

**ANHİDRİT İÇEREN POLİMER/HALLOYSİT
NANOTÜPLERİN (P/HNT) TASARIMI, SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**DESIGN, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF ANHYDRIDE CONTAINING POLYMER/HALLOYSITE
NANOTUBES (P/HNT)**

KÜBRA AYDIN

PROF. DR. HATİCE KAPLAN CAN
Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin
Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü
YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2018

KÜBRA AYDIN' ın hazırladığı “Anhidrit İçeren Polimer/Halloysit Nanotüplerin (P/HNT) Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI'** nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Müşerref ÖNAL
Başkan



Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN
Danışman



Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN
Üye



Prof. Dr. Handan YAVUZ ALAGÖZ
Üye



Doç. Dr. Lokman UZUN
Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

YAYINLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/raporumun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

- ☐ Tezimin/Raporumun tamamı dünya çapında erişime açılabilir ve bir kısmı veya tamamının fotokopisi alınabilir.

(Bu seçenekle teziniz arama motorlarında indekslenebilecek, daha sonra tezinizin erişim statüsünün değiştirilmesini talep etmeniz ve kütüphane bu talebinizi yerine getirirse bile, tezinin arama motorlarının önbelleklerinde kalmaya devam edebilecektir.)

- ☒ Tezimin/Raporumun 2021 tarihine kadar erişime açılmasını ve fotokopi alınmasını (İç Kapak, Özet, İçindekiler ve Kaynakça hariç) istemiyorum.

(Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir, kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı ve ya tamamının fotokopisi alınabilir)

- ☐ Tezimin/Raporumun tarihine kadar erişime açılmasını istemiyorum, ancak kaynak gösterilmek şartıyla bir kısmı veya tamamının fotokopisinin alınmasını onaylıyorum.

- ☐ Serbest Seçenek/Yazarın Seçimi

30 / 04 / 2018

Kübra
(İmza)

Öğrencinin Adı Soyadı

Kübra AYDIN



Anneme,

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

30.04.2018



KÜBRA AYDIN

ÖZET

ANHİDRİT İÇEREN POLİMER/HALLOYSİT NANOTÜPLERİN (P/HNT) TASARIMI, SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Kübra AYDIN

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Nisan 2018, 88 sayfa

Nanoteknoloji alanında, polimer nanokompozitlerin tasarımı, sentezlenmesi ve uygulamaları büyük önem taşımaktadır. Polimer nanokompozitler; polimer matrisi içinde, nanometrik boyutta organik ve/veya inorganik dolgu malzemelerinin dağılması ile oluşan, yüksek yüzey aktivitesi, geniş yüzey alanı, üstün termal ve mekanik dayanımı olan eşsiz özelliklere sahip malzemelerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda; özellikle ilaç taşınımı konusunda, kemik implantında ve vücut içinde dolgu malzemesi olarak kullanılabilecek biyouyumlu ve çevre dostu malzemelerin tercih edildiği görülmektedir. Polimer nanokompozit malzeme hazırlanırken klasik nano katkı malzemelerin yerine en az bir nano boyutta inorganik katkı malzemeler kullanılmaktadır. Polimer-kil nanokompozitlerin tüm bu ihtiyaçları karşılayabilecek ve eksiklikleri giderebilecek ideal malzemeler olduğu düşünülmektedir. Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanması için kullanılan killerden biri halloysit nanotüptür (HNT). Halloysit, kaolin grubuna ait, nanotüp

şeklinde doğada bulunan kimyasal yapısı $Al_2[Si_2O_5(OH)_4].2H_2O$ şeklinde olan, dış yüzeyinde silika iç yüzeyinde alümina tabakası bulunan iki katmanlı tabakalardan oluşan kristalin bir kil mineralidir. Yeşil malzeme olarak geçen ve üzerine çalışmalar yürütülen halloysit nanotüpün ve halloysit nanotüp katkılı kompozit malzemelerin yeşil kimya alanına önemli kazanımları olacağı düşünülmektedir.

Bu tez kapsamında; diş veya kemik dolgu malzemesi olarak kullanılabilecek biyouyumlu ve çevre dostu özelliklere sahip, potansiyel malzeme olarak poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat)/halloysit nanotüplerinin (P/HNT) tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmaktadır. Bu hedef doğrultusunda fonksiyonel polimerik yapıların sentezinde monomer sistemlerinin elektron alıcı (A)-verici (D) özelliklerinin rol oynadığı yük transfer kompleksleri (CTC's) oluşumu üzerinden gerçekleşen kompleks radikal kopolimerizasyonu yöntemi ile poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat) kopolimeri (1:1) sentezlenmiştir ve karakterizasyonu yapılmıştır. Polimerik nanotüp; poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat)/halloysit nanotüpleri (P/HNT) ise yük transferi (CTC) üzerinden gerçekleşen *in situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Kopolimer ve hazırlanan polimer/kil nanotüp malzemelerin yapısal özelliklerinin aydınlatılmasında; spektroskopik yöntemler, sırasıyla Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ve X-Işını Kırınım Yöntemi (ATR-FTIR, NMR (1H ve ^{13}C) ve XRD), termal yöntemler; Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termogravimetrik Analiz (DSC ve TGA), Dinamik Mekanik Analiz (DMA), adsorpsiyon yöntemi olan Brunauer, Emmett ve Teller (BET) ve görüntüleme yöntemi, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve malzemenin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi edinmek için yüzey analiz tekniği olan X-Ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) tekniği kullanılmış ve sentezlenen dolgu malzemesinin diş eti hücrelerine uyumluluğunu belirlemek ve hücre canlılığını kontrol etmek için hücre deneyi çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polimer Nanokompozitler, Polimer/Halloysit Nanotüp (P/HNT), Yük Transfer Kompleksleri (CTC), Poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat).

ABSTRACT

DESIGN, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ANHYDRIDE CONTAINING POLYMER/HALLOYSITE NANOTUBES (P/HNT)

Kübra AYDIN

Master Degree, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

April 2018, 88 pages

Design, synthesis and application of polymer nanocomposite are important in the nanotechnology. Polymer nanocomposites made with organic and/or inorganic fillers which have nanosize in the polymer matrix and they are materials with unique properties which high surface activity, large surface area, superior thermal and mechanical strength. In recent years, especially; drug delivery, bone implant or as fill material in the body can be used preferable biocompatible and environmentally friendly materials. Therefore, biocompatible polymeric nanocomposite material is used instead of conventional nano additive material. Polymer-clay nanocomposites that can satisfy all these demands are considered to be ideal materials. Halloysite nanotubes (HNT) are one of the used clay for the preparation of polymer-clay nanocomposites. Halloysite, in kaolin group, have an ideal formula $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4].2\text{H}_2\text{O}$, that is commonly tubular form and composed of two-layered sheet with inner sheet alumina layer and outer sheet silica layer. HNT is green material and it is thought that halloysite nanotube and composite materials containing halloysite nanotube will gain even more importance in the field of green chemistry.

This objective of this study is to design, synthesize and characterize biocompatible poly(maleic anhydride-*alt*-vinyl acetate)/halloysite nanotubes (P/HNT) for dental fillings or bone cement using as potential functional polymeric materials. For this purpose, electron acceptor (A) and electron donor (D) monomers are used for synthesized for charge transfer complex radical copolymerization. Poly(maleic anhydride-*alt*-vinyl acetate) copolymer (1:1) was synthesized and characterized. Polymeric nanotube; poly(maleic anhydride-*alt*-vinyl acetate)/ halloysite nanotubes (P/HNT) were synthesized by *in situ* solution complex radical copolymerization via charge transfer (CTC). Synthesized copolymer, halloysite and polymer/clay nanotubes can be characterized and structural enlightened by spectroscopic methods (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy and X-Ray Diffraction (ATR-FTIR, NMR (^1H , ^{13}C) and XRD), thermal methods (Differential Scanning Calorimeter (DSC) and Thermo Gravimetric Analysis (TGA), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Brunauer, Emmett and Teller (BET) and Transmission Electron Microscope (TEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), a surface analysis technique, will be used to obtain chemical information about the surfaces of materials. Cell experiment studies were conducted to check the compatibility of the filling material with the gum cells and for cell viability.

Keywords: Polymer Nanocomposites, Polymer/Halloysite nanotubes (P/HNT), Charge-Transfer Complex (CTC), Poly(maleic anhydride-*alt*-vinyl acetate).

TEŞEKKÜR

Tez döneminde ve aldığım kararlarda her zaman yanımda olan, bilgilerinin bana ışık tuttuğu çok değerli hocam Prof. Dr. Hatice Kaplan Can'a gösterdiği anlayış ve verdiği emekler için,

Laboratuvar imkânları ve bilimsel tecrübeleri ile çalışmalarına destek veren Prof. Dr. Ali Güner'e,

Analiz çalışmalarımda desteğini esirgemeyen Dr. Öğretim Üyesi Serap Kavlak'a, Uzman Beray Temelli'ye, Mesut Eren'e ve Dr. Devrim Pekdemir'e,

Hücre çalışmalarımı yürüten Dr. Handan Sevim'e,

Laboratuvar arkadaşlarım, Dr. Shahed ParviziKhosroshahi, Gizem Üner'e ve Bengi Uysaler'e,

Her zaman bana inanan, yanımda olan desteğini esirgemeyen canım ailem başta olmak üzere dostlarıma,

Teşekkür ederim.

Kübra Aydın
Ankara, 2018

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER	ix
ŞEKİLLER	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimerlerin Tanım ve Sınıflandırması	3
2.2. Polimerleşme Tepkimeleri	4
2.2.1. Basamaklı (Kondensasyon) Polimerleşme	4
2.2.2. Zincir Polimerleşmesi	5
2.2.2.1. Serbest Radikal Zincir Polimerleşmesi	5
2.3. Zincir Yapılarına Göre Polimerlerin İncelenmesi	6
2.3.1. Ardışık Kopolimerler	6
2.3.1.1. Ardışık Kopolimerizasyon Oluşum Modelleri	7
2.4. Maleik Anhidrit ve Maleik Anhidrit İçeren Kopolimer Sistemleri	11
2.4.1. Maleik Anhidrit-Stiren Kopolimeri	14
2.4.2. Maleik Anhidrit-Akrilik Asit Kopolimeri	15
2.4.3. Maleik Anhidrit- Trans Stilben Kopolimeri	16
2.4.4. Maleik Anhidrit- Vinil Asetat Kopolimeri	17
2.5. Killer	18
2.5.1. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı	20
2.5.2. Halloysit	23
2.6. Kompozit Malzemeler	25
2.6.1. Nanokompozit Malzemeler	25
2.7. Polimer-Kil Nanokompozitler	27
2.7.1. Polimer–Kil Nanokompozitleri Sentezleme Yöntemleri	29

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar	36
3.2. Sentez Yöntemleri	36
3.2.1. Poli(MA- <i>ard</i> -VA)'ın Sentezlenmesi	36
3.2.2. Polimer/ Kil Nanotüplerin (P/HNT) Sentezi	37
3.3. Analiz Yöntemleri	39
3.3.1. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi Ölçümleri.....	39
3.3.2. Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Ölçümleri	42
3.3.3. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri	42
3.3.4. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS).....	42
3.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri	43
3.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Çalışmaları	43
3.3.7. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Ölçümleri	43
3.3.8. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) Analiz Yöntemi	44
3.3.9. Geçirimli Elektron Mikroskopu (TEM) Ölçümleri	44
3.3.10. Hücre Deneyleri.....	44
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Kopolimer ve Kopolimer/Halloysit (P/HNT) Nanotüplerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	45
4.1.1. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Analizleri	47
4.1.2. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri.....	51
4.1.3. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) Analizleri	55
4.1.4. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin (P/HNT) Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri	58
4.1.5. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri	62

4.1.6. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Dinamik Mekanik Analiz (DMA) �l��mleri.....	63
4.1.7. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Brunauer, Emmett ve Teller (BET) Analizleri	68
4.1.8. Polimer/Halloysit Nanotüplerin Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri.....	69
4.1.9. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Biyolojik Aktivitelerinin Belirlenmesi.....	70
5. SONUÇLAR	75
6. KAYNAKLAR.....	78
7. �ZGE�M��	87

