Bu çalışmada dimetilamino fonksiyonlu POSS molekülünün II. tip fotopolimerizasyonda hidrojen verici olarak kullanılmasıyla poli(metil metakrilat) nanokompozitleri başarıyla hazırlanmıştır.

Elde edilen nanokompozit malzemelerin yapıları, termal ve morfolojik olarak farklı analiz yöntemleriyle incelenmiştir. Termal analizler sonucunda elde edilen nanokompozit malzemeler gelişmiş ısı özelliklerine sahiptirler. Geçirimsiz elektron mikroskoptan elde edilen görüntülerden POSS nanoyapılarının homojen bir biçimde poli(metil metakrilat) a larda dağılımı gözlemlenmiştir.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Kompozitler

Kompozit malzemeler, de i ik yapı ve özelli e sahip en az iki malzemenin birbiri içerisinde mikroskobik olarak heterojen olmakla birlikte, makroskobik olarak homojen bir şekilde dağıtılmasıyla elde edilen, yeni özelliklere sahip malzemeler olarak tanımlanırlar. Malzemelerin kompozitlerinin hazırlanması, de i ik tür veya fazlardan herbirinin tek başına sahip olmadığı özelliklerin veya birbirlerinin zayıf yönlerinin iyileştirilmesini mümkün kılarak üstün özelliklere sahip yeni ürünlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Polimer, metal ve seramikler kompozitlerin ana bileşenlerini oluştururlar. Polimerler, düşük yoğunluğa, yüksek kimyasal dirence, kolay şekillendirilebilir özelliklerine sahiptir. Ancak düşük mekanik ve ısıl dayanımları kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Seramikler de metallerden düşük yoğunluğa sahiptirler. Çok yüksek sıcaklıklara dayanımlı olmaları en önemli özelliklerinden biridir. En büyük dezavantajları ise sert ve kırılgan olmaları, şekillendirilmelerinin zor olmasıdır. Metaller ise iyi mekanik özelliklerinin yanında yüksek yoğunlukları nedeniyle ağır malzemelerdir. Bu özelliklerinden dolayı farklı türdeki malzemelerin birleştirilmesi ile kompozit malzemelerin hazırlanması kullanım kolaylığı ve üstün özellikler elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Çizelge 2.1'de matris bileşenlerin özellikleri karşılaştırılarak gösterilmiştir.

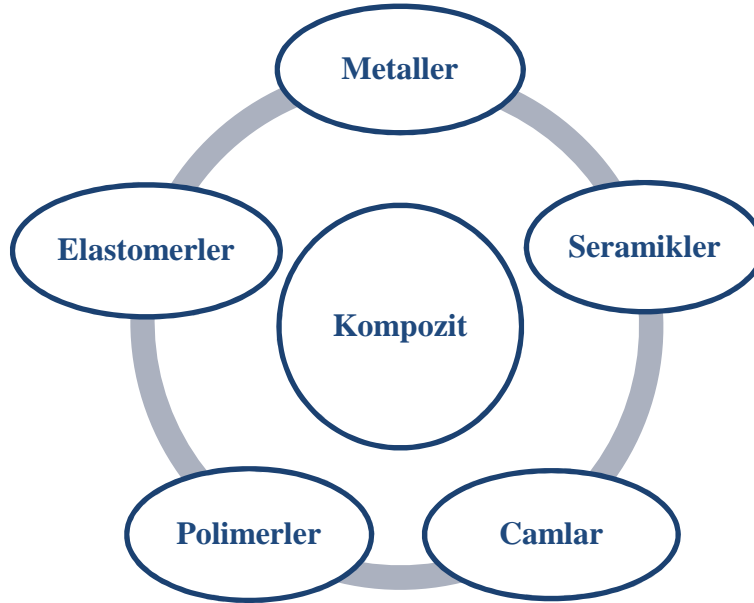
Çizelge 2.1 : Metal, seramik ve plastik malzemelerin özellikleri

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

Genel olarak kompozitler; matris, takviye edici dolgu ve katkı maddeleri olmak üzere üç ana bileenden oluşmaktadır. Matris bileenin üç ana görevi vardır. Bunlar uygulanan yükü takviye edici dolgu bileene aktarmak, takviye edici bileeni birarada tutmak ve çevresel etkilerden korumaktır. Takviye edici dolgu bileen, kompozit yapıya mekanik dayanıklılık vermek amacıyla kullanılır ve görevi uygulanan yükü taşımak, yapıya sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktır. Katkı maddeleri ise son ürüne istenilen özellikleri vermek veya performans özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılır.

2.1.1 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Yapılarında çok sayıda malzeme kullanılabilen kompozitlerin gruplandırılmasında kesin sınırlar çizmek mümkün olmamakla birlikte, matris bileenlerinin türüne ve dolgu bileenlerinin özelliklerine göre metalik, seramik ve polimer kompozitler olmak üzere üç ana sınıftan oluşmaktadır (ekil 2.1).(Balazs, Emrick et al. 2006)



ekil 2.1 : Kompozit malzemelerin üretildikleri malzeme sınıfları

Metalik kompozitler, bir metalik matris içerisinde dolgu maddesinin eritme, sıcak presleme gibi teknikler kullanılarak da ıtılmasıyla hazırlanmaktadır. Metalik kompozitler en çok uzay ve havacılık sektörlerinde, platform taşıyıcı parçalar, uzay haberleşme cihazlarının reflektör ve destek parçaları gibi yerlerde kullanılır.

Seramik kompozitler, metal veya metal olmayan, Al_2O_3 , SiC, B_4C , CbN, TiC, ve Si_3N_4 gibi bileşimlerin bir kısmının beraber kullanılması ile elde edilirler. Askeri amaçlı parçaların ve uzay aracı parçalarının üretimi, elektrik ve sıvı malzemelerinin üretiminde kullanım alanı bulmaktadırlar.

Polimer kompozitler, polimer matris ile doğal veya sentetik dolgu maddesinin harmanlanması ile elde edilen malzeme grubudur. Yüksek mukavemet, boyutsal ve ısıl kararlılık, sertlik ve aşınmaya karşı dayanıklılık gibi üstün özelliklere sahiptirler. Kompozit malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir.(Yu, Dean et al. 2006)

2.1.2 Kompozit Malzemelerin Özellikleri

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

Yüksek mukavemet; kullanım alanına göre mekanik mukavemeti değerlendirilebilen kompozitler, gerektiğinde metallere göre daha yüksek mukavemet değerine sahip olabilmektedirler.

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

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

Korozyon dayanımı; Polimer kompozit malzemeler koroziv maddelerden, hava kokuullarından ve çoğu kimyasal etkilere zarar görmezler.

Ekilendirilebilirlik; kompleks parçalar tek işlemle ekilendirilebilirler ve üretim süreci ve maliyette tasarruflar sağlarlar.

Isı dayanımı; Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşan kompozitler, yüksek ısı altında kullanılabilir olana izin sağlar.

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

izotropi/anizotropi; kompozit malzemeler de izotrop ve anizotrop mekanik özellikler gösterebilirler.

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

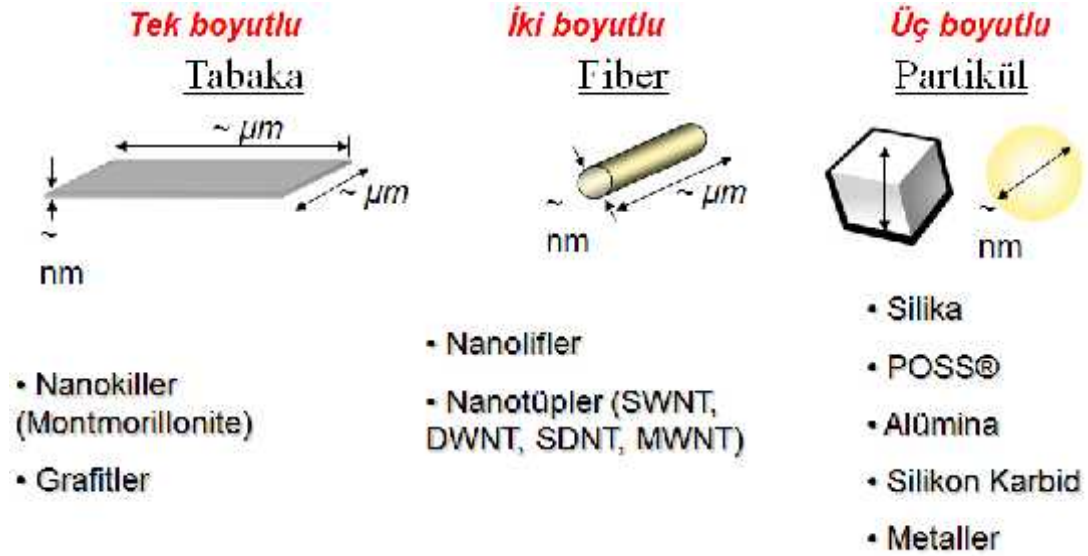
2.2 Nanokompozitler

Kompozit malzemeyi oluşturan dolgu maddelerinin en az bir boyutu nanometre (10^{-9} m) seviyesinde olan malzemeler nanokompozit olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde polimer, seramik, metal gibi malzeme gruplarının nanokompozitleri hazırlanmakta ve bu malzemelerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar hem sanayide hem de bilimsel çevrede büyük ilgi uyandırmaktadır. Polimer nanokompozitler, polimer içerisinde dağıtılmış nano boyutlu organik yada inorganik, doğal yada sentetik ikinci bir faz veya katkı/dolgu maddesi içeren kompozit malzemeler olarak bilinmektedir.(Giannelis 1996) İlk çalışmalar 1980'li yıllarda Toyota Araştırma Grubu tarafından başlatılmıştır. Bu grup tarafından geliştirilen nylon-6/kil nanokompozitinin poliamit ve konvansiyonel dolgularla hazırlanan poliamit kompozitlere göre % 50-70 oranlarında daha üstün mekanik ve ısıl özellikler gösterdiği saptanmıştır. Toyota marka arabaların emniyet kemerinin yapımında nylon-6/kil nanokompozitinin kullanılması ile on yıldır sürdürülen nanokompozit araştırmalarının ürünlerinin ilk endüstriyel kullanımı 1991 yılında başlamıştır.(Okada and Usuki 2006) Kısa süre sonra, nylon-6/kil nanokompozitleri araba motorlarının kaplamaları, araba kapıları ve araba koltuklarının arka kısmının üretiminde de kullanılmaya başlamıştır. İlk olarak Toyota Araştırma Grubu'nun başlattığı nanokompozit çalışmaları sonuçlarının bilimsel dergilerde 1989 yılında yayınlanması ve 1993'de Giannelis ve çalışmaları arkadaşlarının organik solvent kullanmaksızın eriyik harmanlama yöntemi ile kil nanokompozitlerini hazırlamasıyla nanokompozit çalışmaları yaygınlaşmıştır.(Vaia, Ishii et al. 1993) Yapılan çalışmalar ile üstün mekanik ve ısıl özelliklerinin yanı sıra düşük gaz geçirgenlik, düşük

alevlenebilirlik, dü ük yo unluk, yüzey pürüzsüzlü ü özellikleri de polimer nanokompozitlerin üstün özellikleri arasına katılmış tır.(Durmus, Kasgoz et al. 2007) Polimer nanokompozitler genel olarak iki ana bile enden oluşur. Bunlar, asıl malzeme matrisini oluşturan polimer ve nano boyutlu dolgu/katkı maddesidir. Bazı durumlarda polimer fazı ile dolgu maddesi arasındaki etkileşimi arttırmak için üçüncü bile en olarak uyumlu tırcılar da kullanılmaktadır. Uyumlu tırcılar genel olarak polar yapılı kil ile apolar yapılı polimerleri uyumlu kırmak için hem polar hemde apolar gruplar içeren organik bileşiklerdir.

2.3 Nanodolgunlar

Nanokompozitlerin sentezinde kullanılan dolgu malzemeleri nanometrik düzeydeki boyut sayısına göre tek, iki ve üç boyutlu olarak sınıflandırılmaktadır (ekil 2.2).(Komarneni 1992)



ekil 2.2 : Farklı boyutlara sahip nanodolgu çeşitleri

Tek boyutlu nanodolgunlar: Bu malzemelerin sadece bir boyutu nanometrik ölçekteyken diğer boyutları nanometre seviyesinden daha büyüktür. Kalınlığı birkaç nanometre ve uzunluğu ile genişliği mikrometreleri bulabilen tabakalardan oluşan yüksek boy/en oranına sahip kil ve grafitler tek boyutlu nanodolgunlara örneklerdir. Bu dolgunlar bir ya da birkaç nanometre kalınlığı ile yüzlerce ya da binlerce nanometre uzunluk ve genişliğe sahip tabakalardır. Tek boyutlu nanodolgu

malzemeler özellikle nanokiller gerek maliyet gerekse modifikasyonunun kolay yapılmasından dolayı bir çok çalı ma ve üründe yo un bir ekilde kullanılmaktadır.(Alexandre and Dubois 2000)

ki boyutlu nanodolgular: ki boyutun nanometrik di er boyutun daha büyük oldu u bu malzemelere örnek olarak nanolifler, nanotüpler ya da kil kristalleri verilebilir.(Moniruzzaman and Winey 2006)

Üç boyutlu nanodolgular:Genelde izo-boyutsal küresel partikuller olarak bilinen ve tüm boyutlarının nanometrik ölçekte olan malzemelerdir. Karbon siyahı, silika (SiO_2), çinko oksit (ZnO), alümina (Al_2O_3), kalsiyum karbonat (CaCO_3), polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) gibi üç boyutlu nanodolgular da nanokompozit sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. (Sanchez, Julian et al. 2005)

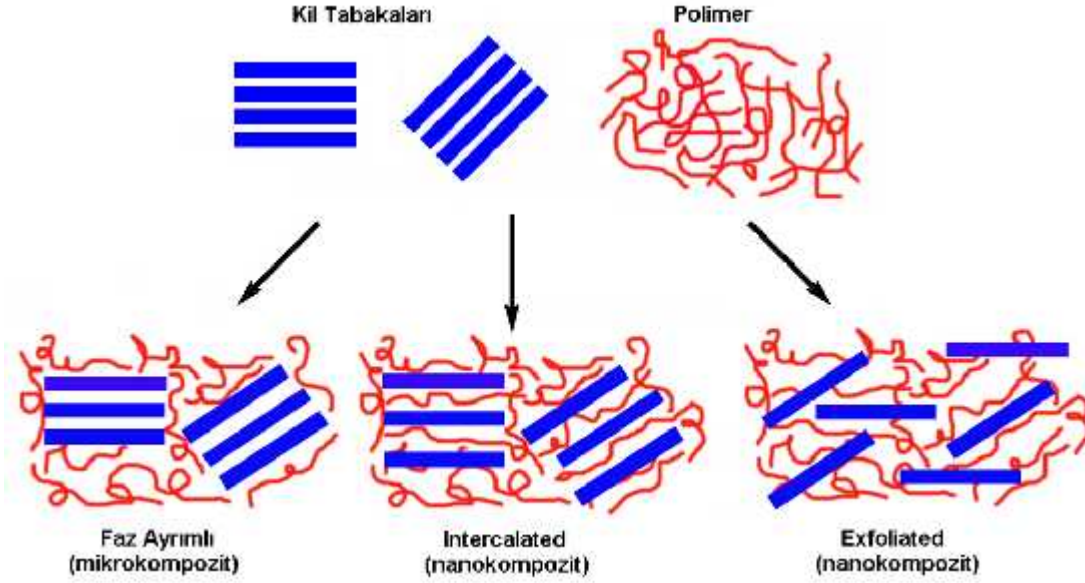
2.3.1 Nanokiller

Montmorillonit, hektorit, saponit gibi tabakalı silikatlar endüstride polimer esaslı nanokompozit malzemelerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Ancak, bu tabakalı silikatların polimer matrisi içerisindeki da ılımı, polimer özelliklerinin artırılmasında anahtar rolü oynadı ı ve kil tabakalarının mikro ölçekten ziyade nano ölçekte da ıldı ında bu artı ların çok daha yüksek bir düzeyde gerçekleş ti i ortaya konulmu tur. (Fukushima and Inagaki 1987) Bu artı , kil tabakalarının matris içerisinde çok küçük ölçekli da ılması sonucu çok daha yüksek oranda bir yüzey alanına sahip olması sonucunda, polimer zincirleri ile etkile im oranının önemli ölçüde artmasıyla açıklanabilmektedir. Nanokompozit üretiminde en çok kullanılan tabakalı silikatlar 2:1 tabakalı filosilikatlar olarak bilinmektedir. Bu tip killerin kristal yapıları, iki tetrahedral silikat tabaka arasında bulunan bir oktahedral Al veya Mg hidroksit tabakasından olu maktadır. Tüm bu silikatlar aktif spesifik yüzey alanları (700-800 m²/g) ve orta dereceli negatif yüzey yükleri ile karakterize edilmektedir. Ticari olarak pazarda bulunan montmorillonit killerin partikül boyutları 6-13 µm arasında de ismektedir. Her partikül, 1 nm kalınlıkta, 100-1000 nm uzunlukta yakla ık 6.000-10.000 adet tabakadan meydana gelmektedir.(Ray and Okamoto 2003) Polimer ve tabakalı silikatlar fiziksel olarak karı tırıldığında nanokompozit olu turmazlar. Bu olu umda daha çok karı ım (blend) olu ur ve kesin birbirinden ayrılan faz grupları meydana gelir. Birbiri içerisinde karı mayan sistemlerde, daha çok dolgulu polimerler çok zayıf fiziksel etkile imlerin anorganik ve organik fazlar

arasında oluşması ile meydana gelirler ve oluşan ürünün mekanik ve termal özellikleri zayıf olur.

Polimer ve kil arasındaki kuvvetli etkileşimler tabakalı yapıların organofilik yapılması ile elde edilirler. Polimer matrisleri ile kil gruplarının karışabilmesi için tabakalar arasında bulunan iyonların katyonik sürfaktanlarla (primer, sekonder, tersiyer ve kuaterner alkil amonyum veya alkilfosfonyum katyonları) deşmesi gereklidir. Alkilamonyum veya alkilfosfonyum katyonları organosilikatlarda yüzey enerjisini azaltırlar ve polimer matrisin ıslatabilirliğini arttırlar, bunun sonucunda daha büyük iç tabaka elde edilir. Buna ek olarak, alkilamonyum grupları polimerizasyonda kullanılacak çeşitli fonksiyonel gruplarda içerebilmektedir. Bazı durumlarda monomerler iç etkileşim ile silikat tabakaları arasına girer ve daha sonra uygun yöntemlerle polimerleştirilerek nanokompozitler elde edilirler.

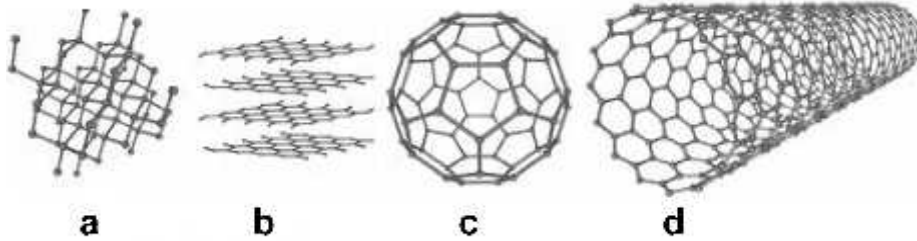
Polimerik kil nanokompozitlerin hazırlanmasında birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerin bir kısmı; tabakalı killer varlığında gerçekleştirilen polimerizasyon (in-situ polymerization), erime ile arayış açma (melt intercalation) ve çözelti ortamında arayış açma (intercalation in solution) şeklinde sıralanmaktadır.(Ray and Okamoto 2003) Kullanılan nano boyutlu parçacıkların boy-en oranı ve yüzey alanının çok yüksek olmasından dolayı polimerlerin mekanik, yanmazlık, ısı ve bariyer özellikleri çok iyi yönde gelişmeler göstermektedir ve bu parçacıklar malzemenin yoğunluğunu ve iletkenlik 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. (Tasdelen, Kreutzer et al. 2010) Tabakalar birbirinden belirli mesafelerle paralel ayrıldığı zaman intercalated (arası açılmış) kompozit olarak adlandırılırken, dağınık bir şekilde tabakalar arası ayrılması ise eksfoliyasyon (dağılmış) yapı ile adını alır. Malzemenin özelliklerinde en iyi gelişmeyi sağlayan yapılar gösterir(Şekil 2.3).(Nese, Sen et al. 2006; Akat, Tasdelen et al. 2008; Tasdelen, Van Camp et al. 2008)



ekil 2.3 : Nanokil dolgulu polimerik kompozitlerde gözlenen olası yapılar

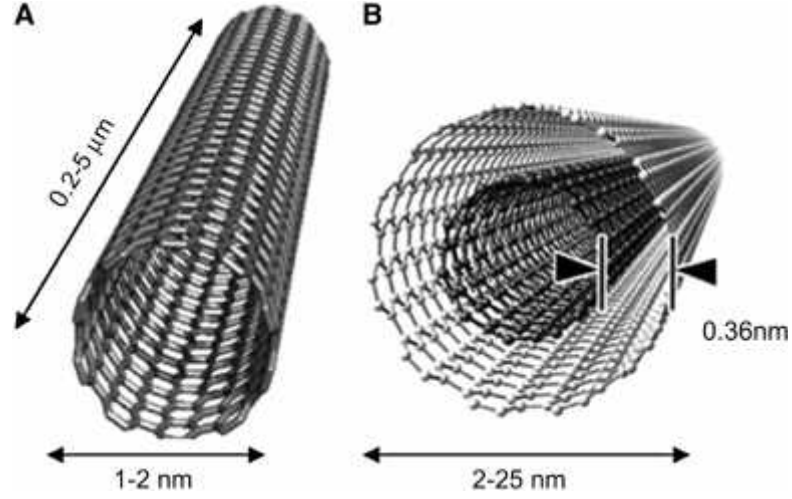
2.3.2 Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler karbonun bir allotropu olup, tabakalarının silindirik bir biçimde katlanmasıyla meydana gelen ve dış çapları nanometre seviyesinde olan tüp şeklindeki yapılardır. ekil 2.4’de karbonun allotropları görülmektedir.(Thostenson, Ren et al. 2001)



ekil 2.4 : a) Elmas, b) grafit c) fulleren d) karbon nanotüp

Yaptığımız tanımlamada geçen karbon atomlarının katlanması ifadesi karbon nanotüp yapısını anlamabilmesi için geliştirilmiş teorik bir tanımdır ve nanotüplerin oluşum mekanizmasıyla ilgili değildir. Karbon nanotüplerin oluşum mekanizmaları çok karmaşık olup halen tam olarak aydınlatılamamıştır. Karbon nanotüpler duvar sayılarına ve kristal yapılarına göre iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Duvar sayılarına göre, tek duvarlı karbon nanotüp (TDNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDNT) olarak sınıflandırılır.(Coleman, Khan et al. 2006)

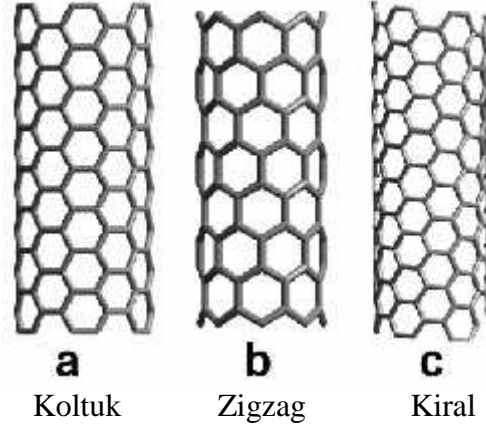


ekil 2.5 : Tek (A) ve çok duvarlı (B) karbon nanotüpler

Tek duvarlı karbon nanotüpler (TDNT) genelde 1 nm çapına sahiptir fakat uzunlukları milyon kat daha büyük olabilir. Bir TDNT yapısı kusursuz bir silindirin içine grafit adlı grafen bir tek atom kalınlığında tabaka sarılarak kavramsallaştırılabilir. “n ve m” tamsayıları grafen arasında petek kristal kafes iki yönleri boyunca birimi vektörlerin miktarını göstermektedir. Eğer m=0 olursa nanotüpler zigzag olarak adlandırılır, eğer n=m olursa koltuk karbon nano tüp olarak adlandırılır (ekil 2.6).(Hirsch 2002)

$$d = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad a=0.246 \text{ nm}$$

Her bir karbon nanotüp çapı a a ıdaki formülle hesaplanır; TDNT’ler karbon nanotüplerin en önemli olanıdır. Nedeni n ve m değerlerinin de i mesiyle önemli ölçüde özelliklerinin de i mesidir. Özellikle, kendi bant aralığı sıfırdan yaklaşık 2 eV de i ebilir ve elektriksel iletkenlik metal veya yarı iletken davranışı gösterebilir.(Mintmire and White 1995)



Koltuk tipi nanotüp, zikzak yapan nanotüp ve her iki tür nanotüpten farklı yapıya sahip kiral tip nanotüp olmak üzere üç eklede olu um gösterirler. Ayrıca mukavemet artı ı amacıyla birden fazla sarım üst üste yapılarak çok duvarlı nanotüp (ÇDNT) yapılarda elde edilebilir. Çok duvarlı karbon nanotüpler iki eklede tanımlanmaktadır. Rus Doll modelde, grafit yaprak konsantrik silindir ekleinde düzenlenmi tir. Par ömen modelde ise grafit tek bir gazete yapra mın silindir ekleinde kendi çevresinde sardırılmasıyla olu maktadır. Çok duvarlı nanotüpler içinde ara tabaka mesafe grafit, yakla ık 3.4 Å olarak grafen tabakaları arasındaki mesafeyi yakındır. Rus Doll yapısı daha sık görölmektedir. Dı yüzeyleri metal ya da yarı iletken olabilen TDNT'ler olarakta görölebilmektedir.

Karbon nanotüpler bir çok üstün özellikleride beraberinde kompozit malzemeye getirmektedir.

Dayanıklılık; Karbon nanotüpler sırasıyla çekme dayanımı ve elastik modülü açısından güçlü malzemelerdir. Bu mukavemet bireysel karbon atomları arasındaki kovalent ba dan kaynaklanır. 2000 yılında, çok duvarlı karbon nanotüp 63 gigapascals (GPa) bir gerilme gücü tespit edilmi tir. 2008 yılında yapılan çalı mada, karbon nanotüpler kuantum / atomistik modellerle uyum içinde ~ 100 Gpa kadar dayanıklı oldu unu göstermi tir.(Peng, Locascio et al. 2008) Karbon nanotüpler 1,3g/cm³ dü ük yo unluklu oldu undan, kendine özgü gücü 48,000kN. m. kg⁻¹olarak bilinen en iyi malzemedir. Karbon nanotüpler sıkı tırma altında güçlü de ildirler. Çünkü bunların içi bo bir yapı ve yüksek boy oranı sayesinde herhangi bir basınç, burulma, bükölme ya da stres altına yerle tirildi inde çökerek bozulmaktadır.(Jensen, Mickelson et al. 2007)

Sertlik; Standart tek duvarlı karbon nanotüpler deformasyon olmadan 24Gpa de erinde basınca kadar dayanabilir. Mevcut deneysel teknikler kullanılarak ölçülen maksimum basınçları yaklaşık 55GPa kadardır.