ÇİZELGELER

Sayfa

Tablo 2.1. Yük Transfer Kompleks Oluşumunda Kullanılan Donör ve Akseptör Monomerleri	10
Tablo 3.1. Hazırlanan Polimer/Kil Nanotüplerin Kodları ve Karıştırma Miktarları	39
Tablo 4.1. HNT ve Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimerine ve P/HNT Ait FTIR Bantları [79, 84, 88]	50
Tablo 4.2. Kopolimer ve Kopolimer/Halloysit Nanotüplerinin XRD Sonuçları	54
Tablo 4.3. XPS Sonuçları % Atom İçerikleri; a) HNT, b) Poli(MA- <i>ard</i> -VA), c) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA) d) H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), f) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	57
Tablo 4.4. HNT ve Kopolimer/Halloysit Nanotüplerinin Termoanalitik Sonuçları	60
Tablo 4.5. Kopolimer ve Kopolimer/Halloysit Nanotüplerine Ait Tg Değerleri	63
Tablo 4.6. Kopolimer ve Kopolimer/Halloysit Nanotüplerine Ait Tg Değerleri	66
Tablo 4.7. HNT, Poli(MA- <i>ard</i> -VA) kopolimeri, H3-P(MA- <i>ard</i> -VA) örneklerinin BET yüzey alanları (m ² /g).....	68

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1. Kopolimer Çeşitleri [11].....	6
Şekil 2.2. Terminal Model	7
Şekil 2.3. Penultimate Model	8
Şekil 2.4. Kompleks Model	9
Şekil 2.5. Maleik Anhidrit (MA) (Elektron Akseptör) (A) ve Elektron Donör Monomerlerinin Yük Transfer Kompleksi (CTC) Oluşturma Mekanizması	11
Şekil 2.6. Poli(Maleik Anhidrit- <i>ard</i> -Vinil Asetat) Kopolimerin Sudaki Hidrolizi	12
Şekil 2.7. Poli(Stiren- <i>ard</i> -Maleik Anhidrit) Kopolimeri	14
Şekil 2.8. Poli(MA- <i>ko</i> -VA- <i>ko</i> -AA) Terpolimeri	16
Şekil 2.9. Poli(MA- <i>ard</i> -AA) kopolimeri	16
Şekil 2.10. Poli(MA- <i>ard</i> -trans Stb) Kopolimeri	16
Şekil 2.11. Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -vinil asetat) Kopolimeri	17
Şekil 2.12. Killerin Sınıflandırılması [45]	19
Şekil 2.13. Silisyum Tetrahedralinin ve Alüminyum Oktahedralinin Kristal Yapısı [43]	21
Şekil 2.14. İki Tabakalı (1:1) Kil Mineralinin Kristal Yapısı [63]	21
Şekil 2.15. Üç tabakalı (2:1) Kil Mineralinin Kristal Yapısı [48]	22
Şekil 2.16. a) Halloysit Nanotüpün TEM Görüntüsü b) 7 Å ve 10 Å'da Halloysit İçin Önerilen Model c) Halloysit ve Kristal Yapısı [51]	24
Şekil 2.17. Nanometre Boyutlarına Örnekler [56]	26

Şekil 2.18. Polimer-Kil Nanokompozit Türleri [63]	29
Şekil 2.19. Polimer-Kil Nanokompozit Sentezleme Yöntemlerinin Şematik Gösterimi a) Yerinde (<i>in situ</i>) Polimerizasyon Yöntemi b) Eriyik Ortamda Polimerizasyon Yöntemi c) Çözelti Ortamında Polimerizasyon Yöntemi [68]	31
Şekil 3.1. Poli(maleik anhidrit- <i>ard</i> -vinil asetat) Kopolimerinin (1:1) Sentezinin Şematik Gösterimi	37
Şekil 3.2. Poli(Maleik Anhidrit- <i>ard</i> -Vinil Asetat)/Halloysit Nanotüplerinin (P/HNT) Sentezi	38
Şekil 3.3. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimerinin Hidrojen (H) Atomlarının İşaretlenmiş Şekli	40
Şekil 3.4. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimerinin ¹ H Spektrumu	40
Şekil 3.5. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimerinin Karbon (C) Atomlarının İşaretlenmiş Şekli	41
Şekil 3.6. Poli(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimerinin ¹³ C Spektrumu	41
Şekil 4.1. Kopolimer/Halloysit (P/HNT) Nanotüplerinin Sentez Mekanizması	46
Şekil 4.2. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin FTIR Spektrumları; a) HNT, b) Poli(MA- <i>ard</i> -VA), c) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA) d) H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), f) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	47
Şekil 4.3. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin 1900-670 cm ⁻¹ Dalga Aralığındaki FTIR Spektrumları; a) HNT, b) Poli(MA- <i>ard</i> -VA), c) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA) d) H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), f) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	49
Şekil 4.4. X-Işınlarının Kristal Düzlemde Yansıması [93]	51

Şekil 4.5. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin XRD Desenleri; a) HNT, b) Poli(MA- <i>ard</i> -VA), c) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA) d) H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), f) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA).....	53
Şekil 4.6. H20-P(MA- <i>ard</i> -VA) Kopolimerine Ait XRD Deseni.....	54
Şekil 4.7. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin XPS Spektrumları; a) HNT, b) Poli(MA- <i>ard</i> -VA), c) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA) d) H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), f) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	55
Şekil 4.8. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin 0-200 eV Arasındaki Bağlanma Enerjisi a) HNT, b) Poli(MA- <i>ard</i> -VA), c) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA) d) H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), f) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	56
Şekil 4.9. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanokompozitlerin TGA Termogramları; a) HNT, b) Poli(MA- <i>ard</i> -VA) c) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA), d)H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA),f) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA).....	59
Şekil 4.10. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanokompozitlerin 150-305°C Arasındaki TGA Termogramları; a) HNT, b) Poli(MA- <i>ard</i> -VA), c) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA), d)H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), f) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	61
Şekil 4.11. Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanokompozitlerin DSC Termogramları; a) Poli(MA- <i>ard</i> -VA) b) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA), c) H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), d) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA).....	62
Şekil 4.12. HNT, Kopolimer ve Kopolimer-HNT Nanotüplerinin Depolama Modülüs-Sıcaklık Eğrileri; a) HNT, b) Poli(MA- <i>ard</i> -VA), c) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA) d) H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), f) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	64
Şekil 4.13. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin Tan δ Sıcaklık Eğrileri; a) HNT, b) Poli(MA- <i>ard</i> -VA), c) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA) d) H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), f) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA).....	65

Şekil 4.14. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanokompozitlerin Kayıp Modülü (LM)-Sıcaklık Eğrileri; a) HNT, b) Poli(MA- <i>ard</i> -VA), c) H1-P(MA- <i>ard</i> -VA) d) H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), e) H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), f) H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	67
Şekil 4.15. H20-P(MA- <i>ard</i> -VA) Örneğinin TEM Görüntüleri.....	69
Şekil 4.16. Diş Eti Hücrelerinin Beş Farklı Konsantrasyonda 1, 2, 3, 4 ve 5 Örnekleri ile Sırasıyla; Poli (MA- <i>ard</i> -VA), H1-P(MA- <i>ard</i> -VA), H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), H20-P(MA- <i>ard</i> -VA) Etkileşimlerine Bağlı Olarak Hücre Canlılıklarının İncelenmesi a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat.....	72
Şekil 4.17. Diş Eti Hücrelerinin 500 µg/mL Konsantrasyonunda 1, 2, 3, 4 ve 5. Örnekleri ile Sırasıyla;Poli(MA- <i>ard</i> -VA), H1-P(MA- <i>ard</i> -VA), H3-P(MA- <i>ard</i> -VA), H5-P(MA- <i>ard</i> -VA), H20-P(MA- <i>ard</i> -VA) ile Etkileşimi Sonucu 24, 48 ve 72 Saat Sonundaki Floresans Mikroskop Görüntüleri.....	73

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å	Ångström
Nm	Nanometre
cm	Santimetre
mL	Mililitre
µg	Mikrogram
µm	Mikrometre
eV	Elektrovolt

Kısaltmalar

ATR-FTIR	Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
BET	Brunauer, Emmett ve Teller Görüntüleme Yöntemi
CTC	Yük Transfer Kompleksi
PCN	Polimer Kil Nanokompozit
SRP	Serbest Radikal Polimerizasyonu
XPS	X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
MA	Maleik Anhidrit
VA	Vinil Asetat
BPO	Benzoil Peroksit
HNT	Halloysit Nanotüp
P(MA- <i>ard</i> -VA)	Poli(Maleik Anhidrit- <i>ard</i> -Vinil Asetat) Kopolimeri
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı

1. GİRİŞ

Kompozit malzemeler, nanokompozit ve polimer nanokompozit şeklinde sınıflandırılabilir. Nanokompozitler 1-100 nm arasında ölçeklenebildiği ve moleküller arası yeniden düzenlemeye imkân verdiği için oldukça avantajlı malzemelerdir. Nanokompozit malzeme elde edebilmek için metal, seramik ve polimer gibi farklı matrisler kullanılmasına rağmen en önemli matrisler polimerlerdir. Polimerin birlikte kullanıldığı malzemeye kattığı iyileştirici özellikler onlara üstünlük sağlamaktadır.

Polimer-kil nanokompozitleri optik, termal, mekanik özelliklerinden dolayı saf polimerler ile ve diğer mikrokompozit malzemeler ile karşılaştırıldığında üstünlük göstermektedir. Kil minerallerinin çeşitliliği ve doğada çok bulunması, polimer-kil nanokompozitlerinin yeni bir nanomateryal malzeme olarak kullanılmasına neden olmaktadır [1]. Nano boyuttaki kil parçacıkları, polimer matrisi içinde dağıldığında mekanik ve termal özelliklerde önemli derecede iyileşme gözlenmektedir, endüstriyel ve teknolojik alanlarda kullanımı artmaktadır. Polimer-kil nanokompoziti ilk olarak Toyota araştırma laboratuvarlarında naylon6-kil kullanılarak oluşturulmuştur [2].

Polimer-kil nanokompozitleri elde etmek için kullanılan çeşitli kil türleri vardır. Bu türler arasında en yaygın olarak kullanılanlardan biri ise halloysit nanotüp (HNT) 'tür. Halloysit nanotüp (HNT) kaolin grubuna ait bir kil mineralidir. Diğer kompozit malzemeler ile karşılaştırıldığında üstün özelliklere sahip oldukları görülmektedir. HNT küçük yüzeye sahip olduğu ve hidroksil grubu sayısı az olduğu için polimerler ile birlikte iyi bir dağılım özelliği göstermektedir. Halloysitin doğada genellikle nanotüp şeklinde bulunması, iyon değiştirme kapasitesinin yüksek olması, üstün fiziksel, mekanik ve termal özelliklerinin bulunması bu kil mineralinin önemini arttırmaktadır. Tübüler yapısından dolayı yükleme yapılabilir olması da ilaç taşınımı açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır [3]. Halloysit nanotüp ile oluşturulan nanokompozit malzemeleri diğer kompozit malzemelerden üstün kılan en önemli özelliği ise biyouyumlu ve çevre dostu bir malzeme olmasıdır. Halloysit nanotüpler hafif dolgu malzemeleridir. Bu özelliği biyolojik olarak tercih edilmesini kanıtlar niteliktedir.

İnorganik katkı olarak kullanılan halloysit, polimerin özelliklerini iyileştirme açısından önem taşımaktadır. Diş dolgu veya kemik dolgu malzemesi olarak kullanılabilecek anhidrit içeren halloysit nanotüpler yeni bir malzeme olarak düşünülmektedir. Doğal ve sentetik polimerlerle çalışılarak polimer-halloysit nanokompozitleri hazırlanmaktadır. Fakat maleik anhidrit içeren nanokompozit malzemeler hakkındaki çalışmalar oldukça sınırlıdır.

Bu tez kapsamında poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat) kopolimeri, yük transfer kompleks (CTC) radikal kopolimerizasyonu yöntemi çözelti polimerizasyonu tekniği ile sentezlenmiştir. Daha sonra poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat)/halloysit nanotüplerin sentezi aynı deney koşullarında *in situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Farklı k/k oranında sentezlenen polimer-halloysit nanokompozitlerin ve kopolimerin yapısal karakterizasyonu, dinamik-mekanik, termal özellikleri, yüzey özellikleri ve morfolojisi aydınlatılmıştır.

Poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat) kopolimeri halloysit ile birlikte kullanılarak hazırlanan nanokompozit malzemenin daha önce bu konu kapsamında literatürde çalışılmamış olması açısından önem taşımaktadır. Sentezlenen bu malzemenin, biyolojik sistemlerde potansiyel dolgu malzemesi olarak kullanılması planlanmaktadır ve bu kapsamda diş eti hücrelerinde farklı konsantrasyonlarında çalışmalar yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

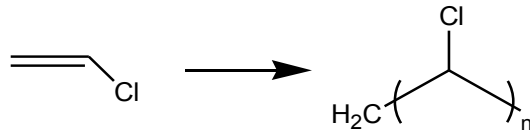
2.1. Polimerlerin Tanım ve Sınıflandırması

Monomer adı verilen çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlar ile birleşmesi sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelere polimer denir. Polimer Yunancada çok anlamına gelen 'polus' ve birim anlamına gelen 'meros' kelimelerinden türetilmiştir.

Bitki ve hayvanlar başta olmak üzere doğada bulunan birçok temel moleküler yapı sentetik bir polimer ile benzerlik göstermektedir. Doğal polimerler için kauçuk, selüloz, ipek, protein, DNA örnek olarak verilebilecek temel malzemelerdir. Bununla birlikte farklı alanlarda kullanılmak üzere belli bir amaca hizmet eden, özel olarak formülize edilen polimerler sentetik polimer olarak adlandırılmaktadır [4].

Polimerlerin omurgası olarak adlandırılan uzun zincirler, birbirlerini bir arada tutan karbon atomlarından yapılmaktadır. Karbonun doğası nedeniyle omurgadaki her karbon atomuna bir veya daha fazla sayıda atom bağlanabilir. Sadece karbon ve hidrojen atomları içeren polimerler olduğu gibi tekrarlanan omurga birimlerinde azot, oksijen kükürt gibi atomları da içeren polimerler bulunmaktadır. Polimerler; tekrarlanan birimlerin yan yana yazılması ile oluşmaktadır

Vinil klorürden poli(vinil klorür) oluşum reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir:



Poli(vinil klorür) molekülü için tekrarlanan birim (mer) —CH₂—CHCl şeklindedir. Polimerler; kolay işlenebilir, kimyasallara karşı dayanıklı, mukavemeti yüksek ve üstün termal özelliklere sahip malzemeler olduğu için akademik ve endüstri alanında geniş bir kullanım alanına sahiptir. Gelişen teknoloji ile birlikte polimerlerin kullanım alanları günden güne artış göstermektedir [5, 6]. Yüksek performans gösteren polimer malzemeler havacılık, uzay araçları, tıbbi cihazlar

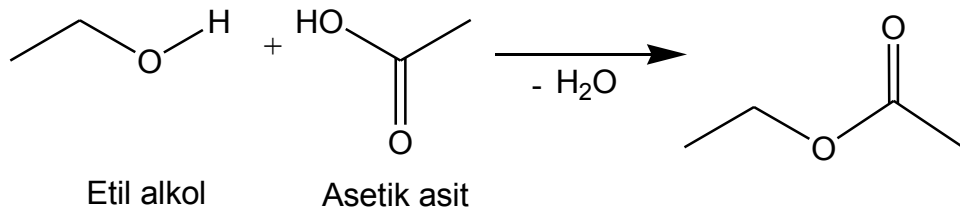
başta olmak üzere günlük malzemelere kadar birçok farklı alanda kullanılmaktadır [7]. Son yıllarda ise eğilim yenilenebilir kaynaklardan çevreye duyarlı polimerlerin geliştirilmesi yönündedir. Polimerler amacına uygun olarak farklı şekillerde aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- a) Doğada bulunuşlarına göre (doğal, sentetik, yarı sentetik)
- b) Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- c) Sentez yöntemine göre (basamaklı, katılma)
- d) Kimyasal bileşimlerine göre (organik, inorganik)
- e) Zincir türüne göre (doğrusal, dallanmış, çapraz bağlı)
- f) Fiziksel yapısına göre (amorf, kristal, yarı kristal)
- g) Isı ve çözücüye göre sınıflandırılması (termoplastikler, termosetler)

2.2. Polimerleşme Tepkimeleri

2.2.1. Basamaklı (Kondensasyon) Polimerleşme

Tepkimeye giren monomer veya monomerlerin en az iki fonksiyonel grup bulundurması ve kovalent bağlar ile birbirine bağlanması ile gerçekleşen polimerleşme mekanizmasıdır. Fonksiyonel gruplara —OH , —COOH , —NH_2 örnek olarak gösterilebilir [8]. Bu polimerizasyon reaksiyonu sırasında fonksiyonel gruba sahip iki molekül birleşirken aralarından küçük bir molekül ayrılmaktadır. Monofonksiyonel etil alkol ve asetik asit için kondensasyon tepkimesi aşağıda gösterildiği gibidir:



2.2.2. Zincir Polimerleşmesi

Bu polimerleşme türünde monomer molekülleri büyümekte olan polimer zincirlerine katılarak polimerizasyon tepkimesini gerçekleştirirler. Zincir polimerleşmesini basamaklı polimerizasyondan ayıran temel özelliklerinden biri monomerlerin zincire hızla katılması ve molekül ağırlığı artışının birden gerçekleşmesidir. Bir monomerin zincir polimerleşme tepkimesi için karbon atomları arasında bir veya birden fazla π bağı bulundurması gerekmektedir. Etilen molekülünün zincir polimerleşme reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibidir:



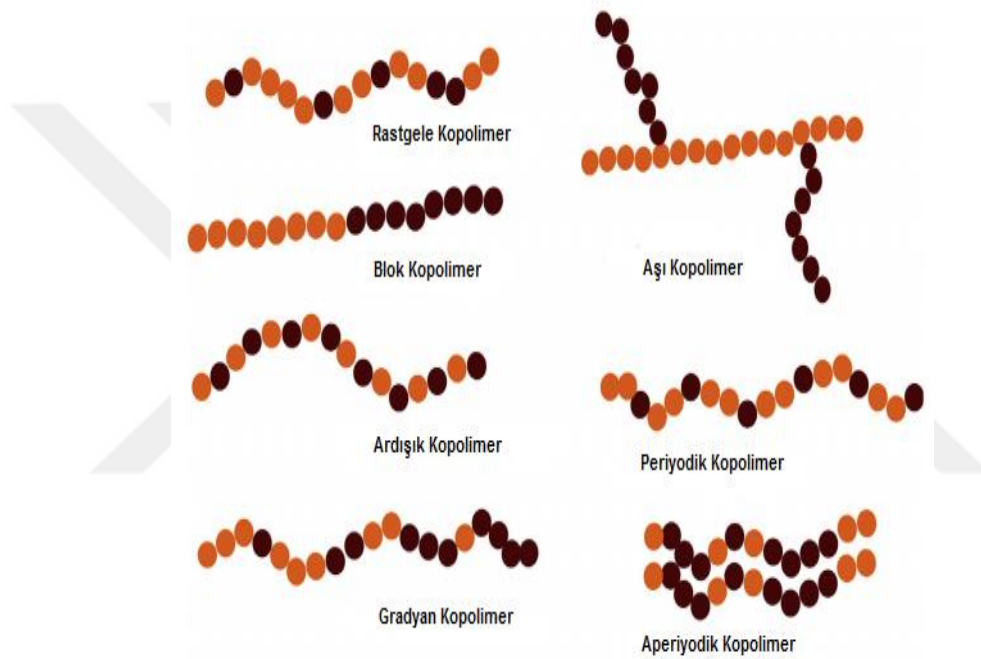
2.2.2.1. Serbest Radikal Zincir Polimerleşmesi

Polimerleşme reaksiyonları arasında, radikal polimerizasyon tepkimeleri en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu polimerleşme tepkimeleri temel olarak serbest radikal kopolimerizasyonu ve kontrollü/yaşayan radikal polimerizasyonu olmak üzere iki temel gruba ayrılabilir [9].

Bu iki polimerizasyon prosesi arasındaki temel fark; canlı radikal polimerizasyonu için büyüyen bir polimer zincirinin sonlanma basamağı göz ardı edilebilirken, serbest radikal zincir polimerleşmesinde bu basamak önem taşımaktadır. Serbest radikal polimerizasyonu (SRP) başlama, büyüme ve sonlanma basamağı olmak üzere üç adımda gerçekleşmektedir. SRP'de aktif merkezler serbest haldeki tek elektronlara sahip radikallerdir. Bu radikaller tepkime başladığı andan sonlanma meydana gelene kadar varlığını sürdürmektedir. Başlama basamağında başlatıcı molekülü fiziksel ve kimyasal yollar ile parçalanarak serbest radikalleri meydana getirir. Radikaller ise kendisine monomer katarak aktif merkezleri oluşturmaktadır. Büyüme basamağında aktif radikalik merkezler monomeri kendisine katarak zincirin büyümesine neden olurken, sonlanma basamağı ise aktif polimer zincirlerinin aktifliklerini yitirdikleri ve serbest radikaller ile birleşerek polimerizasyonun sonlandırıldığı adımdır [10].

2.3. Zincir Yapılarına Göre Polimerlerin İncelenmesi

Polimer zincirindeki tek cins monomerlerden oluşan polimerlere *homopolimer*, iki veya daha fazla tür monomerden sentezlenen polimerlere *kopolimer* denir. Komonomerlerin kompozisyonu değiştirilerek sonsuz çeşitlilikte kopolimer elde edilebilmektedir. Komonomerlerin farklı düzenlemelerine dayanarak farklı çeşitlilikte oluşturulan kopolimerler Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kopolimer Çeşitleri [11]

2.3.1. Ardışık Kopolimerler

Farklı çeşitlilikte oluşturulan kopolimerler arasından, ardışık kopolimerler özel bir sınıfı temsil etmektedir. Komonomerler zincir boyunca düzenli olarak değişen bir sırada kopolimerleşerek bu çeşit polimeri oluşturmaktadır. Farklı kimyasal ve fiziksel özellikleri, mekanizması, akademi ve endüstri alanında bu yolla oluşan polimerleri ilgi çekici kılmaktadır. Homopolimerleşme eğilimi düşük olan monomerlerin ardışık kopolimer oluşturduğu bilinmektedir [11].

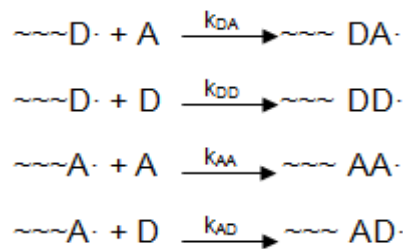
Ardışık kopolimerizasyon, başlangıç monomer çözeltisinde bulunan çok çeşitli komonomer mol fraksiyonlarından yola çıkılarak 1:1 monomer besleme oranında kopolimer oluşturması açısından karakteristik özellik taşımaktadır. Ardışık kopolimerizasyonun gerçekleşmesi için öneriler; 1) moleküler komplekslerin homopolimerizasyonu ile gerçekleşen elektron alıcı-verici moleküller arasında gerçekleşen yük transfer kompleksi 2) polariteleri farklı monomerlerin arasında elektrostatik etkileşim ve radikallerin aktivasyon enerjisini düşürmesi ile gerçekleşen kopolimerizasyon tepkimeleri 3) radikal ve monomerler arasında rezonans stabilizasyonunun olduğu durumlarda geçiş halinde oluşan ardışık kopolimerizasyon tepkimeleri şeklinde sınıflandırılabilir [12].