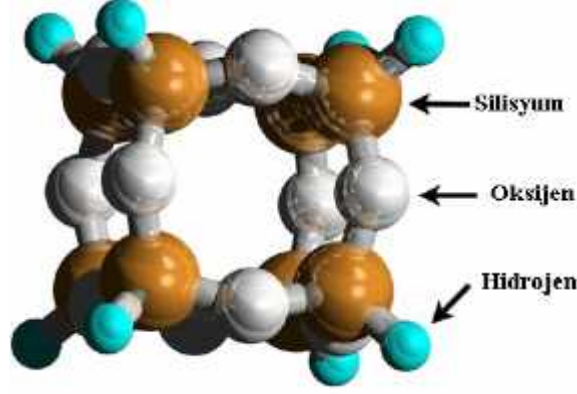
Isıl Özellikleri; KNT'ler bilinen en yüksek ısı iletkenli e sahip maddelerdir.

Elektriksel Özellikleri; Grafenin e siz elektron yapısından dolayı, karbon nanotüplerin yapısı kuvvetli elektriksel özellikler göstermektedir. Karbon nanotüpler hem iletken hem de yarı iletken karektere sahiptirler. Bakırın iletkenli i 1 milyon A/m²'iken karbon nanotüplerin iletkenlikleri 1 milyarA/m²'dir. Teoride metalik karbon nanotüpler, normal metallere 1000 kat daha (4x10⁹A/cm²) fazla elektrik akımı taşıyabilmektedir. (Hong and Myung 2007)

Dalga Emilimi; Son zamanlarda ara tırma alanlarından bir di eri karbon nanotüp yapılarının mikrodalga ı ı nı so urma özelli i olup, alanında çalı anların ilgisini çekmektedir. Özellikle askeri alanda hayalet uçaklarda dalga emilimi için ciddi çalı malar yapılmaktadır. ÇDNT'lerin Fe,Ni, Co gibi metallere doldurularak mikrodalga emilimini artırmak için çalı malar yapılmı tır. Yapılan bu çalı malar sonucunda imdiye kadar hem emilim hem de bant geni li inde önemli artı lar gözlemlenmi tir.

2.3.3 Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS)

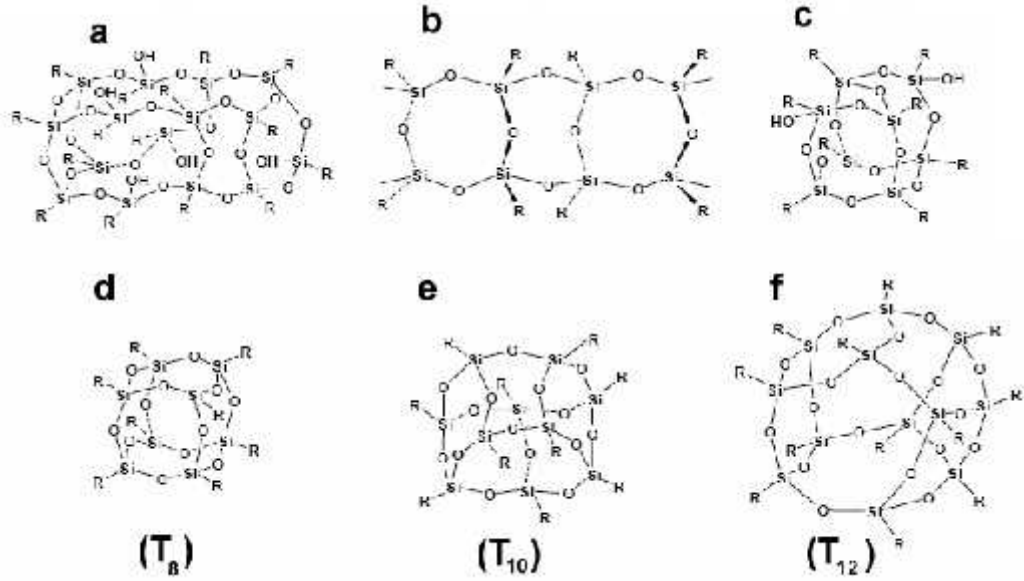
Polihedral oligomerik silseskuoksan molekülleri hem monomerik hem de polimerik yapıların güçlendirilmesi için yeni bir kimyasal malzeme olarak ortaya çıkmaktadır. POSS monomerleri içeren polimerler termal ve mekanik özelliklerinin iyile tirilmesinden dolayı birçok çalı maya konu olmu lardır. Polihedral oligomerik silseskuokzan molekülleri üç boyutuda nanometre seviyesinde olan kübik ekilli dolgu malzemesidir (ekil 2.7). Silseskuoksan terimi bir buçuk anlamına gelen "sesqui" teriminden türetilmi tir. Genel formülü (RSiO_{1,5})_n olup her silikon için ½ oksijen vardır. "ane"takısı hidrokarbon grubunu simgeler (R= alkil, alkilen, aril veya arilen grupları v.b.) "polihedral" terimi ise çok yüzlü kafes veya kübik yapıyı gösterir.(Joshi and Butola 2004)



ekil 2.6 : Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS) molekülü

POSS molekülleri ladder (basamaklı), kafes ve kısmi kafes yapılar gibi farklı yapılarda olabilir (ekil 2.8). POSS molekülleri yapısal olarak çok iyi tanımlanmış kafes yapıdır ve yapısında silisyum/oksijen kafes (anorganik kısım) ve silisyum atomuna bağlı fonksiyonel hidrokarbon grupları içerir. (Phillips, Haddad et al. 2004)

Tam veya kısmen kapalı POSS bileşikleri farklı metotlarla literatürde hazırlanmıştır. Kafes yapılı POSS bileşikleri, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5})_n$ ilk defa Scott (Scott 1946) tarafından izole edilmiştir. Öte yandan kısmi kafes yapılı POSS molekülleri Brown ve Vogt (Brown and Vogt 1965) tarafından karakterize edilmiştir. (Zhao, Fu et al. 2008) POSS nanodolguları hafif ve üstün özelliklere sahip hibrit nanokompozitlerin hazırlanması için tasarlanmıştır. POSS molekülleriyle güçlendirilmiş nanokompozitler malzeme özellikleri bakımından polimer ve seramik bölgenin arasındadır. POSS yapıların en önemli iki özelliğinden ilki, kimyasal bileşiminin hibrit olması ve $(\text{RSiO}_{1.5})$ ile silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında özellik göstermesidir. İkinci ise, POSS moleküllerinin yaklaşık 1-3 nm büyüklük aralığında olmasıdır. Bu büyüklükteki POSS molekülü moleküler boyutta tüm polimerik yapıların zincirlerinin arasına çok rahat girebilmekte ve polimer matrisi buna bağlı olarak güçlendirmektedir.(Ghanbari, Cousins et al. 2011)



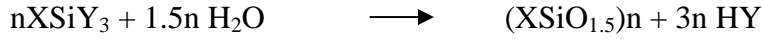
ekil 2.7 : POSS molekülünün çe itli yapıları; geli igüzel (a), basamak (b), kısmi kafes (c) ve kafes (d, e ve f)

POSS molekülleri inorganik silisyum ve oksijen kafesten ($\text{SiO}_{1,5}$) $_x$ ($x= 8,10$ veya 12) olu ur ve genellikle T_8 , T_{10} ve T_{12} kafesleri (ekil 2.8) olarak adlandırılırlar. Bu moleküller aynı zamanda organik fonksiyonel grupları da (fenil, izobütil, -OSiMe₂OPh vb.) içerirler. POSS molekülleri, silika parçacıklarının en küçük boyuttaki analogları gibi dü ünülebilir. Ancak, POSS molekülleri silikat ve di er silisyumlu bile iklerden farklı olarak reaktif olmayan bir organik fonksiyonel grup ya da reaktif organik fonksiyonel gruplar içerir. Reaktif olmayan gruplar POSS molekülünün çözünlü ünü artırırken ve reaktif uç gruplar monomer, ba laticı ve zincir transfer ajanı gibi de i ik gruplar olabilmektedir. POSS moleküllerinin önemli bir kısmı Amerikan Hava Kuvvetleri Edwards laboratuvarı ve Hybrid Plastics Company tarafından hazırlanmı tır.

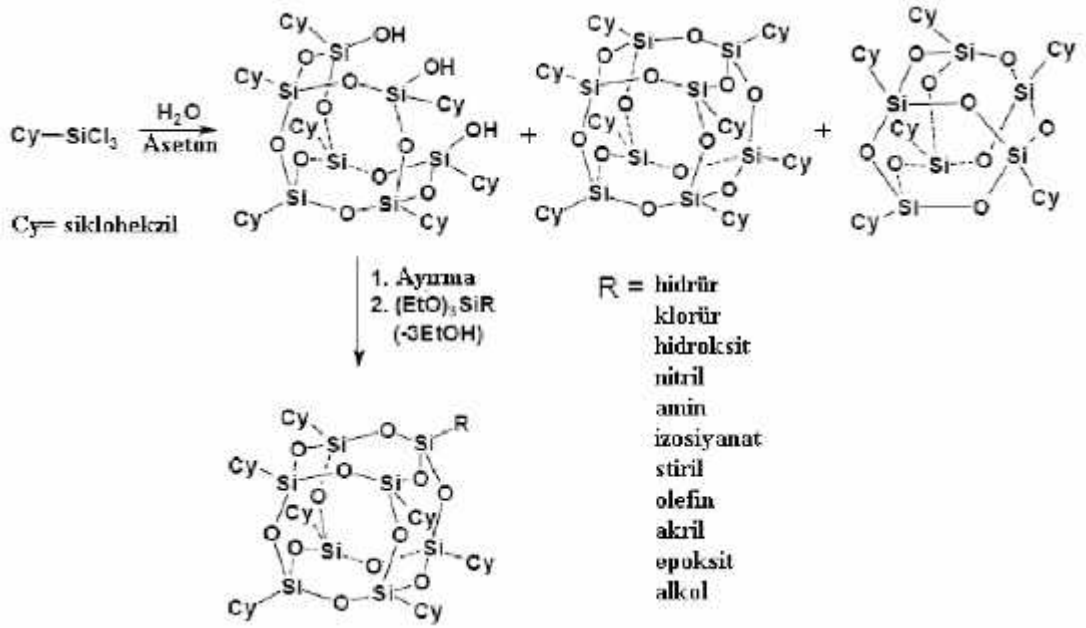
POSS molekülü tek yada çokfonksiyonlu organik gruplar içerebilmektedir. Bu nedenle POSS molekülleri bilinen polimerlere kopolimerizasyon, ve a ılama yoluyla veya fiziksel karı ım ekinde eklenmektedir. POSS molekülleriyle güçlendirilmi nanokompozitler ısıl dayanımları nedeniyle yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir, oksidasyona kar ı kararlıdır, mekanik özellikleri yüksektir, alev alma özelli i azdır, aç ı a çıkan ısı miktarı azdır ve i lem viskoziteleri dü üktür. Metakrilat, stiren, norbornen, etilen, epoksit ve maleimide gibi bir çok monomer

fonksiyonlu POSS molekülleri ticari olarak mevcuttur. Kil ve karbon nano fiberleri veya nanotüpleri ço unlukla polimerik matris içerisine fiziksel olarak da ıtılırlar. Ancak, POSS kimyasalları kimyasal olarak matrise ba lanabilirler. Bunun yanı sıra POSS monomerleri di er monomerler içerisinde çözülerek daha sonra kopolimerle mede kullanılırlar ve kimyasal olarak nanokompozit malzemenin bir parçasıdırlar. Monomer fonksiyonlu POSS molekülleri tek ba larına kullanılarak polimer eldesinde de kullanılabilir. Polimerle me de reaksiyon karı ımının entropisi dü er ve POSS molekülleri faz ayırımına neden olabilir veya polimerik yapıya ula madan faz olarak ayrılır. POSS molekülleri aynı zamanda polimerik zincirde faz ayırımına neden olabilir.(Kuo and Chang 2011)

POSS bile iklerinin sentez metotları Voronkov ve arkadaşları tarafından geni olarak incelenmi tir.(Voronkov and Lavrentyev 1982)Lichtenhanise 1995 yılına kadar olan geli meleri yayınlamı tır.(Lichtenhan 1995) Li ise mono i levsel ve çoklu i levsel POSS monomerlerini ve polimerlerini derlemi tir.(Pittman, Li et al. 2003) POSS ve türevlerinin sentezlenmesi için iki ana yol vardır. Birinci yöntemde, Si-O-Si ba ları polihedral kafes çerçevesinde birle ir ve polihedralsilseskuoksan $XSiY_3$ tipi (X= CH_3 , fenil veya vinil v.d. ve Y= C_1 , OH veya OR) olu ur.