2.3.1.1. Ardışık Kopolimerizasyon Oluşum Modelleri

Ardışık kopolimerizasyon oluşum modelleri terminal model, penultimate model, yük transfer kompleksi (CTC) radikal kopolimerizasyonu olarak üç ana gruba ayrılmaktadır.

a) Terminal Model

Mayo Lewis ya da terminal model; genellikle r_1 ve r_2 olarak tanımlanan reaktivite oranları ile karakterize edilmektedir ve radikal oluşumundan sonra dört tepkimede büyüme devam etmektedir. $r_1 = k_{11}/k_{12}$ ve $r_2 = k_{22}/k_{21}$ olarak ifade edilmektedir. Terminal model için büyüme adımları Şekil 2.2' de gösterilmiştir.

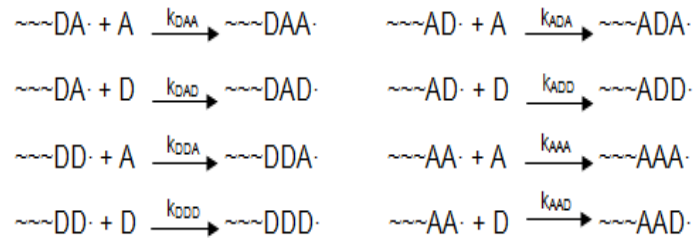


Şekil 2.2. Terminal Model

Yukarıda belirtilen r_1 ve r_2 oranı hangi çeşitte oluşacağı hakkında bilgi vermektedir. $r_1 r_2$ oranı sıfıra yaklaştıkça alternatif kopolimer elde edilebilmektedir.

b) Penultimate (Sondan Bir Önceki) Model

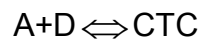
Bu modelde yalnızca büyüyen zincir radikalindeki terminal monomerler değil aynı zamanda sondan bir önceki monomer ünitesi iki komonomer için monomer ilavesinin hız sabitlerini belirlemektedir. Yani terminal radikallerin reaktivliği sondan bir önceki (penultimate) monomerlerden etkilenmektedir (Şekil 2.3).



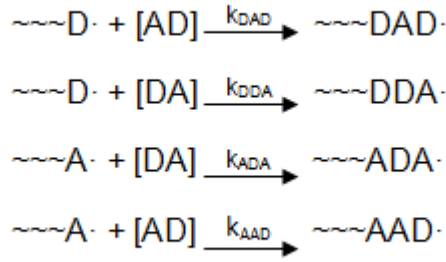
Şekil 2.3. Penultimate Model

c) Yük transfer Kompleks Üzerinden Gerçekleşen (CTC) Radikal Kopolimerizasyonu

Hazırlanan tez çalışmasında, kopolimer oluşumu yük transfer kompleksi üzerinden gerçekleştirilmiştir ve ardışık kopolimerler (1:1) sentezlenmiştir. Yük transfer kompleksleri elektron alıcı (A) ve elektron verici donör (D) ile kovalent olmayan bağlardaki geçiş ile sağlanır. Yük transfer kompleksi oluşum reaksiyonu ve denge sabiti eşitlik 1'de gösterilmiştir. Kompleks model oluşumu Şekil 2.4'de gösterilmektedir.



$$K = \frac{[\text{CTC}]}{[\text{A}][\text{D}]} \dots\dots\dots(1)$$



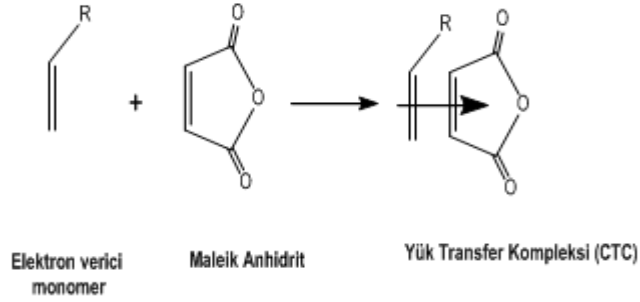
Şekil 2.4. Kompleks Model

Denge sabiti (K) değeri monomer konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gerçekleşen absorbans ile hesaplanmaktadır. Bu değer çözücü, sıcaklık gibi faktörlerden etkilenmektedir. Bir yük transfer kompleksi oluşturmak ve donör-monomer, akseptör-monomer etkileşiminin olabilmesi için donör monomerinden akseptör monomerine bir elektron transferi gerçekleşmektedir. Akseptör-donör sistemlerini içeren yük transfer oluşum kompleksleri fonksiyonel yapıda kopolimer oluşturduğu için önem taşımaktadır. A-D monomerleri yük transfer kompleks kopolimerizasyonunda özellikle polimer zincirinin ardışık olarak büyümesinde önem taşımaktadır. Monomerler üzerindeki süstitüe grupların kimyası farklı uygulamalarda kullanılmak üzere muazzam kopolimer kombinasyonlarının oluşmasına olanak sağlar [13]. Yük transfer kompleksleri ve denge sabitleri UV ve NMR spektrumu ile belirlenebilir. π elektronları içeren sistemler çift bağ içeren fonksiyonel gruplardır. Bunlar akseptör (A) grubunu oluşturmaktadır. Akseptör değişen donör yapılarına bağlı olarak X ile A-----X kompleks yapısını oluşturmaktadır. Burada X'in yerini alabilecek yapılar sırasıyla aşağıda belirtildiği gibi sıralanabilir; a) D monomerleri b) Elektron alıcı ve elektron verici fonksiyonel grupları veya bandları içeren organik bileşikler c) Polar organik çözücüler d) Lewis asit tipi inorganik veya organometalik bileşikler olarak tanımlanabilmektedir. Elektron alıcı (akseptör) moleküllerine maleik anhidrit, maleimid, metil maleat örnek gösterilirken elektron verici (donör) moleküllere stiren, siklopentan, furan örnek olarak gösterilebilir. En çok kullanılan donör akseptör monomerleri Tablo 2.1. 'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Yük Transfer Kompleks Oluşumunda Kullanılan Donör ve Akseptör Monomerleri

Donörler	Akseptörler
Stilben	Maleik Anhidrit
Stiren	Maleimid
Furan	Akrilonitril
Vinil asetat	Sülfür dioksit
Dimetilbütadien	Sitrakonik anhidrit
Fenilasetilen	Metil akrilat
Alkil vinil eter	Maleimid
İndol	Dietil fumarat
İzopren	Viniliden siyanür
Tiyofen	Divinil sülfon

Bir elektron alıcı ve bir elektron verici monomer arasındaki yük transfer kompleksi serbest bir monomerden daha fazla reaktiftir ve ardışık radikal kopolimerizasyonun gerçekleşmesi için uygun bir yöntemdir [14]. Mulliken teorisine göre; akseptördeki en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) ve donördeki en yüksek enerjili moleküler orbital (HOMO) arasında maksimum örtüşme olduğu durumda yük transfer stabilizasyonuna ulaşıldığı öngörülmektedir [15]. Komonomer yük transfer kompleksi radikal zincir ucuna eklenirse kopolimer zincirinde stereo düzenli bir indükleme gerçekleşebilir. Stereo düzenlilik derecesi büyüme basamağına katılan kompleks katılım miktarı ile ilişkilidir. Aromatik halkadaki nükleofilik ve elektrofilitik yer değiştirme reaksiyonları, izotop değişimi reaksiyonları, Diels-Alder reaksiyonları ve bazı serbest radikal reaksiyonları ile moleküler kompleks türleri oluşturulabilir. Tez kapsamında kullanılacak olan maleik anhidrit (MA), eşsiz bir elektron-alıcı monomerdir. Maleik anhidrit monomeri reaktif anhidrit halkası nedeniyle özellikle vinil asetat başta olmak üzere vinilik monomerler ile halka açılma tepkimesine uğramaktadır ve kopolimerleri oluşturmaktadır (Şekil 2.5) [16]. Sulu çözeltilerde, bu kopolimerin bir yapısal biriminde komşu iki karboksil grubu hidrolize olmaktadır [17].



Şekil 2.5. Maleik Anhidrit (MA) (Elektron Akseptör) (A) ve Elektron Donör (D) ve Monomerlerinin Yük Transfer Kompleksi (CTC) Oluşturma Mekanizması

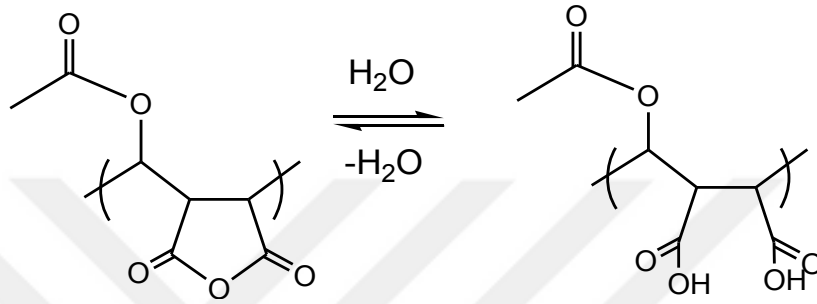
2.4. Maleik Anhidrit ve Maleik Anhidrit İçeren Kopolimer Sistemleri

Maleik anhidrit (MA), iki asit karbonil grubu ve α , β pozisyonunda bir çift bağ içeren farklı işlevlerde, endüstriyel alanlarda kullanılan $C_4H_2O_3$ genel formülüne sahip bir kimyasaldır. Maleik anhidritte hem elektron alıcısı olarak görev yapan çift bağlar hem de anhidrit gruplarının varlığı onlara eşsiz özellikler kazandırır. Maleik anhidrit monomerinin polimerizasyonu basamaklı ve zincir tepkimeleri üzerinden gerçekleşmektedir.

MA çok güçlü bir elektron alıcısı olup homopolimerleşme eğilimi oldukça düşüktür. MA halka açılma reaksiyonu yolu ile aktif ajanlara bağlanarak modifiye edilme özelliğinden dolayı fonksiyonel polimerlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Kopolimerleşme genellikle bir başlatıcı kullanılarak serbest radikal polimerizasyon reaksiyonu üzerinden yürümektedir [18]. MA genel olarak yük transfer kompleksi üzerinden kopolimer oluşturma eğilimindedir. MA farklı monomerler ile ardışık, rastgele veya blok kopolimer oluşturabilir.

Alternatif kopolimerler üretmek için en çok çalışılan komonomerlerden biri maleik anhidrittir. Elektron verici bir monomer ile bir araya geldiğinde ardışık kopolimer oluşturmaktadır. Maleik anhidrit kopolimerizasyonu polariteyi artırarak, zincir sertliğini etkileyerek, camsı geçiş sıcaklığı özelliklerini değiştirerek polimerin fizikokimyasal özelliklerinin değiştirilmesinde etkili bir rol oynamaktadır. MA yapıya

hidrofillik, adezyon kuvvet ve diğer polimerlerle uyum gibi özellikler kazandırmaktadır [19]. Sentezlenen polimer/kil nanotüp kompozit malzemed, polimer ve kil arasındaki bu etkileşim seçilen fonksiyonel monomerler üzerinden sağlanmaktadır. Bu durum ise, maleik anhidrit monomerinin ortamda bulunan su ile tersinir olarak hidrolizi ile mümkün olmaktadır (Şekil 2.6) [20].



Şekil 2.6. Poli(Maleik Anhidrit-ard-Vinil Asetat) Kopolimerin Sudaki Hidrolizi

Maleik anhidritin biyolojik olarak diğer bir kullanım alanı ise, viral veya tümoral olarak ilerleyen hastalıkları önlemek adına hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalardır. Birçok anyonik polimer; bakteri, mantar, virüs, tümör ve enzim üzerinde önemli inhibasyon etkileri sergilemektedir [21]. Uzun süreli koruyucu faaliyeti bu ajanları potansiyel klinik uygulamalar için kullanılabilir yapmaktadır. Sentetik polianyonların tümör büyümesine ve bazı antiviral etkilere karşı sergilediği başlıca mekanizma, makrofaj aktivasyonu ile ortaya çıkmaktadır. Anyonik ajanlar tarafından aktive edilen makrofajlar, antineoplastik konak savunmasında önemli bir rol oynamaktadır.