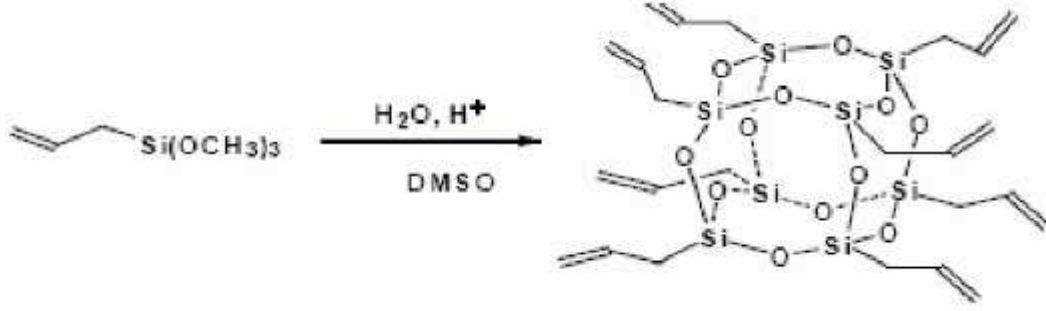


kinici yöntemde ise, poss türevlerinin sentezi, silisyum atomu üzerindeki fonksiyonel grupların de i tirilmesi ile gerçekte ir. Yani silisyum atomuna yapıda kö eden ba lı olan organik fonksiyonel gruplar eklenmektedir. Bu tür fonksiyonel gruplar farklı özellikleri bile i e katmaktadır. Ancak bu fonksiyonel gruplar genellikle alkol ve fenoller, alkoksi silanlar, klorosilanlar, epoksitler, esterler, fluroalkiller, halojenürler, izosiyanatlar, metakrilat ve akrilatlar, alkil ve sikloalkil grupları, nitriller, norborniller, olefinler, fosfinler, silanlar, silanoller ve stirenler olup kafes yapılı $[R(SiO_{1.5})_n$ (n=8,9 veya 12) bile i e ba lıdırlar.



ekil 2.8 : Tek fonksiyonlu POSS moleküllerinin sentezi

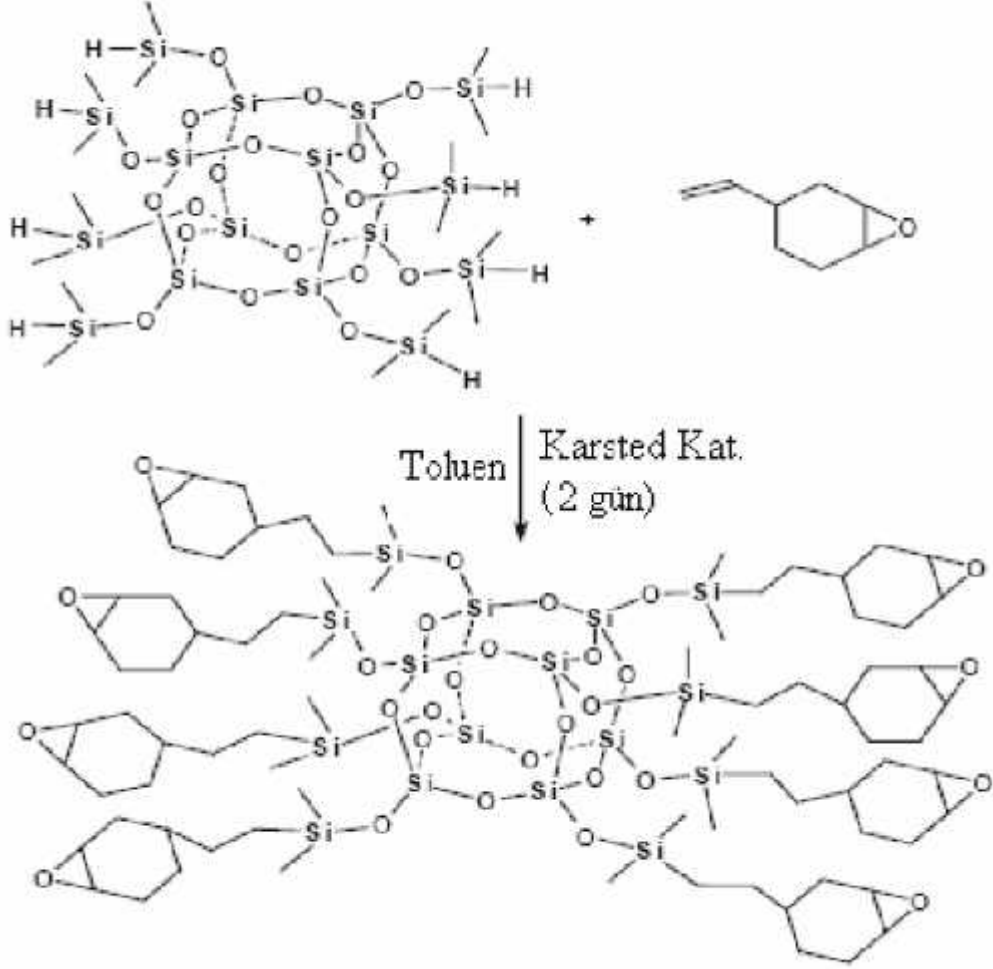
Tek fonksiyonlu POSS türevleri , organoklorosilan bile iklerinden hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ile hazırlanırlar. Kısmen kondense silseskioksan hidroliz/kondenzasyon tepkimesini ana ürünüdür. Kısmen kondense silseskioksanın tepken organosilan monomerleri ile kondense olması ile POSS türevleri elde edilebilmektedir.(Mather, Jeon et al. 1999)Örne in, sikloheksil-triklorosilan kontrollü olarak hidroliz/kondenzasyon tepkimesi ekil 2.9 da verilmektedir. Bu tepkimede %45 heptamerik siloksan ve üç SiOH i levsel grubu yanında %40 heksamer ve %15 oktamerik kapalı-küp silseskioksan elde edilmi tir. Kısmen kapalı molekülün di erlerinden çözünürlük farkı nedeniyle kolaylıkla ayrılabilir, bu nedenle kolaylıkla ayrılan ürün içerisindeki kalan üç hidroksil grupları kullanılarak kapalı POSS kafes yapılı moleküller sentezlenmektedir. Tek fonksiyonlu organosilikon monomerleri, örne in trietoksisilan (TEOS) v.b. ile elde edilir. Bu yöntemle hidrür, klorür, hidroksit, nitril, amin, izosiyanat, stürl ve olefin gibi de i ik fonksiyonlu POSS molekülleri sentezlenebilmektedir.(Lichtenhan, Vu et al. 1993)



ekil 2.9 : Oktaallilsilseskioksan sentezi

Çok fonksiyonlu POSS türevleri ya trialkoksisilanların ($R'Si(OR)_3$) veya triklorosilanların ($R'Cl_3$) hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri ile sentezlenir. “R” grubu fonksiyonel grupta içerebilir içermeyede bilir. Bu tepkime ile sekiz fonksiyonlu POSS molekülleri elde edilmektedir ($R'_8(SiO_{1.5})_8$). Örne in, oktaallilsilseskioksan çıkı maddesi olarak alliltrimetoksisilan ($CH_2CHCH_2Si(OCH_3)_3$) hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu sentezlenmiştir (ekil 2.10).(Lee and Chen 2005)

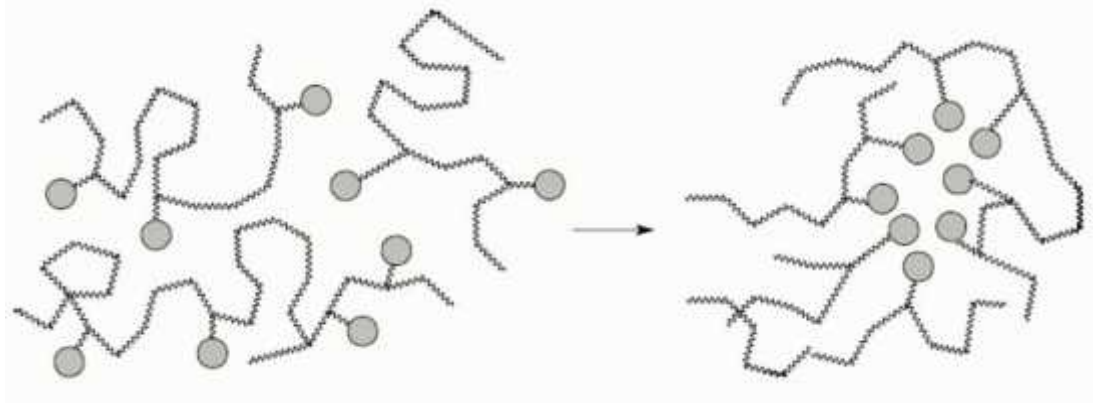
Di er bir yakla ımda, $(HSiO_{1.5})_8$ ve $(HMeSiOSiO_{1.5})_8$ kafes yapıları platinyum metali katalizörlü ü e li inde farklı alkenlerin veya alkinlerin hidrosilasyon tepkimesiyle sentezlenmektedir (ekil 2.11).(Sellinger and Laine 1996) Bu durumda, okta(etilsikloheksilepoksitdimetilsiloksi)silseskioksan molekölü bu yöntemle göre hazırlanmıştır.(Hasegawa and Motojima 1992)



ekil 2.10 : Okta(etilsikloheksilepoksitdimetilsiloksi)silseskioksansentezi

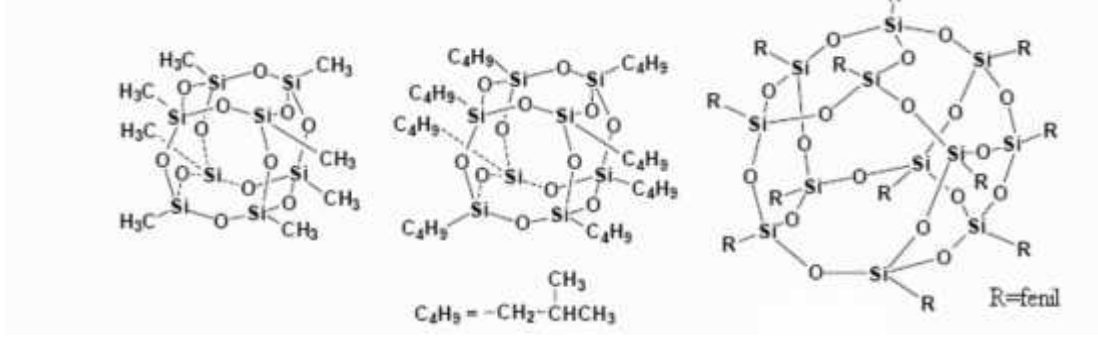
POSS modifiye nanokompozitler çok iyi mekanik ve ısı özelliklerinden dolayı son yıllarda oldukça ilgi çekmiştir. (Kuo and Chang 2011) POSS molekülleri i levsel grubun tipi ve reaktivitesine bakılmaksızın ve polimer matris içerisine kovalent bağlanma olmaksızın fiziksel karışım ile de dağıtılırlar. POSS-POSS etkileşimi POSS moleküllerini matris içerisindeki topraklamasına neden olur. Ancak, POSS molekülleri organik monomere kopolimerizasyon ile bağlanarak kovalent yapı oluştururlar. POSS-polimer etkileşimi POSS-POSS etkileşimi ile yarı malı olarak davranır ve POSS molekülleri polimerik zincirde askıda olmalarına rağmen topraklanabilir. Bunun sonucunda mikro faz ayrımları gözlenir. POSS-modifiye nanokompozitler, POSS kafesteki organik i levsel gruptan doğrudan etkilenmekte ve bu olgu POSS polimer karışımını kontrol etmektedir. POSS ve polimer arasındaki etkileşimler, POSS kafes üzerindeki i levsel grupların entalpik etkileşimlerinden, ve diğer monomer kalıntılarından etkilenir ve cam geçi sıcaklığını artırır. (Ghanbari, Cousins et al. 2011)

Bu etkileim zayıf ise POSS molekülleri yapıda topraklanır, buna rağmen camı geçi sıcaklığı artar. Ekil 2.12 de verildiği gibi, POSS topakları kovalent karakterde olmayan çapraz bağlayıcılar gibi davranır. En iyileştirilmiş durum çok ilevsel gruplarla modifiye edilen polimerlerde gözlenir. Her POSS grubu birçok fonksiyonel grup içerdiğinden, bu gruplarda matris içerisine kovalent olarak bağlanabilirler.



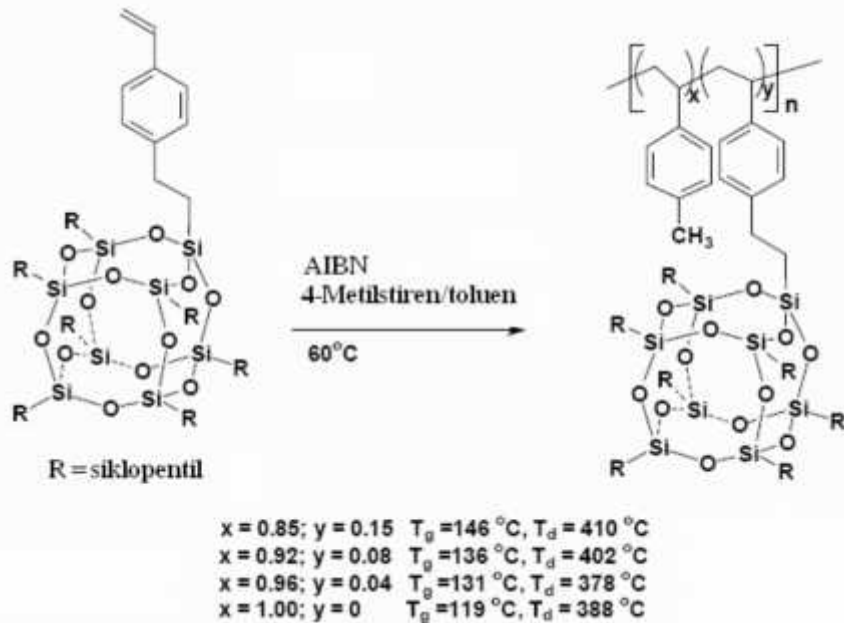
ekil 2.11 : POSS topaklarının kovalent karakterde olmayan çapraz bağlayıcı gibi davranması

Reaktif grup içermeyen POSS moleküllerinin polimer matrisi içine dağıtılması üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. POSS molekülleri yapı içerisine eritilerek karıştırıldığında POSS molekülleri topraklanması daha çok karıştırılan bir durum olarak görülmektedir. Fu ve arkadaşları oktametil (T_8) POSS'un izotaktik polipropilen (i-PP) içerisindeki kristalleşmesini incelemiş ve POSS moleküllerinin i-PP'nin kristalleşme hızını artırdığını gözlemlemiştir. (Fu, Yang et al. 2001) POSS miktarı %30 olduğunda i-PP'nin kristalleşme hızı azalmaktadır. Lee ve arkadaşları vinil ester nanokompozitlerini reaktif olmayan okta-i-bütül (T_8) POSS ve dodekafenil (T_{12}) POSS molekülleriyle hazırlamıştır (Ekil 2.13). (Lee and Jang 1996) Vinil ester içerisine POSS molekülleri yerleştirildiğinde camı geçi sıcaklık da erime noktası artmıştır. Ancak, dodekafenil (T_{12}) POSS içerisindeki fenil gruplarının istenen etkileimleri sonucu yüksek modüllü vinil ester nanokompozitleri hazırlanmıştır.



ekil 2.12 : Reaktif olmayan POSS molekülleri: oktametil(T₈)POSS, okta-i-bütül(T₈)POSS vedodekafenil(T₁₂)POSS