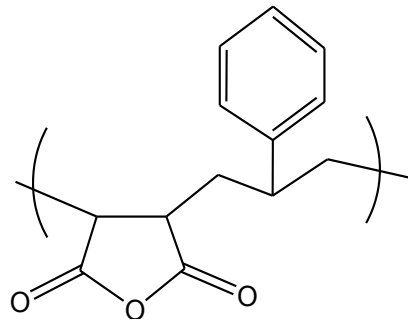
Bu sentetik polianyonlara polikarbonatlar, polikarboksilik asitler ve maleik anhidrit kopolimerleri örnek olarak gösterilebilir. Poliiyonik polimerler karboksil grupları dolayısı ile polar gruplarının olması, polimer zincirinin parçası veya polimer zincirine bağlı olarak lipofilik gruplar içermesi, spesifik molekül ağırlığında olması gibi özelliklerinden dolayı antitümör ve antiviral aktivite göstererek biyolojik mekanizmalarda kullanılabilirliği bilinmektedir [22]. Biyolojik aktivite için sentezlenen kopolimerler polimer zincirinde karboksilik asit, yarı amid ve imid gruplarını içermektedir. Biyolojik olarak en yaygın olarak kullanılan

kopolimerlerden biri divinil eter (DVE) ve maleik anhidritin (MA) ardışık kopolimerizasyonu ile oluşan piran kopolimeridir [23, 24]. Bu kopolimer kanser kemoterapisinde kullanılmaktadır ve antiviral ve antifungal aktivite sağlayarak bağışıklık sistemini canlandırmaktadır. Polimerlerin antitümör aktivitesini arttırmada, polimer zinciri boyunca yüksek karboksilik asit yoğunluğu ve düşük molekül ağırlığındaki rijit yapıya, polidispersitesi az olan polimerler etkinlik göstermektedir. Monomer seçimi polimerin lipofilik ve polar karakterini kontrol edebilmek adına önemlidir. Maleik anhidrit içeren kopolimerler 1:1 monomer besleme oranında polimerleşen sistemler olduğu için avantaj sağlamaktadır. Vinil eter, stiren ve vinil asetat başta olmak üzere maleik anhidritin etilenik olarak doymamış monomerlerle kopolimerleri bilinmektedir. Genel olarak iyi fiziksel özellikler ve yüzey sertliğine sahip bu kopolimerler genellikle suda çözünürler ve modifiye edilerek veya modifiye edilmeksizin farklı alanlarda kullanılmaktadır. Maleik anhidrit kopolimeri kontrollü ilaç salınım sistemleri başta olmak üzere polimerde bulunan anhidrit grubunun fonksiyonelliği sebebiyle farklı biyolojik alanlarda kullanılmaktadır [25]. Maleik anhidrit kopolimeri ve kil nanotüp kullanılarak elde edilen polimer/kil nanokompozit malzemenin ilaç taşıyıcı sistemlerde kullanıldığı çalışmalar literatürde yer almaktadır [26].

Doğal ve sentetik suda çözünebilen polimerlerin farklı biyolojik aktivitelerin gerçekleşmesinde kullanıldığı bilinmektedir. Doğal olarak oluşan makromoleküllerin potansiyel fizyolojik özelliklerini karşılaştırmak adına çeşitli sentetik polimerler üzerine araştırma yapılmıştır. Bunların başında gelen ve farklı kullanım alanlarında yaygın olarak kullanılan maleik anhidrit kopolimer çeşitlerinden bazıları aşağıda anlatılmıştır.

2.4.1. Maleik Anhidrit-Stiren Kopolimeri

Yaygın olarak kullanılan kopolimer sistemlerinden biri stiren ve maleik anhidrit içeren sistemlerdir. Bu sistem ilk olarak Mayo ve çalışma arkadaşları tarafından çalışılmıştır [27]. Poli (stiren-*ko*-maleik anhidrit) (SMA) hem kimyasal hem de biyolojik açıdan farklı özelliklere sahip sentetik bir kopolimerdir (Şekil 2.7). SMA kopolimeri kimyasal olarak kolayca modifiye edilebilmesi açısından avantaj sağlamaktadır. Anhidrit grupları; su, alkol, amin gibi düşük molekül ağırlıklı bileşiklerle tepkimeye girebilmektedir. Biyolojik olarak ise SMA, etkileşimde olduğu plazmanın toksisitesini düşürmektedir [28]. Yük transfer kompleksi mekanizması üzerinden yürüyen ve en çok çalışılan kopolimerler stiren ve maleik anhidrit komonomerlerinden oluşmaktadır. Poli(maleik anhidrit-stiren) polar olmayan stiren ve polar maleik anhidrit grubunu birleştiren çok yönlü fonksiyonel kopolimer olarak bilinmektedir. Genel olarak düşük toksisiteli, iyi ısı dirence sahip termoplastik bir polimerdir. Farklı molekül ağırlıklarında sentezlenen SMA'nın nanopartiküller ile birlikte kullanıldığı biyolojik güvenliği ve fonksiyonunun araştırıldığı çalışmalar literatürde yer almaktadır [29]. SMA, düşük maliyetli ve kararlı bir malzeme olduğu için ticari olarak kâğıt endüstrisinde, yüzey aktif madde, uyumlaştırıcı ve yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır. Poli(stiren-*ard*-maleik anhidrit) kopolimeri kullanılarak çapları 5-100 nm arasında değişen gümüş siyanür nano tellerinin elde edildiği çalışmalar literatürde yer almaktadır [30, 31].



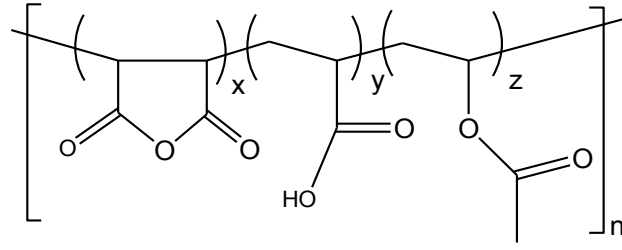
Şekil 2.7. Poli(Stiren-*ard*-Maleik Anhidrit) Kopolimeri

Poli(stiren-*ko*-maleik anhidrit)'in kullanıldığı çalışmada, geniş bir molekül aralığında çalışılarak ve camsı geçiş sıcaklığı (T_g) dikkate alınarak polimerin termal davranışı hakkında araştırma yapılmıştır. Düşük ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler için moleküler yapının önemli olduğu vurgulanmıştır. Bu çalışma sonucunda düşük molekül ağırlıklı stiren-maleik anhidrit (SMA) kopolimeri alternatif veya blok kopolimer oluşturma yönünde eğilim göstermiştir [32].

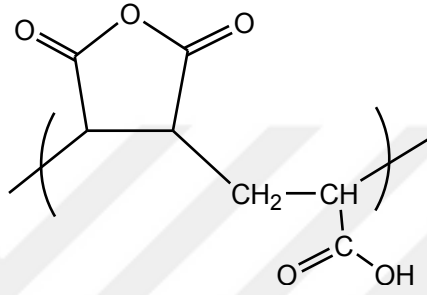
SMA kopolimerinin kullanıldığı bir başka çalışmada bu kopolimer ile suda çözünen poliaminler arasındaki ara yüzey reaksiyonunda farklı morfolojilere sahip partiküller hazırlanmış ve bu kopolimerin ara yüzey kapsülleşmesi için uygun olduğu gösterilmiştir [33]. Grafen-polistiren nanokompozit matrisi arasındaki ara yüzey etkileşimi iyileştirmek için bir bağdaştırıcı olarak stiren-maleik anhidrit kopolimer (SMA) kullanılmıştır. SMA modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş matris karşılaştırıldığında, modifiye edilen malzemenin reolojik ve elektriksel özelliklerinin geliştiği gözlemlenmiştir [34]. Poli(stiren-*ard*-maleikanhidrit)/organik montmorillonit SMA/OMMT nanokompozitleri *in situ* polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. OMMT, SMA kopolimeri içinde kolayca dağılmaktadır ve oluşan iyonomerler polietilen tereftalat (PET) için çekirdekleştirme ajanı olarak kullanılmıştır [35].

2.4.2. Maleik Anhidrit-Akrilik Asit Kopolimeri

Maleik anhidrit kullanılarak yapılan çalışmada, maleik anhidrit (MA), vinil asetat (VA), akrilik asit (AA) kullanılarak akseptör-donör sistemi ile P(MA-*ko*-VA-*ko*-AA) terpolimeri ve Poli(MA-*ard*-AA) sentezlenmiş ve tümör hücreleri üzerinde sitotoksik etkisi araştırılmıştır [36]. Bu kopolimer halka açılma tepkimesi ile amin türevi olan farklı ilaç etken maddeleri ile konjuge olabilme yeteneğine sahip olup biyolojik aktivitelerde kullanılmaktadır [17]. Şekil 2.8 ve 2.9'da Poli(MA-*ko*-VA-*ko*-AA) terpolimeri ve Poli(MA-*ard*-AA) kopolimeri gösterilmektedir.



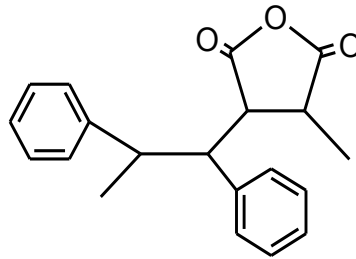
Şekil 2.8. Poli(MA-*ko*-VA-*ko*-AA) Terpolimeri



Şekil 2.9. Poli(MA-*ard*-AA) Kopolimeri

2.4.3. Maleik Anhidrit- Trans Stilben Kopolimeri

Maleik anhidritin *trans*-stilben ile olan kopolimerizasyonu ilk olarak 1930 yılında ortaya atılmıştır ve [37] Sonrasında Later, Bartlett and Nozaki [38] allil asetat ve maleik anhidritin kopolimerizasyonunda monomer besleme oranına bakılmaksızın maleik anhidrit ve allil asetatın eş molar katılımıyla kopolimerizasyonun sonuçlandığı belirtmişlerdir. Bu sonuç üzerine elektron transferi ile yük transfer kompleksi olabileceği sonucuna varılmıştır.



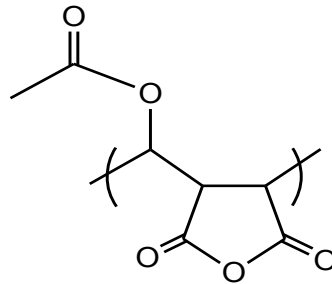
Şekil 2.10. Poli(MA-*ard*-*trans* Stb) Kopolimeri

Elektron alıcı (A), verici (D) komonomer çiftleri arasındaki yük transfer kompleksinin varlığı ultraviyole görünür spektroskopi karakterizasyon yöntemi ile belirlenmektedir. Stilben-maleik anhidrit, iyi bilinen bir donör-alıcı komonomer çifti olup, bunun altında serbest radikal kopolimerizasyona giderek alternatif bir kopolimer oluşturmaktadır (Şekil 2.10). Bu kopolimer ile yapılan çalışmada, stilben bir dizi metil grubu sübstitüe edilmiş ve maleik anhidrit ile birlikte kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiş, metil gruplarının kopolimerizasyon oranları üzerine etkisi incelenmiştir [37].

Bitirme ödevi kapsamında yaptığımız çalışmada, farklı kompozisyonlara ve hidroliz yeteneğine sahip maleik anhidrit (MA), *trans* Stilben (Stb) ve bütül metakrilat (BMA) terpolimerlerinin karakterizasyonu ve kumaşlarda olan lekelerle karşı koruma davranışı incelenmiştir. Kumaşların üzeri hazırlanan polimer çözeltisi ile modifiye edilmiş olup aynı yıkama işlemine tabi tutularak farklı kumaşlardaki leke çıkarma özelliklerine bakılmıştır.