Tek fonksiyonlu POSS molekülleri birçok kopolimer sisteminde ko-monomer olarak kullanılmı tır. Bu kopolimerlerin sentezi ve özellikleri literatürde verilmektedir.(Kuo and Chang 2011)Stiril- POSS, metakrilat-POSS, norbornil-POSS, epoksi-POSS ve siloksan-POSS kopolimerleri çalı ılmı tır.Haddad ve arkadaş ları mono stiril fonksiyonlu POSS bile i ini $R_7(Si_8O_{12})CH_2CH_2C_6H_4CH=CH_2$ (R=siklopentil) sentezlemi lerdir.(Haddad and Lichtenhan 1996) 4-Metilstiren-ko-stiril POSS kopolimeri serbest radikal polimerizasyonuyla termal olarak 60 °C’de hazırlanmı tır (ekil 2.14). Stiril-POSS monomerlerinin poli(4-metilstiren) içerisine konulmasıyla camsı geçi sıcaklığı “T_g” ve bozunma sıcaklığı “T_d” de erleri saf poli(4-metil stiren)’nki göre daha yüksek de erlere çıkmı tır.



ekil 2.13 : Stiril-POSS ve 4-metilstirenin kopolimerizasyonu

POSS teknolojisinin kimyasal çeşitliliği monomer olarak oldukça fazladır. POSS monomerleri camı, elastomerik, yarı kristalin ve kristalin polimerler içerisine ilave edilebilecek özelliklere sahip olduğundan sıvı veya çözelti olarak ilave edilebilir. POSS segmentlerinin polimerik yapı içerisinde fiziksel özellikleri de istirmesi POSS moleküllerinin hareketliliği kontrol etmesi ekinde olmakta aynı zamanda iletkenlik ve mekanik özellikler korunabilmektedir. Bu POSS 'un nano boyut da olması ve polimerin büyüklüğü ile olan ilişkisinden kaynaklanmaktadır. Basamak tipi bu tür polimerlerin termal ve oksidatif kararlılıkları 500°C'nin üzerindedir. Bu tür polimerik yapıların izolasyon özellikleri, gaz geçirgenlikleri bu tür yapıların kullanım alanlarını artırmaktadır, elektronik ve optik sistemler için foto-dirençli kaplamalar, yarı iletkenler için koruyucu kaplamalar likit kristal aygıtları manyetik kayıt ortamları, optik fiber kaplama, gaz ayırıcı membranlar seramik ba ayıcıları, ve karsinostatik ilaçlar. Bu özelliklerine rağmen silseskioksan'ların özel kafes yapıları daha çok incelenmiştir. Bu tür polihedral silseskioksanlar POSS olarak kısaltılmaktadır. POSS hibrid (organik-inorganik) mimarisi silikon ve oksijen (SiO_{1.5})_x a yapısını diğer organik gruplarla beraber içermektedir. Sübstituent olarak kullanılan grupların, tamamı hidrokarbon olabilmektedir. POSS nano yapılar 1-3 nm çaplı olup en küçük silika parçacıkları olarak bilinmektedirler. Moleküler silika olarak da tanımlanmaları mümkün olmaktadır.

Ancak, silika, silikon ve dolgu maddelerinden farklı olarak her POSS molekülü yüzeyinde organik grup içermekte ve bu nedenle POSS nano yapısı polimer, biyolojik sistemler, veya yüzeylerle uyum içinde olmaktadır. Yüzey gruplarının fizikokimyası değeri tirilebilmektedir. Nano yapıları farklı sayıda POSS kimyasalları hazırlanmıştır. Diğer organik kimyasallardan farklı olarak POSS kimyasalları uçucu olmayıp kokusuz ve çevre dostu olma özelliklerine sahiptirler. Edwards Air Force Base firması büyük miktarda POSS monomerini ve POSS reaktifinin sentezini başarmıştır. POSS nano-yapılı monomerler, ko-polimerizasyon, a ılama (grafting) veya karıştırma (blending) ile kolaylıkla bilinen polimerik ürünlere dönü türülebilmektedirler. POSS özelliklerinin polimerik yapıya ilave edilmesinden yani hibrit malzeme özelliğinden ötürü, polimerik özelliklerde, örneğin yüksek sıcaklıkta kullanılabilirlik, oksidasyon direnci, ve mekanik özellikler, yanmazlık özelliğinin artırılması, ısı açığı ve viskozite gibi istenilen artırlar olmaktadır. Si-O-Si Ba ırları R₈Si₈O₁₂ a yapısı içerisinde güçlü asitlerle , HBF₄/BF₃

veya TfOH(triflik asit) ile bölünebilmekte ve tam olmayan yonun a yapılar hazırlanmaktadır. Birçok POSS bileşi i bu ekilde hazırlanabilmektedir. Hazırlanan bazı POSS yapılar (Vinil)₈Si₈O₁₂ TfOH ile etkile tirildi inde Si-O-Si ba ının kırılması yerine TfOH,C=C çift ba ına katılır. Katılma ürünü kübik oktamerik a yapıların hazırlanması için önemlidir.

2.4 Polimer Nanokompozitlerin Sentez Yöntemleri

2.4.1 E -anlı (in-situ) polimerizasyon

E -anlı polimerizasyon ile polimer nanokompozit hazırlama, polimer zincirinin büyümesi ile yerinde olarak nanopartiküllerin varlı ında gerçekleşmesi esasına dayanır.(Zou, Wu et al. 2008) Bu yöntemde ilk olarak nanopartikül monomer veya monomer çözeltisi ile karı tırılır ve ardından polimerizasyon ısı, radyasyon veya ba laticı etkisi ile ba latılır. Böylece büyüyen polimer zincirleri arasında nanopartiküller da ılır. Bu yöntemin avantajlarından birisi, polimer erisi veya polimer çözeltisine nazaran daha dü ük viskoziteye sahip monomer çözeltisi içerisinde bulunan nanopartikül agregatlarının ultrasound veya yüksek kesme karı tırması (high shear mixing) etkisi ile kırılmasına olanak sa lamasıdır. Yerinde polimerizasyon, tabaka yapılı nanopartiküllerin kullanıldı ı nanokompozit yapılarda, polimerizasyonun tabakalar arasında gerçekleşmesi sonucu tabakalar arası mesafelerin artması ve tabakaların olu an polimer matris içerisinde da ıtılmasını mümkün kılmaktadır. Özetle, yerinde polimerizasyon yöntemi içerisinde, nanopartiküllerin moleküler ölçekte da ıldı ı polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılır.

E -anlı polimerizasyon yöntemi termoset nanokompozitlerin hazırlanmasında uygulanabilen tek yöntemdir. (Tolle and Anderson 2002) Bu yöntem bir çok termoplastik polimerin nanokompozitlerinin hazırlanmasında, partikül da ılımını kolayla tırması ve partikül-polimer ıslanabilirli ini iyile tirmesi gibi büyük avantajlar sa lamaktadır. (Tjong 2006)

2.4.2 Çözeltide harmanlama

Çözeltide harmanlama yönteminde ilk olarak, polimer uygun bir çözücü veya çözücü karı ımında çözülür ve ço unlukla nanopartikülde, aynı çözücüde da ılmı halde polimer çözeltisine ilave edilerek karı tırılır. Nihai ürün çözücünün uzakla tırılması

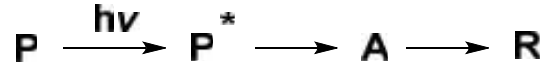
ile elde edilir. Bu yöntemin esası, nanopartikül ve çözücü arasındaki etkileşim sonucu nanopartiküller arasındaki Van der Waals kuvvetlerinin zayıflaması ve bu durumun polimer zincirlerinin nanopartiküller arasındaki difüzyonunu kolaylaştırmasıdır. Fazla miktarda çözücü ihtiyacı ve dolayısıyla saf tırma maliyetlerinin artması bu yöntemin en büyük dezavantajları ve ticari olarak fazla tercih edilmemesinin başlıca sebepleridir. Suda çözünen polimerler, poli(vinil alkol), poli(etilen oksit), poli(akrilik asit) gibi, kil nanokompozitlerinin hazırlanması için cazip bir yöntemdir. Polimer çözeltisinin konsantrasyonu, karıştırma koşulları, çözelti viskozitesi, polimer-çözücü-nanopartikül etkileşimi gibi parametreler nanopartikül dağılımı ve nanokompozitin özelliklerini etkilemektedir. (Wang, Zhu et al. 2002)

2.4.3 Eriyik harmanlama

Nanopartikül ile polimerin doğrudan karıştırılarak ısıtılması veya nanopartiküllerin polimer eriyiğe katılması esasına dayanan eriyikte harmanlama yöntemi kompozit ve nanokompozit hazırlamada en çok kullanılan yöntemdir. Diğer iki yönteme göre bazı avantajları vardır. Bunlardan ilki; çözücüye ihtiyaç duyulmamasıdır. Bu durum hem ekonomik açıdan hem de çevre açısından daha temiz bir yöntem olmasını sağlamaktadır. Diğer bir avantajı ise; hali hazırda ekstruder ve enjeksiyon gibi polimer şekillendirme için kullanılan ticari proseslerde gerçekleştirilebilmesidir. Çift vidalı ekstruderler polimer ve nanopartikül harmanlamada kullanılan en yaygın proseslerdir. Vida tasarımı ve ekstruderde kalma süresi nanopartikülün dağılımını etkileyen parametrelerdir. Genellikle, ekstruderde kalma süresinin artması ve geri karışımın sağlanması ile dağılım iyileşmektedir. Ancak sürekli bir sistem olan ekstruderlerde kalma süresinin azaltılması durumunda nanopartiküllerin dağılımının istenilen düzeyde sağlanamaması sorunu mevcuttur. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler ve nanopartikül konsantrasyonunun yüksek olduğu nanokompozitler için dağılım iyi olmadığından uygun bir yöntem değildir. Eriyikte harmanlama, ticari olarak nylon-6, polistiren, polipropilen ile kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanılan bir yöntemdir. (Dennis, Hunter et al. 2001; Gopakumar, Lee et al. 2002)

2.5 Fotopolimerizasyon

Fotokimyasal reaksiyonlar elektronik olarak uyarılmış haller aracılığıyla olur. Elektronların direkt veya bir başka molekülle olan reaksiyonu sonucu uyarılması, bir serbest radikal oluşumu ile sonuçlanır. Her uyarılmış hal kesin bir ömre, yapıya ve enerjiye sahiptir. Foton absorpsiyonundan sonra uyarılmış hale geçen moleküller uyarılmış halde kısa bir ömre sahip olur. Elektronik olarak uyarılmış molekülün enerji dağılımı sırasında meydana gelen fotokimyasal reaksiyonlar sonucu serbest radikal oluşumu gerçekleşir (Şekil 2.15).(Yagci, Jockusch et al. 2010)



Şekil 2.14 : Organik fotokimyasal reaksiyonlar

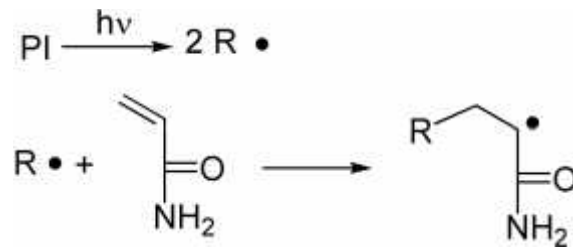
P, reaksiyona giren molekülleri, R olan ürünü, hv, fotonları, P*, elektronik olarak uyarılmış molekülleri, ve A, elektronik olarak uyarılmış moleküllerden oluşan reaktif ara ürünleri sembolize etmektedir.

Fotopolimerizasyon, uygulama alanlarındaki artışı nedeniyle, gerek endüstri gerekse akademik çalışmalarda gittikçe artan bir öneme sahip olmaktadır. Fotopolimerizasyon, termal polimerizasyona göre bir çok üstün özellik gösterir. Bunlar, düşük enerji tüketimi, oda sıcaklığında sertleşme, çözücüsüz ortamda polimerleşme, uygulanacak yüzey alanı ve uygulama süresinin kontrol edilebilmesi gibi sıralanabilir. Bu üstün özellikler, fotopolimerizasyonun kaplama, yapıtıcı, kontakt lens ve dihekimli gibi bir çok uygulamada kullanımını sağlar. Fotopolimerleşen formülasyonlarda, başlatıcı parçacığının oluşumunu sağlayan birinci reaksiyon adımı bir fotokimyasal reaksiyondur. Polimerizasyonun kendisi bir termal zincir reaksiyonudur. Bu zincirleşim birincil fotokimyasal eylemi birkaç yüz kez hızlandırır ve polimerizasyonun diğer bir çok fotokimyasal reaksiyonun tersine neden çok etkin ve sanayi için kabul edilebilir bir eylem olduğunu açıklar. Polimerizasyona uygun formülasyon bileşikleri fotoreaktif olmadıklarından ışıyı absorplayacak ve uyarılmış halden reaksiyon verecek bir bileşimin formülasyona ilave edilmesi gereklidir. Bu reaksiyon, polimerizasyon işlemine başlatacak radikalleri üretir. Aydınlatma ile radikalleri oluşturulan molekül veya moleküller sistemler radikal fotobaslatıcılar olarak adlandırılır. Başlatıcı radikaller, yadodardan fotokimyasal bir reaksiyon tarafından yada birincil fotokimyasal reaksiyonu izleyen

hızlı bir termal reaksiyonla üretilirler. Ba laticı radikal, monomerin reaktif ve akrilat çifte ba larına katılarak monomer üzerinde yeni bir radikal merkez olu turur. Bu reaksiyon polimerizasyonunun ba lamasıdır. Ba lama adımını, ço alma, zincir transferi ve sonlanma izler.(Andrzejewska 2001)

2.5.1 Ba lama

Uyarılmış moleküller, radikalleri veya radikal iyonlarını olu turur. Bu radikal ve radikal iyonları, radyasyonla ba latılmış radikal polimerizasyonunun ba laticıları olarak adlandırılabilir. yi bir ba laticı demek aydınlatıldı ı veya kimyasal bir tepkimeye girdi i zaman homolitik parçalanmaya u rayan ve aynı zamanda monomerlerden daha fazla aktif olan radikaller veren bir bile ik demektir. Radikallerin monomerlerle tepkimeye girmeleri ve aktif radikalik merkez olu turmalarına yetecek kadar gerekli süre içerisinde kararlı olmaları gerekmektedir. Ba lama a amasının ikinci reaksiyonu da radikalın birinci monomere katılması ile olu ur ve zincir ta ıyıcı meydana gelir (ekil 2. 16).



ekil 2.15 : Fotoba latılmış serbest radikal polimerizasyonunun ba lama a aması.

2.5.2 Ço alma

Monomerlerin hızlı bir ekilde aktif radikalik merkeze katılması ile aktif polimer zincirinin büyüdü ü adımdır .

2.5.3 Sonlanma

Büyümekte olan polimer zincirinin ço alması, radikallerin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkile erek aktifli ini kaybetmeleri nedeniyle bir noktada durur. Sonlanma adımı, birle me ile sonlanma ve orantısız sonlanma olmak üzere iki farklı

mekanizma üzerinden gerçekleşir. Sonlanma adımı çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleşen en hızlı bir i lemdir.

Birle me ile sonlanmada bir polimer zinciri olu turmak için iki radikal çiftin birle meleriyle ba -ba düzeninde yapılar meydana gelir

Orantısız sonlanmada bir radikal zincirinin sonundaki radikalın ortamda bulunan ikinci bir radikal zincirindeki karbon atomunun yanındaki karbon atomla etkile mesiyle hidrojen koparır. ki radikalik polimer zincirinde ayrı ayrı sonlanma gerçekleşir.

Ba kırılması gözlemlendi inden dolayı orantısız sonlanmanın aktivasyon enerjisi birle me ile sonlanmaya kıyasla daha yüksektir. Bu nedenle, ço u fotoba latılmı radikalik polimerizasyonda birle me ile sonlanma etkindir.

Ba lama, ço alma ve sonlanma a amaları etkili bir zincir polimerizasyon reaksiyonunu sürdürmek için gereklidir.

2.6 Fotoba laticılar

Basitçe ı ıkla ba latılmı polimerizasyon reaksiyonlarına, fotopolimerizasyon denir. UV ve görünür bölge ı ıkla polimerle en sistemler için fotoba laticılar çok önemli bile enlerdir. Fotoba laticılar, radikal olu turma mekanizmalarına göre (I.Tip) ve (II.Tip) fotoba laticılar olmak üzere iki ayrı sınıfa ayrılır. Birinci tip fotoba laticılar, radikal vermek üzere do rudan fotoparçalanmaya u rayan, çe itli fonksiyonel gruplar içeren aromatik karbonil bile ikleridir.(Yagci, Jockusch et al. 2010) kinci tip sistemlerde, polimerizasyonun ba laması hidrojen verici molekül üzerinde olu an radikaller vasıtasıyla gerçekleşirken, etkin olmayan ketil radikalleri birbirleriyle birle erek deaktive olurlar. Radikal üretimi iki molekülün etkile imi sonucu olan, II. Tip fotoba laticılar, tek molekülün parçalanarak radikal olu turdu u I. Tip fotoba laticılara göre daha yava çalı maktadır.(Gruber 1992; Monroe and Weed 1993)

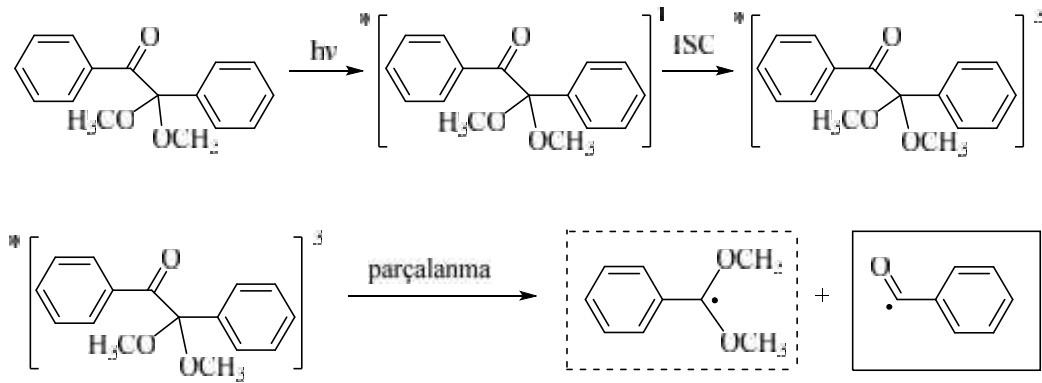
2.6.1 I.Tip fotoba laticılar

Serbest radikallerle ba latılan polimerizasyonda, iki tip fotoba laticı kullanılmaktadır. Bunlardan birincisinde, fotoba laticı gelen ı ı ı absorplayarak uyarılmı duruma geçmekte ve molekül içi parçalanma ile serbest radikalleri

olu turmaktadır. Karbonil grubuna kom u ba da bölünme gerçekleşiyorsa - bölünmesi, e er ba pozisyonunda ise -bölünmesi gerçekleşir. Böyle bir bölünmenin gerçekleşmesi için fotobalıtıcının uyarılma enerjisinin ba kırılma enerjisinden büyük olması gerekir. Bu balıtıcıların ço unlu u uygun substitüentleri içeren aromatik karbonil bile ikleridir.

I.tip fotobalıtıcılar, direkt olarak fotoparçalanmayı kolaylaştırarak radikalleri üretirler. Aromatik karbonil grubu kromofor grup olarak davranır. Karbonil grubuna göre fonksiyonel grubun yapısı ve moleküldeki yeri parçalanma hakkında bilgi verir. Karbonil grubuna kom u ba da bölünme gerçekleşiyorsa “ -bölünmesi”, e er ba pozisyonunda ise “ -bölünmesi” gerçekleşir. Fotobalıtıcı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon ba ının - bölünmesidir ki bu I. Tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır.

Benzoin ve türevleri ilk kullanılmaya ba lanan I. Tip fotobalıtıcı sistemlerindedir ve radyasyonla sertle tirmede çok etkili oldukları bilinmektedir. Benzoin ve özellikle eterleri renksiz katı maddeler olup çok kolay çözünürler. Bu balıtıcılar uzak UV bölgede = 300-400 nm (100-200 L.mol⁻¹.cm⁻¹) arasında kuvvetli absorpsiyon özelli ine ve radikal olu umunda yüksek kuantum verimine sahiptirler. Bununla beraber triplet halleri kısa ömürlüdür. Böylece çok hızlı reaksiyon verebilirler ve formülasyonda bulunan di er bile enlerden az etkilenirler (ekil 2. 17).



ekil 2.16 : 2,2-Dimetoksi-2-fenilasetofenonunradikal olu turma mekanizması.

Benzil ketaller, -amino asetofenon türevleri, -hidroksi ketonlar, açıl fosfin oksitler ve bisaçıl fosfin oksitler en yaygın olarak kullanılan I. tip fotobalıtıcılarıdır.

2.6.2 II. Tip fotoba laticılar

Fotoba laticı moleküllerindeki en önemli bölünme, karbonil grubu ile alkil aril ketonun karbon-karbon ba ının - bölünmesidir ki bu I. Tip Norrish reaksiyonu olarak adlandırılır. Bazı moleküllerin uyarılmı halleri I. Tip bölünme reaksiyonu vermez, çünkü uyarılma enerjileri ba ın kırılması için yeterli de ildir. Bu durumda uyarılmı molekül (fotoba laticı), di er bir molekülle (sinerjist veya yardımcı ba laticı) bimoleküler reaksiyon vererek radikalleri olu turur ve II. Tip fotoba laticı olarak adlandırılır.

Benzofenon gibi diaril ketonların uyarıldıklarında di er moleküllerden hidrojen kopartarak pinakol tipi ürünler verdi i uzun zamandır bilinmektedir. Zayıf C-C ba larının bulunmamasından dolayı diaril ketonlar uzun triplet hallere sahiptirler ve di er bile iklerle bimoleküler reaksiyon verirler. Birçok bimoleküler fotoba laticının radikal üretiminin, aromatik ketonların foto indirgenmesine dayandı ı bilinmektedir.

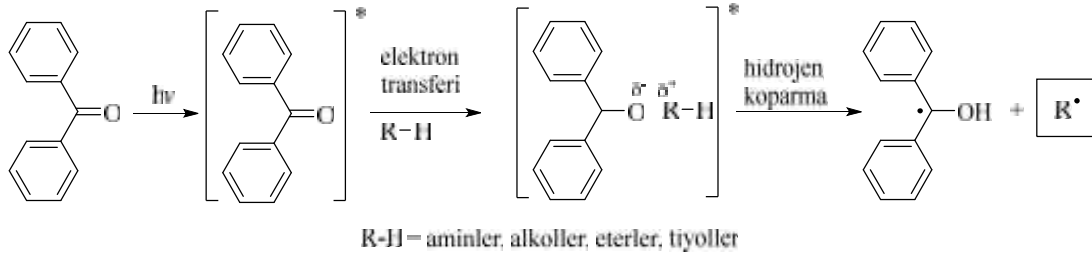
Bu ba laticılar birçok tipte hidrojen vericilerle reaksiyona girerler ve karbonil grubunun alkole indirgendi i ürünler verir. Radyasyonu absorplayan bile iklere 'uyarıcı (sensitizer)' denir. Bununla beraber uyarıcı kelimesi sadece uyarılmı durumdan enerjisini di er moleküllere bir kimyasal reaksiyon olmadan aktaran bile ikler için de kullanılabilir. Ürünlerin indirgenmesi için iki de i ik reaksiyon yolu mümkündür:

1. Hidrojen verici bile ikten uyarılmı ketona hidrojen alınımı.
2. Uyarılmı ketona uygun bir elektron vericiden elektron transferi, daha sonra proton transferi.

Ba laticı ve yardımcı ba laticının tipine göre reaksiyon bu iki yoldan birini takip eder. Birçok hidrojen verici bile ikler (alkol, eter, tiyol ve aminler) uyarılmı ketonlar ile reaksiyona girerler.

Diaril ketonların triplet halleri, azota kom u -hidrojen atomuna sahip sekonder ve tersiyer aminler tarafından etkin bir ekilde söndürülür. Burada öncelikle uyarılmı keton ve amin arasında bir yük transfer kompleksi olu ur. Uyarılmı triplete elektron transferi bir radikal iyon çifti olu turur, daha sonra azotun -karbonundan ketil radikal anyonun oksijenine proton transferi gerçekte ir.

Hidrojen verici moleküllerden en çok aminler tercih edilmektedir. Bu moleküllerin etkinliği birçok faktöre bağlıdır. Diğer yandan aminin iyonizasyon potansiyeli bileşimin indirgeme gücüne bağlı olarak önemlidir, ayrıca α daki C'ye bağlı gruplar da önemli rol oynar. Trialkilaminler dimetilamininden daha etkindir (yüksek iyonizasyon potansiyeli), trietanolamin de trimetilamininden daha etkindir (β -gruplar). Ketil radikali rezonans kararlılığından ve sterik nedenlerden dolayı nadiren çift bağa katılır. Bunun yerine sonlanma reaksiyonlarını verir (ekil 2.18).



ekil 2.17 : Benzofenonun hidrojen verici moleküller varlığında fotoblatlama mekanizması.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Malzemeler

Epoksisikloheksil POSS (Hybridplastic), benzofenon (95%, Acros), dietanol amin (95%, Merck), metanol (Merck) ve kloroform(Merck)satın alındı ı gibi kullanılmı tır.Metil metakrilat (99%, Aldrich) bazik aluminadan geçirildikten sonra kullanılmı tır.

3.2 Cihazlar

FT-IR spektrumları Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One-B spektrometresi ile kaydedilmi tir. Termogravimetrik analizler (TGA) Perkin-Elmer Diamond TA/TGA cihazı ile 10 °C/dakikalık ısıtma hızında ve azot akı ı (200 mL/dak) altında yapılmı tır. Differansiyal taramalı kalorimetri analizleri (DSC) Perkin-Elmer Diamond DSC cihazı ile yapılmı tır.

3.3 Dietanol amin fonksiyonlu POSS (POSS-DA) sentezi

Önce epoksisikloheksil POSS (2.1 mmol, 3 gr) metanolde (50 ml) ısıtılarak çözüldü. Sonra üzerine a ırı miktarda dietanolamin (52 mmol, 5 ml) eklenerek 60 °C'de ya banyosunda 24 saat ısıtıldı. Daha sonra tepkime karı ımı, hacimce 10 kat olan hekzana döküldü. Ele geçen dietanol amin fonksiyonlu POSS süzülüp vakum etüvünde kurutuldu. (Verim % 85)

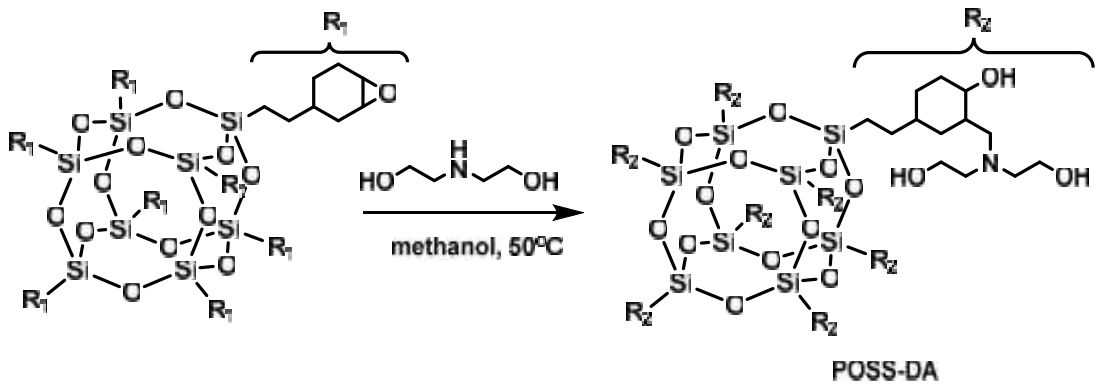
3.4 Fotokimyasal yöntemlerle POSS esaslı nanokompozitlerin sentezi

Metil metakrilat (18.7 mmol, 2 ml) , benzofenon (%1, 1 mmol, 0.182 gr) ve POSS-DA (%1, 5 ve %10) kloroformda (2 ml) çözüldü ve çözelti tüpüne konuldu. Daha sonra tüpten azot geçirilerek, karı ım UV ı ı ı yayan 12 lambalı (Philips TL-D 18W) bir fotoreaktörün içine konarak 3 saat aydınlatıldı. Tepkime karı ımı hacimce 10 kat olan metanolde çöktürülerek süzüldü. Ele geçen nanokompozit malzeme vakum etüvünde kurutuldu.