2.4.4. Maleik Anhidrit- Vinil Asetat Kopolimeri

Vinil monomeri ile maleik anhidrit monomerinden oluşan biyoyumlu ve biyolojik olarak aktif kopolimerlerin oluşturduğu sistemler ve yapılan çalışmalar önem taşımaktadır [16]. Vinil asetat ve maleik anhidrit kopolimeri monomer besleme bileşimine bakılmaksızın 1:1 ardışık kopolimer oluşturabilen polimer sistemidir.



Şekil 2.11. Poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat) Kopolimeri

Komonomerler arasında yük transfer kompleksinin varlığı denge sabiti ile belirlenmektedir. Bu kopolimerizasyon mekanizması serbest monomerler ve aralarındaki yük transfer kompleksini içermektedir. Güçlü bir elektron vericisi ve güçlü bir elektron alıcısının etkileşimi bir elektron transferi ve yük transfer kompleksinin oluşumuyla sonuçlanır. Maleik anhidrit elektron akseptör olarak davranırken, vinil asetat elektron donör olarak davranmaktadır (Şekil 2.11) [39].

Poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat) kopolimerinin biyolojik aktif maddelerle immobilizasyonunun yapıldığı çalışmalar literatürde yer almaktadır. Anhidrit halkasının polimer üzerindeki yüksek reaktivitesinden dolayı biyolojik olarak aktif bileşiklerin elde edilmesini sağlamıştır. Sonuçlar bu bileşiklerin üstün bir anti-tümör tarama seviyesi için uygun olacağını göstermektedir [16]. Poli (maleik anhidrit-ko-vinil asetat) kopolimerinin antitümoral aktivite özelliği üzerine daha önce yapılan çalışmaların ışığında farklı kistler üzerinde amobisidal aktivitesi incelenmiştir [40]. Yapılan bir başka çalışmada 3,4-dihidro-2H-piran (DHP), maleik anhidrit ve vinil asetat kullanılarak, akseptör-donör-akseptör sistemi aracılığı ile poli(DHP-ko-MA-ko-VA)] terpolimeri ve poli(3,4-dihidro-2H-piran-*ard*-maleik anhidrit) poli(DHP-alt-MA) sentezlenmiş olup in vitro sitotoksiteleri hesaplanmıştır [41].

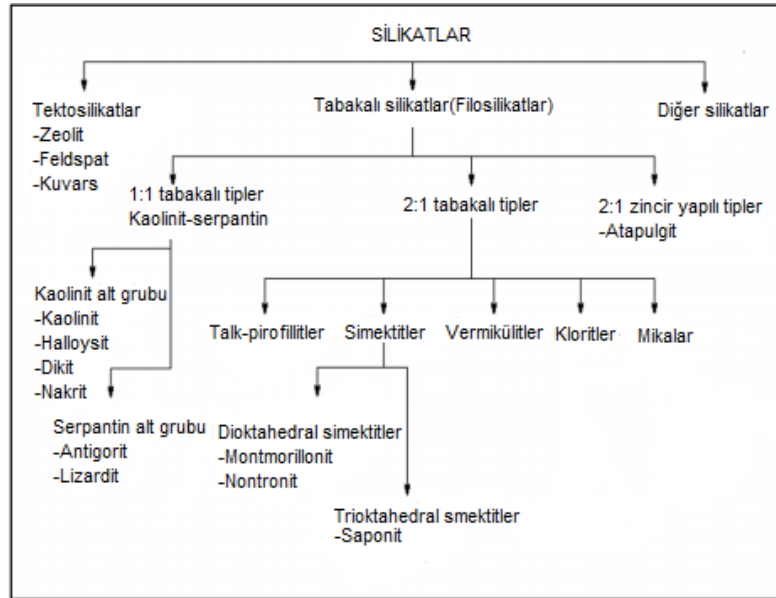
2.5. Killer

Kil; çeşitli jeolojik olaylarla bozunmaya uğramış veya oluştukları yerden taşınma yolu ile sedimente olmuş ince taneli, tabakalı yapıdaki malzemelere verilen addır. Değişen sıcaklık, basınç, rüzgâr gibi çevre koşullarına ve su buharı, kükürt gazı, karbondioksit gibi kimyasal etkenlere bağlı olarak farklı karakteristik özelliklere sahip killer oluşmaktadır [42]. Antik Yunan filozof ve yazar Aristotle (MÖ 384-322) ile Theophrastus (MÖ 370-285) mineraloji ile ilgili temelleri atarak minerallerin kökenlerini inceleyen ilk bilim insanlarıdır. Ancak 16.yüzyılın başlarında Alman bilim adamı Georgius Agricola ile birlikte mineraller ayrıntılı bir şekilde tanımlanmış, sistematik olarak sınıflandırmış, jeolojisi ve kazanımı hakkında çalışmalar yapılarak kil kelimesi tam anlamıyla kullanılmaya başlanmıştır [43].

Kil ve kil mineralleri tanımlanırken kesin bir ayrım bulunmamasına rağmen, kil; partikül boyutu 2 mikrometreden küçük, ısıtıldığında plastik, pişirildiğinde sürekli

sert kalabilen, hidrate alüminyum silikat minerallerinden oluşmuş doğal, tabakalı yapıdaki malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Kilin içerisinde bulunan potasyum, sodyum, kalsiyum, magnezyum gibi maddeler ise safsızlıkları oluşturmaktadır. Kil mineralleri ise tanecik boyutu sınırı olmayan doğal ve sentetik olabilen silisyum tetrahedronlarının ve alüminyum oktahedron tabakalarının yan yana ve üst üste dizilerek ortak oksijen iyonu ile birleşmesi yolu ile oluşan malzemeler olarak literatürde yer almaktadır [44]. Organik madde ve suda çözülebilen tuzlar ise kil mineralleri içerisindeki safsızlıklardır. Killer ve kil mineralleri Dünya'nın yüzeyinde veya yüzeyine yakın yerde bulunmaktadır.

Killerin kullanım alanlarının belirlenmesi ve değerlendirme alanlarının araştırılması için karakteristik özelliklerinin incelenmesi ve bu kapsamda sınıflandırma yapılması gerekmektedir. Killer genellikle malzemenin doğasını belirleyen onları yapısal ve kimyasal açıdan etkileyen silikat minerallerini içermektedir. Killerin çeşitliliği açıklamak ve sınıflandırmak açısından silikatlar önem taşımaktadır [45]. Killerin sınıflandırılması Şekil 2.12'de ayrıntılı olarak incelenmiştir.



Şekil 2.12. Killerin Sınıflandırılması [45]

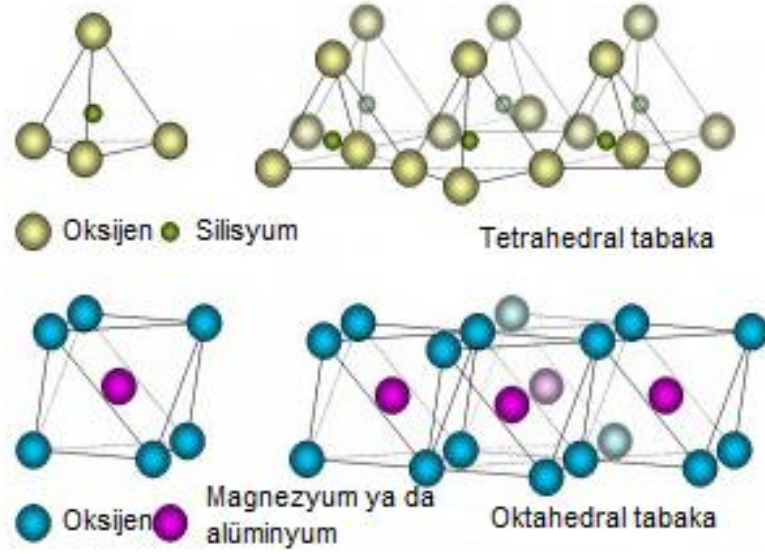
Kil çeşitliliğinin fazla olması dolayısı ile jeoloji, mineraloji, kimya ve malzeme bilimleri gibi çok disiplinli bilgi gereksinimlerinin karşılanması için akademik ve endüstri alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bilgi ve teknolojiye ileriye gidenler ile birlikte kil temelli birçok malzeme kullanılmaya başlanmış olup, geleneksel seramikten modern işlevsel nanokompozitlere kadar birçok ürünün yapılmasında katkı sağlamıştır. Kil mineralleri matris ya da fonksiyonel bileşenler olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, doğal nano boyutlu kil mineralleri başta olmak üzere bu minerallerin adsorbent, katalizör, biyomateryal olarak modifiye edilmesi ve işleme tabi tutulması yönünde artmaktadır. Kil bazlı materyaller biyoyumlu nanokompozitler ve kolloidal yumuşak maddeler olması açısından dikkat çekmektedir. Kil mineralleri bu özellikleri sayesinde ilaç taşıyıcı olarak ve doku mühendisliği alanında da geniş bir kullanıma sahiptir [46]. Kil temelli nanomalzemeler ise, çevre dostu yeşil teknolojiye katkı sağlayarak modern tarımda, sürdürülebilir kimya endüstrisinden tıbbi tedavi ve sağlıktan gelen ihtiyaçları karşılamak üzere birçok alanda kullanılmaktadır [47].

2.5.1. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

Kil mineralleri tetrahedral (düzgün dörtyüzlü) ve oktahedral (düzgün sekizyüzlü) tabaka olmak üzere iki farklı kristal yapıdan oluşmaktadır. Tetrahedral ve oktahedral tabakaların değişik kombinasyonları ile farklı kil mineralleri meydana gelmektedir. Kil mineral parçacıklarını oluşturan her katman, temelde bir veya iki tetrahedral SiO_4 (silika) veya bir oktahedral metal oksit/hidroksit (Al-O ya da M-OH) dizilişi ile oluşmuştur.

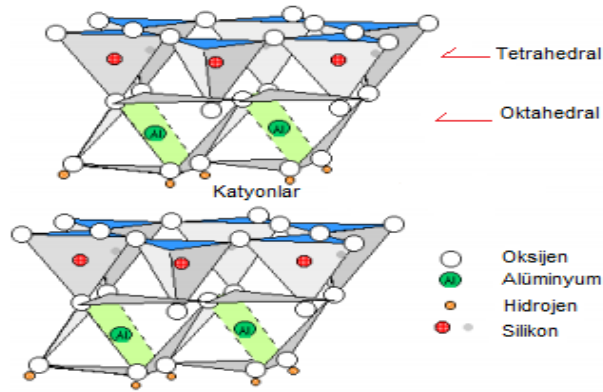
Tetrahedral yapı, merkezde silisyum ve ona eşit uzaklıkta bulunan oksijen veya hidroksil iyonlarının yer almasıyla oluşan düzgün dört yüzlü kristal yapıdır. Oktahedral yapı, birim merkezde alüminyum iyonları köşelerde ise oksijen ya da hidroksil iyonları bulunan düzgün sekiz yüzlü kristal yapısıdır [47]. Bu kristal yapıları için örnekler Şekil 2.13'de verilmiştir.