4. SONUÇ VE ÖNER LER

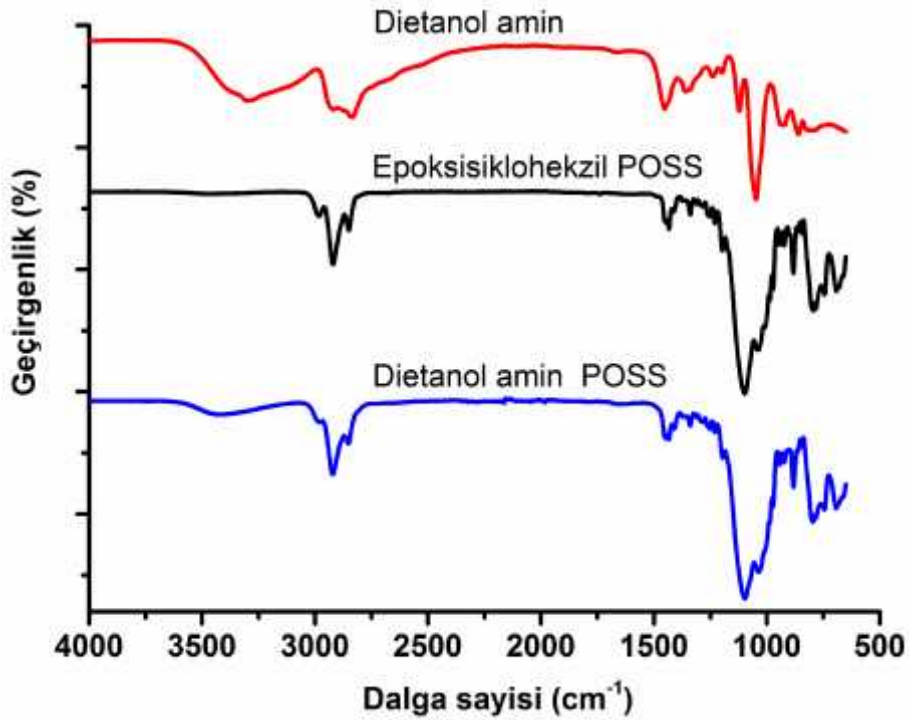
Polimer nanokompozitler, polimer matrisi içine nanoboyutlu inorganik partiküllerin homojen bir ekilde dağıtılması ile üstün mekanik ve kimyasal özellikler sergilemektedir. Nanoyapılı dolguların boyutları genellikle 1 ile 100 nm arasında değişir. Tek nanoboyutlu partiküllerin yanında iki nanoboyutlu karbon nanotüpler ve nanoyollar yada üç nanoboyutlu metal, organik/inorganik polihedral oligomerik silseskuoksan (POSS) nanoküpler ve silika karbitlerde kullanılmaktadır. Özellikle 1.5 nm boyuta sahip küp şeklindeki POSS molekülleri çoğunlukla yüksek performanslı malzeme üretiminde tercih edilmektedir. (Phillips, Haddad et al. 2004; Pielichowski, Njuguna et al. 2006) Silika nanopartiküller de özellikle düşük maliyetli olması nedeniyle; kaplama, kauçuk ve bir çok plastik malzemenin takviyesinde kullanılmaktadır. (Sanchez, Soler-Illia et al. 2001; Sanchez, Julian et al. 2005)

Küçük POSS nanodolgular ise bütün köşeleri etkin fonksiyonlu olup reaktiviteleride etkinleştirir. Genel olarak, kopolimerizasyon veya fiziksel harmanlama ile POSS molekülleri polimerlerle birleştirilir. Kopolimerizasyon yöntemi, POSS kafesleriyle polimer matrisleri arasında kimyasal bağlarla oluşan silseskuoksan içeren nanokompozit sentezinde etkili bir yoldur. Kopolimerleştirme için sekiz fonksiyonlu oktafenilsilseskuoksan türevlerinin yanı sıra tek fonksiyonlu silseskuoksan molekülü yan zincir olarak kullanıldığında da aynı sinerjik etki gözlemlenebilir. Bu çalışmada ilk olarak sekizli epoksi fonksiyonlu silseskuoksan molekülleri tersiyer amin fonksiyonu kazandırılmıştır. (Şekil 4.1).



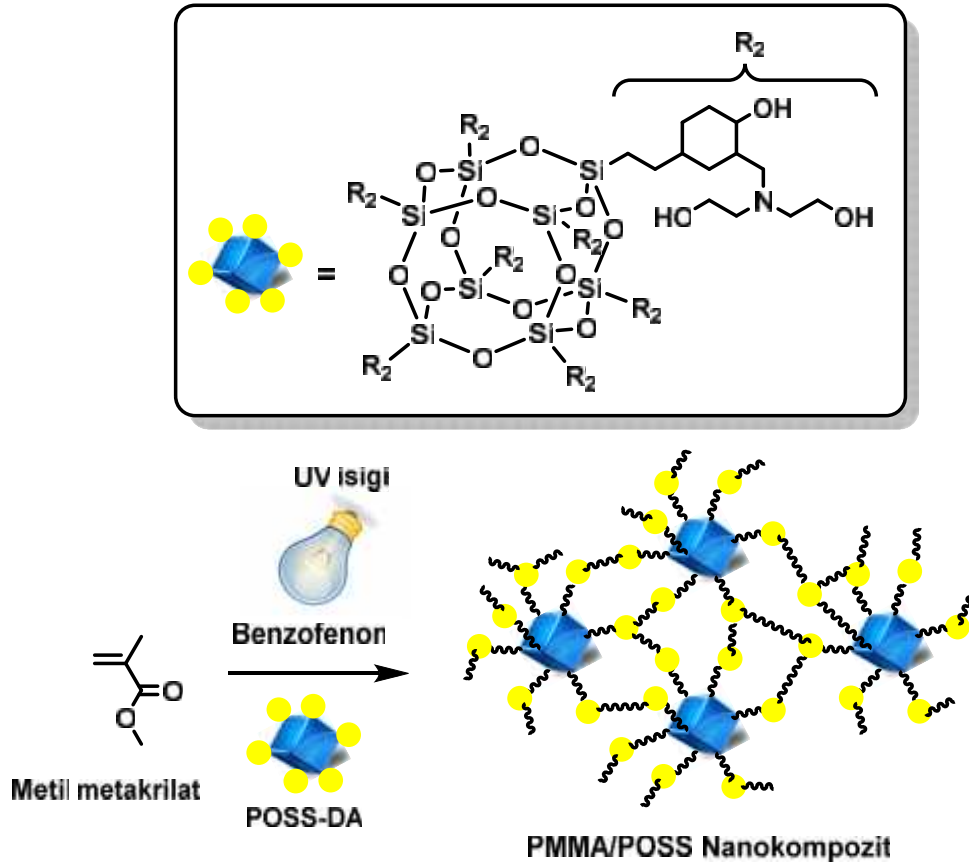
ekil 4.1 : Tersiyer amin fonksiyonlu POSS nanopartiküllerin sentezi

Epoksisikloheksil POSS bile i inin fonksiyonel epoksi grubunun dietanol aminle tepkimesi sonucu tersiyer amin fonksiyonlu POSS nanopartikülleri(POSS-DA) literatüre ba lı kalınarak sentezlendi. Bile i in yapı aydınlatma çalı maları sırasında, FT-IR spektrumunda epoksi halkasının açılmasıyla olu an ve dietanol aminin yapısından gelen hidroksil grupları 3500 cm⁻¹ de geni bir pik ekinde gözlenmi tir (ekil 4.2). Ayrıca, POSS mevcudiyetine i ret eden, V Si-O-Si grubu asimetrik gerilme piki 990-1190 cm⁻¹ de görülmü tür.



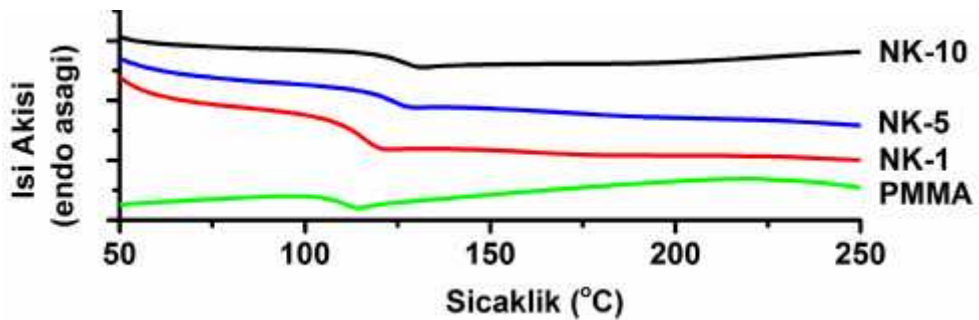
ekil 4.2 : Dietanol amin, Epoksisikloheksil POSS, ve dietanol amin bile iklerinin FT-IR spektrumları

Elde edilen POSS-DA bile i i ile benzofenonun ba latıcı sistemi olarak kullanılmasıyla üretilen radikaller metil metakrilatin polimerle tirilmesinde kullanılmı ve poli(metil metakrilat) / POSS nanokompozitler ekil 4.3 deki gibi sentezlenmi tir. Tüm formülasyonlarda fotopolimerizasyon ko ulları özde tutularak a ırlıkça farklı oranlarda POSS-DA (% 1, 5 ve 10) kullanılarak elde edilen malzemelerin özellikleri Çizelge 4.1'de sunulmu tur. Tüm nanokompozit malzemeler yakla ık %70 verimle elde edilmi tir.



ekil 4.3 : PMMA/POSS nanokompozitlerin fotokimyasal çaprazba lanma polimerizasyonu ile hazırlanması

POSS miktarının PMMA polimerinin camısı geçi sıcaklığına etkisi yine azot atmosferi altında diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile incelenmiştir. Tüm DSC termogramları tek camısı geçi sıcaklıkları ve saf poli(metil metakrilat)'ın camısı geçi sıcaklığı olan 112 °C'den daha yüksek değerlere sahip olduğunu gözlenmiştir. POSS miktarı arttıkça camısı geçi sıcaklıkları da sırasıyla 116, 124 ve 126°C yükselmiştir (ekil 4.4).



ekil 4.4 : PMMA ve PMMA/POSS nanokompozitlerin DSC grafikleri.

Tablo 1’de özetlendi i gibi DSC sonuçlarından, saf PMMA polimerinin POSS ile birle mesiyle polimerin camsı geçi sıcaklı ında büyük bir artı gözlenmi tir. Bu artı ın, POSS nanopartiküllerinin polimer zincirlerinin hareketlerini kısıtlamasından kaynaklandı ı muhtemeldir.

Çizelge 4.1 : Saf PMMA ve PMMA/POSS nanokompozitlerin termal özellikleri

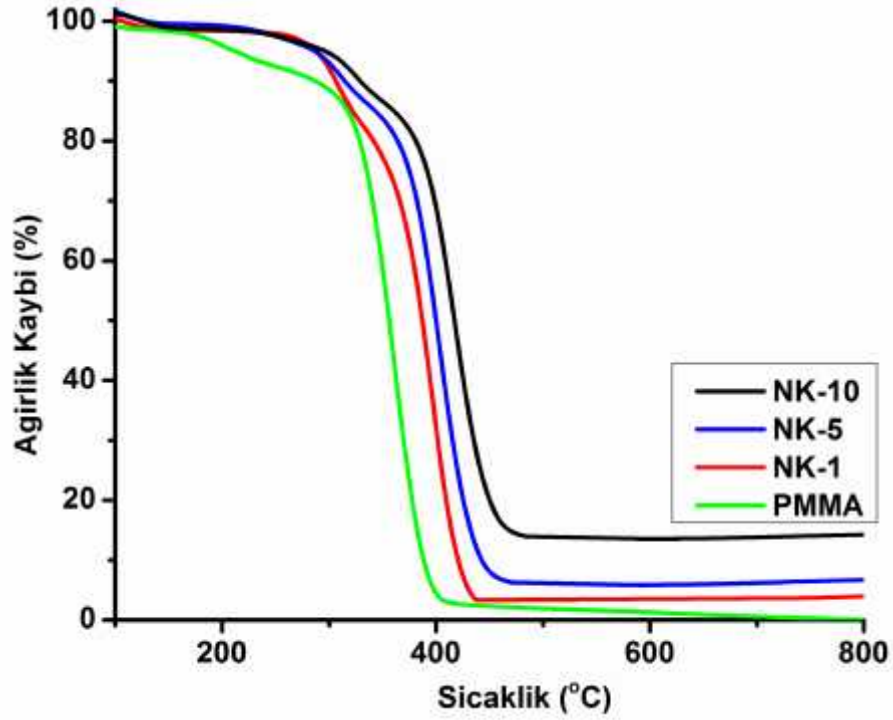
Örnek	POSS (a . %)	Verim ^a (a . %)	T_g^b (°C)	A ırlık Kaybı Sıcaklıkları ^c		
				10 % (°C)	50 % (°C)	Kül Miktarı ^c (a . %)
PMMA	-	50	112	287	356	<1
NK-1	1	67	116	306	387	3.7
NK-5	5	73	124	315	400	6.5
NK-10	10	80	126	329	417	14.4

^aA ırlıkça hesaplanmı tir.

^bDSC yöntemiyle dk’da 10 °C sıcaklık artı ıyla azot atmosferinde ölçüldü.

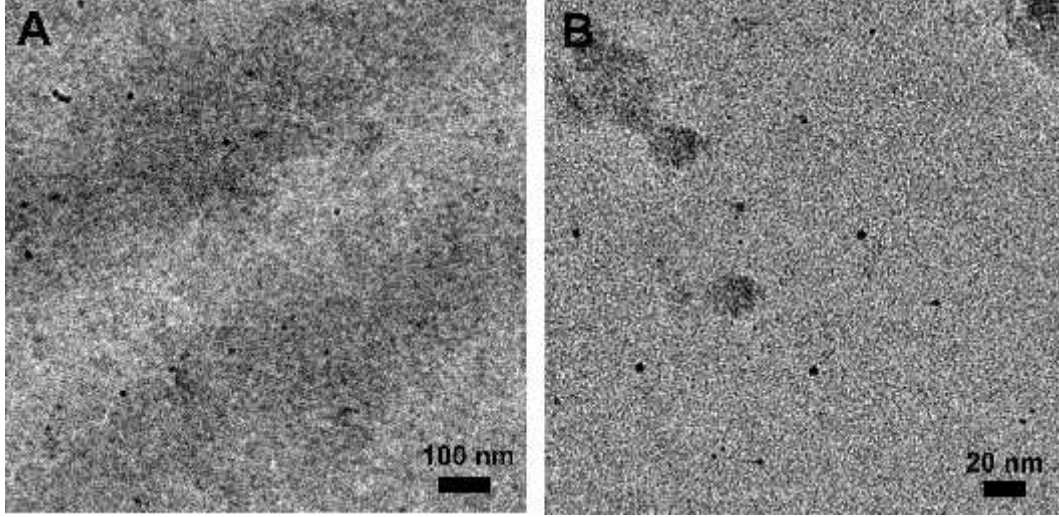
^cTGA yöntemiyle 10 °C ısı artı ıyla azot atmosferinde ölçüldü.

Fotokimyasal yöntemle elde edilmi PMMA/POSS nanokompozitlerin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz yöntemiyle azot atmosferi altında incelenmi tir (ekil 4. 5). TGA sonuçlarına göre, bozunma sıcaklıkları ve kül miktarı saf PMMA göre daha yüksek bulunmu tur. 800 °C’de kalan kül miktarı saf PMMA için 1% altındayken, NK-10 içinse 14.4% kadar tespit edilmi tir. Bunun nedeni çok fonksiyonlu POSS molekülleri çapraz ba lanma reaksiyonu ile polimer zincirlerinin hareketlerini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır. Böylelikle gaz artıkların difüzyonu önlenerek kül miktarı artmı tir ve malzemeye yanmazlık özelli i kazandırılmı tir.



ekil 4.5 : Saf PMAA ve PMMA/POSS nankompozitlerin termogravimetrik bozunma e rileri.

Elde edilen nanokompozitlerin morfolojik yapıları geçirimli elektron mikroskopuyla (TEM) aydınlatılmıştır. ekil 4.6'daki TEM görüntülerinde görülen koyu kübik parçacıkların POSS nanoyapılarına ait olduğu ve bu yapıların homojen bir biçimde dağıldığı açıkça görülebilmektedir. ekildeki karanlık parçacıkların yüksek elektron yoğunluklu POSS moleküllerine ait olduğu literatürde de belirtilmektedir. Ayrıca, daha yüksek magnifikasyonda 1.5 ile 3 nm boyuta sahip bir küre eklindeki POSS nanodolgunun açıkça görülmektedir (ekil 4.6B). Bu sonuçlar POSS nanoyapılarının homojen bir biçimde polimer matrisine dağıldığını göstermektedir.



ekil 4.6 : PMMA/POSS-5 nanokompozitin geçinimli elektron mikroskop görüntüleri.

5. SONUÇLAR

Sonuç olarak, dimetilamino fonksiyonlu POSS molekülünün, takviye edici olmasının yanısıra, II.tip fotopolimerizasyonda hidrojen verici bileşik olarak da kullanılmasıyla PMMA/POSS nanokompozitleri başarıyla hazırlanmıştır. POSS molekülü üzerindeki sekiz adet dimetilamino grubundan hidrojen kopartarak aktif radikaller üretilerek metil metakrilat polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Böylelikle POSS molekülleri hem bağlatıcı hem de çapraz bağlayıcı rolü oynamıştır. Bu reaksiyon sonucu POSS esaslı hibrit nanokompozitler elde edilmiştir. Termal analizler sonucunda elde edilen sonuçlara göre, nanokompozit malzemelerin, gelişmiş ısı kararlılık ve yüksek cam geçi sıcaklıklarına sahip oldukları gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, elde edilen nanokompozit malzemeler polimer matrise göre, termal yönden daha karardır. Termal özelliklerdeki bu dikkat çekici artış, yüksek çapraz bağ yoğunluğu ve üç boyutlu ağ yapısından kaynaklanmaktadır. TEM analiziyle poli(metil metakrilat) ağlarında POSS nanoyapılarının homojen bir biçimde dağıldığı açıkça gözlenmektedir. Elde edilen nanokompozit malzemelerin PMMA'ın kullanıldığı optik, medikal ve estetik gibi çeşitli uygulama alanlarında, PMMA'a göre daha iyi performans sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Akat, H., Tasdelen, M. A., Du Prez, F. and Yagci, Y.,** 2008: Synthesis and characterization of polymer/clay nanocomposites by intercalated chain transfer agent. *Eur. Polym. J.* **44**, 1949-1954.
- Alexandre, M. and Dubois, P.,** 2000: Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng., R* **28**, 1-63.
- Andrzejewska, E.,** 2001: Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog. Polym. Sci.* **26**, 605-665.
- Balazs, A. C., Emrick, T. and Russell, T. P.,** 2006: Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet. *Science* **314**, 1107-1110.
- Brown, J. F. and Vogt, L. H.,** 1965: The Polycondensation of Cyclohexylsilanetriol. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4313-4317.
- Coleman, J. N., Khan, U. and Gun'ko, Y. K.,** 2006: Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. *Adv. Mater.* **18**, 689-706.
- Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W. and Paul, D. R.,** 2001: Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer* **42**, 9513-9522.
- 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.
- 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. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **39**, 2727-2739.
- Fukushima, Y. and Inagaki, S.,** 1987: Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide. *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **5**, 473-482.
- Ghanbari, H., Cousins, B. G. and Seifalian, A. M.,** 2011: A Nanocage for Nanomedicine: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS). *Macromol. Rapid Commun.* **32**, 1032-1046.
- Giannelis, E. P.,** 1996: Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv. Mater.* **8**, 29-&.
- Gopakumar, T. G., Lee, J. A., Kontopoulou, M. and Parent, J. S.,** 2002: Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer* **43**, 5483-5491.
- Gruber, H. F.,** 1992: Photoinitiators for free-radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **17**, 953-1044.
- Haddad, T. S. and Lichtenhan, J. D.,** 1996: Hybrid organic-inorganic thermoplastics: Styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers. *Macromolecules* **29**, 7302-7304.

- Hasegawa, I. and Motojima, S.**, 1992: Dimethylvinylsilylation of Si₈O₂₀(8-) silicate anion in methanol solutions of tetramethylammonium silicate. *J. Organomet. Chem.* **441**, 373-380.
- Hirsch, A.**, 2002: Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1853-1859.
- Hong, S. and Myung, S.**, 2007: Nanotube electronics - A flexible approach to mobility. *Nature Nanotechnol.* **2**, 207-208.
- Jensen, K., Mickelson, W., Kis, A. and Zettl, A.**, 2007: Buckling and kinking force measurements on individual multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **76**.
- Joshi, M. and Butola, B. S.**, 2004: Polymeric nanocomposites - Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as hybrid nanofiller. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **C44**, 389-410.
- Komarneni, S.**, 1992: Nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **2**, 1219-1230.
- Kuo, S. W. and Chang, F. C.**, 2011: POSS related polymer nanocomposites. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 1649-1696.
- Lee, D. C. and Jang, L. W.**, 1996: Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 1117-1122.
- 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.
- Lichtenhan, J. D.**, 1995: Polyhedral oligomeric silsesquioxanes - building-blocks for silsesquioxane-based polymers and hybrid materials. *Comments Inorg. Chem.* **17**, 115-130.
- Lichtenhan, J. D., Vu, N. Q., Carter, J. A., Gilman, J. W. and Feher, F. J.**, 1993: Silsesquioxane siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxanes. *Macromolecules* **26**, 2141-2142.
- Mather, P. T., Jeon, H. G., Romo-Uribe, A., Haddad, T. S. and Lichtenhan, J. D.**, 1999: Mechanical relaxation and microstructure of poly(norbornyl-POSS) copolymers. *Macromolecules* **32**, 1194-1203.
- Mintmire, J. W. and White, C. T.**, 1995: Electronic and structural-properties of carbon nanotubes. *Carbon* **33**, 893-902.
- Moniruzzaman, M. and Winey, K. I.**, 2006: Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules* **39**, 5194-5205.
- Monroe, B. M. and Weed, G. C.**, 1993: Photoinitiators for free-radical-initiated photoimaging systems. *Chem. Rev.* **93**, 435-448.
- Nese, A., Sen, S., Tasdelen, M. A., Nugay, N. and Yagci, Y.**, 2006: Clay-PMMA nanocomposites by photoinitiated radical polymerization using intercalated phenacyl pyridinium salt initiators. *Macromol. Chem. Phys.* **207**, 820-826.
- Okada, A. and Usuki, A.**, 2006: Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromol. Mater. Eng.* **291**, 1449-1476.
- Peng, B., Locascio, M., Zapol, P., Li, S. Y., Mielke, S. L., Schatz, G. C. and Espinosa, H. D.**, 2008: Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nature Nanotechnol.* **3**, 626-631.
- Phillips, S. H., Haddad, T. S. and Tomczak, S. J.**, 2004: Developments in nanoscience: polyhedral silsesquioxane (POSS)-polymers oligomeric. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **8**, 21-29.

- Pielichowski, K., Njuguna, J., Janowski, B. and Pielichowski, J.,** 2006: Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers. *Adv. Polym. Sci.* **201**, 225-296.
- Pittman, C. U., Li, G. Z. and Ni, H. L.,** 2003: Hybrid inorganic/organic crosslinked resins containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Macromol. Symp.* **196**, 301-325.
- Ray, S. S. and Okamoto, M.,** 2003: Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* **28**, 1539-1641.
- Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P. and Popall, M.,** 2005: Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* **15**, 3559-3592.
- Sanchez, C., Soler-Illia, G., Ribot, F., Lalot, T., Mayer, C. R. and Cabuil, V.,** 2001: Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. *Chem. Mater.* **13**, 3061-3083.
- Scott, D. W.,** 1946: Thermal rearrangement of branched-chain methylpolysiloxanes. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 356-358.
- Sellinger, A. and Laine, R. M.,** 1996: Silsesquioxanes as synthetic platforms. Thermally curable and photocurable inorganic/organic hybrids. *Macromolecules* **29**, 2327-2330.
- Tasdelen, M. A., Kreutzer, J. and Yagci, Y.,** 2010: In situ Synthesis of Polymer/Clay Nanocomposites by Living and Controlled/Living Polymerization. *Macromol. Chem. Phys* **211**, 279-285.
- Tasdelen, M. A., Van Camp, W., Goethals, E., Dubois, P., Du Prez, F. and Yagci, Y.,** 2008: Polytetrahydrofuran/clay nanocomposites by in situ polymerization and "click" chemistry processes. *Macromolecules* **41**, 6035-6040.
- 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. *Compos. Sci. Technol.* **61**, 1899-1912.
- Tjong, S. C.,** 2006: Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Mater. Sci. Eng., R* **53**, 73-197.
- Tolle, T. B. and Anderson, D. P.,** 2002: Morphology development in layered silicate thermoset nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **62**, 1033-1041.
- 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. *Chem. Mater.* **5**, 1694-1696.
- Voronkov, M. G. and Lavrentyev, V. I.,** 1982: Polyhedral oligosilsesquioxanes and their homo derivatives. *Top. Curr. Chem.* **102**, 199-236.
- Wang, D. Y., Zhu, J., Yao, Q. and Wilkie, C. A.,** 2002: A comparison of various methods for the preparation of polystyrene and poly(methyl methacrylate) clay nanocomposites. *Chem. Mater.* **14**, 3837-3843.
- Yagci, Y., Jockusch, S. and Turro, N. J.,** 2010: Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **43**, 6245-6260.
- Yu, L., Dean, K. and Li, L.,** 2006: Polymer blends and composites from renewable resources. *Prog. Polym. Sci.* **31**, 576-602.
- Zhao, J. Q., Fu, Y. and Liu, S. M.,** 2008: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Modified Thermoplastic and Thermosetting Nanocomposites: A Review. *Polym. Polym. Compos.* **16**, 483-500.
- Zou, H., Wu, S. S. and Shen, J.,** 2008: Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications. *Chem. Rev.* **108**, 3893-3957.

ÖZGEÇM



Ad Soyad: Recep Görkem ENÇEV K

Do um Yeri ve Tarihi: Yalova 13.03.1986

Adres: Ba larba 1 Mah. Yıldırım & nci Villaları, L1. Blok, Yalova

E-Posta: gorkemsencevik@hotmail.com, gorkem@yildirimbilisim.org

Lisans: Marmara Üniversitesi, Kimya Bölümü

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

- | | | |
|-------------|------------------------|---------------------|
| (2008-2010) | SC Denizcilik Ltd. ti. | Operasyon Sorumlusu |
| (2010-2011) | 7K Lab.Cih.Ltd. ti. | Satı Mühendisi |
| (2011- ...) | Yıldırım Bili im | Genel Müdür |