Şekil 2.13. Silisyum Tetrahedralinin ve Alüminyum Oktahedralinin Kristal Yapısı [43]

a) İki tabakalı (1:1) Tip Killer

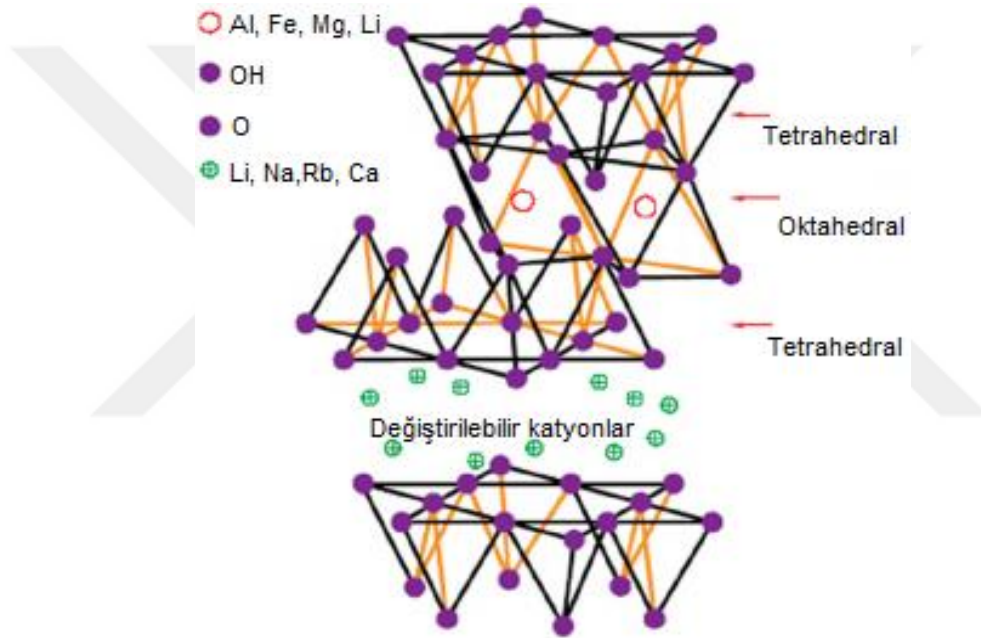
Bir tetrahedron tabakası ile bir oktahedron tabakasının dizilimiyle 1:1 (TO) tabakalı kil minerallerini oluşturur. Her katman yük taşımamaktadır. Çünkü oktahedral ve tetrahedral tabakalarda izomorfik yer değiştirme söz konusu değildir. Böylece su molekülleri haricinde katyon ve anyonlar tabakalar arasındaki boşluğu kaplayamazlar. Tabakalar oktahedral tabakadaki hidroksil grubu ve tetrahedral tabakadaki oksijen ile birbirlerine hidrojen bağı ile tutulur (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. İki Tabakalı (1:1) Kil Mineralinin Kristal Yapısı [63]

b) Üç tabakalı (2:1) Tip Killer

İki tetrahedron tabakası arasına bir oktahedron tabakası girmesi ile 2:1 (TOT) tabakalı kil mineralleri oluşmaktadır. Tabakaların istiflenmesi katmanlar arasında bir van der Waals aralığına yol açmaktadır. İzomorfik yer değiştirme yoluyla silika tetrahedronundaki iyon yerine, Al veya Fe iyonları gelebilmektedir. Alüminyum oktahedronundaki Al^{+3} yerine Mg, Fe, Li gelebilmektedir.



Şekil 2.15. Üç tabakalı (2:1) Kil Mineralinin Kristal Yapısı [48]

Kil mineralleri, tabakalar arasındaki anyon ve katyonları sulu veya sulu olmayan çözeltilerde adsorbe etme özelliğine sahiptir. Adsorpsiyon genellikle kil mineral birimleri ara tabakalarında gerçekleşir. Silika-alümina tabakaları etkilenmeden kalır. Kil mineralleri için iyon değişim kapasiteleri, nötr pH'taki çözeltilerde oluşturulmuştur. Bu tabakalar arasında organik ve inorganik katmanlarla yer değiştiren katyonlara Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , K^+ örnek olarak gösterilebilir. Bu inorganik katyonlara “değiştirilebilen katyonlar” denilmektedir. Katyon değişim kapasitesi (KDK) toprak veya kil mineral içeriğinin belirlenmesi açısından iyi bir ölçüttür.

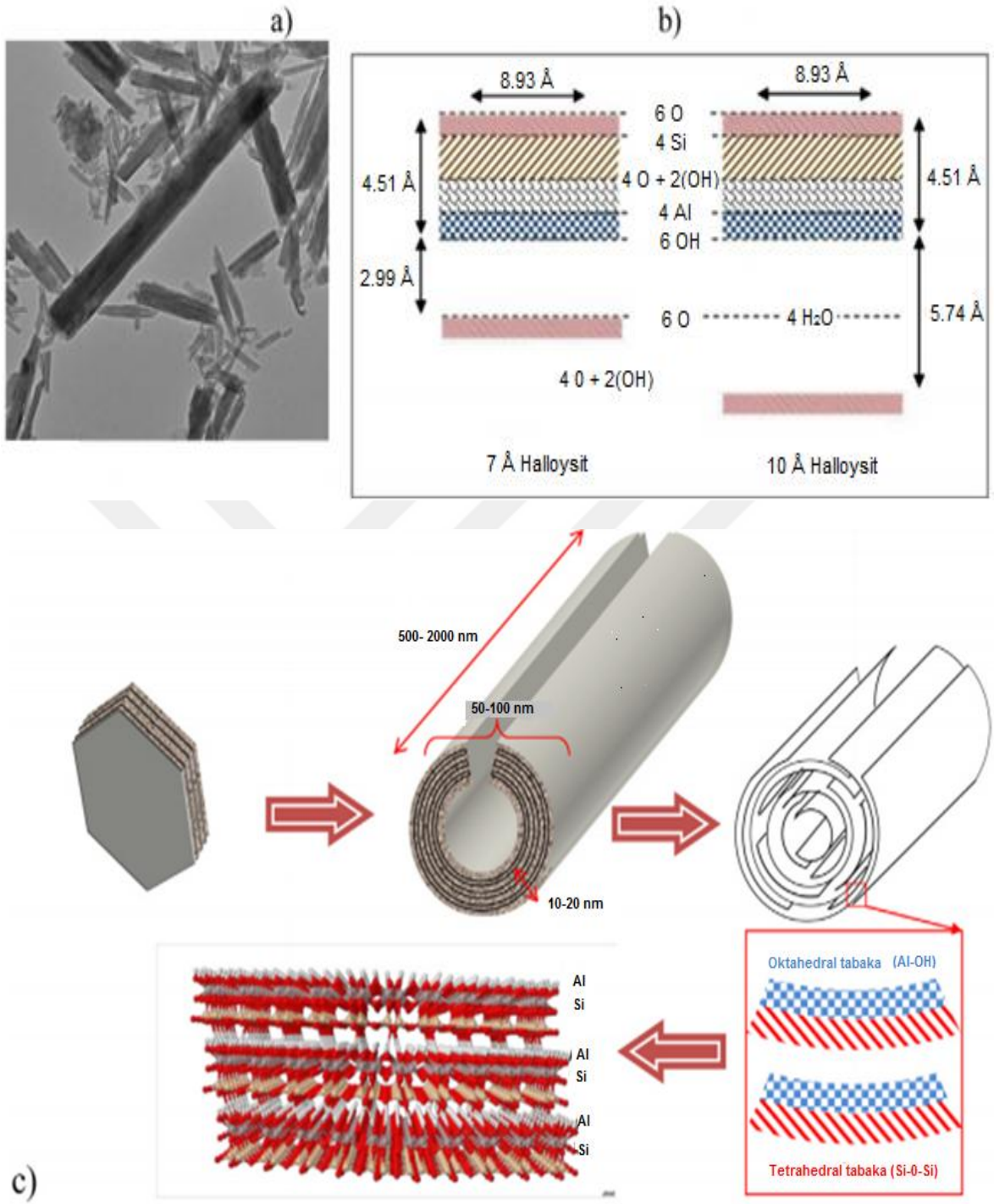
KDK toprak yapısının kararlılığını, toprak pH'ını ve toprağın tepkisini etkileyerek toprak asitleşmesine karşı tampon görevi sağlar [48, 49]. Kil minerallerinin oluşumu, yapısı ve kimyasının anlaşılması açısından X ışını kırınımı spektroskopisi, elektron mikroskobu ve diğer enstrümental analitik tekniklerden yararlanılmaktadır.

2.5.2. Halloysit

Halloysit, oktahedral olarak sarılmış alüminyum ve tetrahedral olarak sarılmış olan silisyum iyonlarının 1:1 stokiyometrik oranda birleşmesi ile oluşmuş genel formülü $Al_2[Si_2O_5(OH)_4].2H_2O$ şeklinde olan kaolin grubuna ait bir kil mineralidir [50].

Yapısal ve kimyasal bileşim açısından kaolinit ve dikit mineralleri ile benzerlik göstermesine rağmen, halloysitin birim katmanlarının tek tabakalı su molekülleri ile ayrılması onu farklı kılan özelliğidir. Halloysit ilk kez 1826 senesinde Berthier tarafından tanımlanmıştır. 2000 yılında ise Churchman tarafından halloysitin, toprak ve parçalanmış kayaların içerisinde bulunduğu söylenmiştir. Ayrıca Churchman magmatik veya magmatik olmayan kayalarda farklı şekillerde ve fazla miktarda halloysitin bulunabileceğine değinmiştir [51]. Halloysit; dünya üzerinde Çin, Fransa, Belçika ve Yeni Zelanda'nın aralarında bulunduğu geniş bir rezerv alanına sahiptir [52]. Halloysitin şekli ve hidratlaşma derecesi çıkarıldığı mineral deposuna göre farklılık göstermektedir. Halloysit küremsi veya kısa tübüler gibi çeşitli morfolojilerde bulunabilmesine rağmen çoğunlukla geniş tübüler şekilde bulunmaktadır.

Halloysit hidratlaşma durumuna göre genel olarak iki grupta sınıflandırılabilir. Hidrasyona uğramış halloysit nanotüpleri (HNT) oluşturan tabakalar arası boşluk 10 Å'dur. Tabakalar arasındaki su uzaklaştırılarak dehidrasyona uğramış HNT'nin tabakaları arasındaki boşluk 7Å'dur (Şekil 2.16.b).



Şekil 2.16. a) Halloysit Nanotüpün TEM Görüntüsü b) 7 Å ve 10 Å'da Halloysit İçin Önerilen Model c) Halloysit ve Kristal Yapısı [51]

2.6. Kompozit Malzemeler

Kompozit, kimyasal olarak birbirinden farklı iki veya daha fazla malzemenin ve birbiri içinde çözünmeyen fazların bir araya gelerek karakteristik özelliklerin bir arada toplandığı ve yeni bir özellik çıkarıldığı malzemelere denir. Kompozit malzemenin yüksek mukavemet, hafiflik, esneklik, boyutsal kararlılık, yüksek dielektrik iletimi, korozyon dayanımı gibi malzemeye sağladığı özellikler vardır.

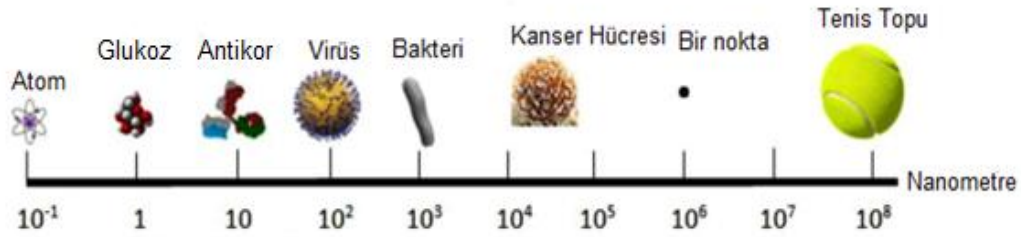
Kompozit malzemeler genellikle iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. İlk sınıflandırma kompozit malzemeyi oluşturan matris bileşeni ile alakalıdır. Temel matris kompozit sınıfları organik matris kompozitleri (OMC'ler), metal matris kompozitleri (MMC'ler) ve seramik matris kompozitlerini (CMC'ler) içerir. Organik matris kompozitleri polimer matris kompozitleri ve karbon-karbon kompozitlerinden oluşmaktadır. İkinci sınıflandırma ise takviye bileşenine göre yapılmaktadır. Elyaf takviyeli kompozitler, laminar kompozitler ve partiküllü kompozitler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır [53].

Kompozit malzemelerin düşük optik, elektrik ve kimyasal özellikleri onların kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar nanokompozitler üzerine olmuştur.

2.6.1. Nanokompozit Malzemeler

Nanoteknoloji; fonksiyonel malzemelerin, cihazların ve sistemlerin nano ölçek boyutunda (1-100 nm) kontrol edilerek atomik ve moleküler seviyede tasarımı, yaratılması, sentezini kapsayan bir bilim dalıdır [54]. Maddenin özelliklerini belirlemedeki en önemli etkenlerden biri onun boyutudur. Malzemenin nano yapısı yeni özelliklerin geliştirilmesi ve nano düzeydeki yapıyı kontrol etmek için oldukça önemlidir. Nanoteknoloji fen bilimi dallarını ve mühendislik dallarını bünyesinde barındırmaktadır. Bu bilim dalı organik-inorganik malzemeler, yarı iletkenler, enerji depolaması ve biyoteknoloji alanlarında önemli bir yere sahiptir. Nanoteknoloji iki temel yaklaşımı kapsamaktadır. İlk yöntem olan top-down (yukarıdan aşağıya) mekanizmalar ve yapıları ölçek boyutunda minyatürize etme yöntemidir. Elektronik alanının önemli bir kısmını bu yöntem oluşturmaktadır. İkinci yöntem olan bottom-

up (aşağıdan yukarıya) yöntemi ise organik ve inorganik yapıların atomlarından başlayarak maddenin atom-atom, molekül-molekül yeniden düzenlenerek yeni yapıların yaratılması yöntemidir [55]. Nanometre boyutlarındaki malzeme fiziksel ve kimyasal açıdan önemli boyutta değişiklik göstermektedir. Nanoteknoloji alanında ilk çalışmalar 1959 yılında Richard P. Feynman tarafından atılmıştır [54]. Nanoteknolojinin öncüsü olarak bilinen R. Feynman malzeme ve cihazların moleküler boyutta üretilebileceğinden bahsetmiş ve nanobilimin başlangıcı olarak kabul edilmiştir. Nano-teknolojinin hizmet ettiği temel amaç malzemede yüzey/hacim oranını büyütürken yüzey etkisini artırmaktır. Bu teknoloji ile kimya, fizik, biyoloji, malzeme bilimi, biyomedikal ürünlerin üretiminde ve yüksek performanslı malzemeler geliştirilmektedir.



Şekil 2.17. Nanometre Boyutlarına Örnekler [56]

Nanoteknoloji kapsamındaki en önemli alanlardan biri nanokompozit malzemelerdir. Nanokompozit malzeme benzer olmayan bileşenlerden yapılmış nanometre ölçeğinde karıştırılmış bir boyutlu, iki boyutlu, üç boyutlu ve amorf malzemeleri kapsayan sistemlerdir. Ayrıca nanokompozitler nano ölçekli boyutlara sahip bir veya daha fazla fazın bulunduğu bir materyal sınıfı olarak da tanımlanmaktadır. Nanokompozitlerin özellikleri matris malzemesinin özelliğine ve matris-ikinci faz arasındaki etkileşimine bağlıdır [57, 58].

Nanokompozitler kil, karbon, polimer veya bu materyallerin nanopartikül yapı taşlarıyla birleşimidir. Nanokompozitler organik/inorganik hibrit yapılarının oluşması ile meydana gelmektedir. Organik/inorganik nanokompozit malzemeler *in situ* polimerizasyon yöntemi ile oluşmakta ve biyokimya alanında geniş bir uygulama alanına sahiptir. İnorganik katmanlı malzemeler oldukça çeşitlidir.

Kendisinden farklı bir türe ev sahipliği yapabilecek katmanlı bu yapılar bu özelliği sayesinde matris olarak görev yapabilir ve polimerler ile birlikte hibrit nano kompozit malzemeler oluşturabilmektedir. Nanokompozit malzemelerin özellikleri onları tek tek oluşturan madde özelliklerine bağlı olduğu kadar morfolojilerine ve ara yüzey özelliklerine de bağlıdır. Nanokompozit malzemeler için dolgu maddesi olarak kil, metal, karbon nanotüpler kullanılırken, matris olarak genellikle polimer kullanılmaktadır. Nanokompozitin mekanik, elektriksel, termal, optik ve elektrokimyasal özellikleri kendisini oluşturan bileşen malzemelerden farklılık göstermektedir. Bu nedenle nanokompozitler mekanik olarak güçlendirilmiş hafif bileşenler, nano teller, sensörler gibi birçok yeni uygulama alanında kullanılmaktadır. Nanokompozitleri geleneksel kompozitlerle geleneksel kompozit malzemelerle karşılaştırdığımızda mukavemet, modül, boyutsal kararlılık gibi mekanik özellikler, elektriksel iletkenliğin geliştirilmesi su ve gaz geçirgenliğinin azalması, kimyasal direncin sağlanması, termal kararlılığın sağlanması, alev geciktirici özelliğin sağlanması açısından üstünlük sağlamaktadır [59]. Nanokompozit malzemeler uçak, savunma, elektronik, ilaç, enerji sanayilerinde kullanılmaktadır ve ticari uygulama alanlarının sayısı hızla artmaktadır.

2.7. Polimer-Kil Nanokompozitler

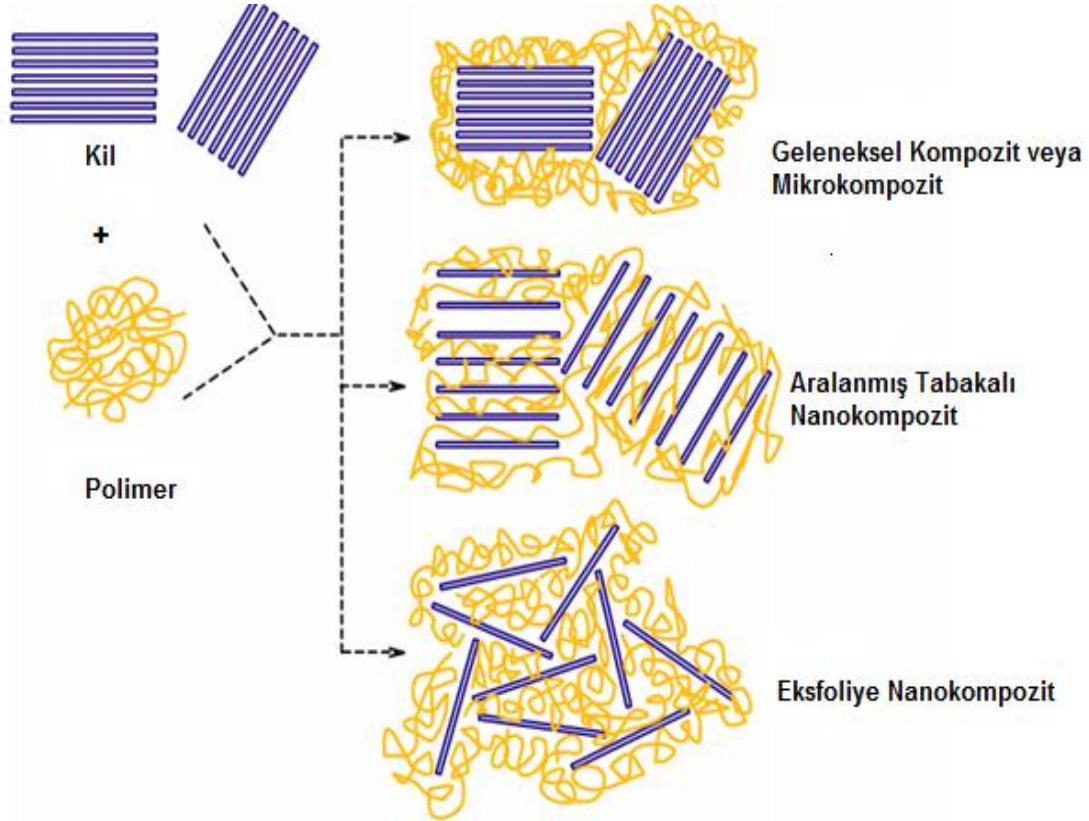
Nanoteknoloji alanında, polimer nanokompozitlerin tasarımı, sentezlenmesi ve uygulamaları büyük önem taşımaktadır. Polimerler işlenme kolaylığı, düşük ağırlığı, esneklik gibi özelliklerinden dolayı yaygın olarak kullanılan malzemelerden biridir. Ancak düşük modülüs ve güce sahip olmaları metal ve seramiklere kıyasla onları dezavantajlı konuma düşürmektedir. Bu durumu çözebilmek adına, ilk yaklaşım olarak ana polimer zincirine aromatik veya heterosiklik halkalara sahip polimerler eklenmiştir. Bu polimerler yüksek modülüs, sağlamlık ve termal kararlılığa sahip olsalar da güçlü asitlerin ve çözücülerin kullanımları, işlenmelerinde zorluklara yol açmaktadır. Bu nedenle polimerlere inorganik dolgu maddeleri eklenerek malzemenin yanıcılık, geçirgenlik, termal ve mekanik özellikleri geliştirilmiştir [60].

Polimerik nanokompozitler, nano boyutlu dolgu malzemelerinin polimer matrisi içinde dağılmasıyla oluşan malzemelere verilen addır. Geleneksel mikro boyutlu dolgu malzemesi içeren kompozitlere göre üstün elektrik, termal ve mekanik özelliklere sahip malzemelerdir. Polimerik nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan karbon nanotüplerin en büyük dezavantajları kimyasal olarak aktif olmayan bir yüzeye sahip olmaları; kompozit içerisindeki dağılımlarının ve ara yüzey etkileşimlerinin yetersiz olmasıdır. Ayrıca karbon nanotüplerin toksik etkiye sahip olmaları nedeniyle özellikle biyolojik sistemlerdeki uygulamalarında kısıtlamaya neden olmaktadır. Organik yapıdaki polimer içine nanoboyutlu inorganik partiküllerin katılmasıyla organik-inorganik hibritler oluşmaktadır [61]. Son yıllarda polimerik nanokompozitler ile ilgili yapılan çalışmalar, sanayi ve akademik alan başta olmak üzere birçok alanda artış göstermektedir [62].

Polimerik malzemelerin spesifik özelliklerini iyileştirmek için nanopartiküller kullanılmaktadır. Polimerler ile beraber en çok kullanılan nano boyuttaki dolgu malzemelerinin başında killer gelmektedir. Polimer nanokompozit malzeme hazırlanırken kil tercih edilmesinin nedenleri arasında; kolay işlenebilir olması, yapıya az miktarda ilavesi ile istenilen özellikleri kazandırması ve düşük maliyetli olması gösterilebilir. Kullanılan kil malzemenin polimer ile etkileşmesi polimer matrisinin şekil, yüzey alanı ve sertlik özelliklerine bağlıdır. Polimerin bu özellikleri sayesinde nano boyuttaki kil malzemeler, polimer matrisinde dağılabilmektedir ve tasarlanan polimer-kil nanokompozit malzeme başarılı bir şekilde sentezlenmektedir. Bu nedenle tercih edilecek olan kil, polimer ve polimer-kil nanokompozit malzemeyi sentezleme tekniği, istenilen özellikteki malzemenin başarılı bir şekilde sentezlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır [63, 64].

Katmanlı killer bir polimer matrisiyle doldurulduğunda bileşenlerin niteliğine ve işleme koşullarına bağlı olarak geleneksel kompozit veya nanokompozit malzeme oluşabilir. Polimer kil mineralleri içinde dağılmıyorsa geleneksel kompozit malzeme oluşur. Bu kompozitlerin özellikleri mikro partiküllerle güçlendirilmiş polimer kompozitlerin özelliklerine benzerdir. Yapısal olarak birbirinden farklı iki tip polimer-kil nanokompoziti bulunmaktadır. Aralanmış tabakalı yapıdaki polimer-kil nanokompozitinde, polimer zinciri kil tabakaları arasındaki boşluklara dağılmış

vaziyettedir. Eksfoliye yapıdaki polimer-kil nanokompozitinde ise nanometre kalınlıktaki silikat tabakaları polimer matrisi içerisinde az ya da çok dağılmış şekildedir. Eksfoliye yapı düzenli veya düzensiz yapıda olabilmektedir. Polimer- kil kompozit türleri Şekil 2.18’de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Polimer- Kil Nanokompozit Türleri [63]

2.7.1. Polimer–Kil Nanokompozitleri Sentezleme Yöntemleri

Eksfoliye ve aralanmış tabakalı polimer-kil nanokompozitleri hazırlamak için birçok farklı yöntem geliştirilmiştir. Polarite, molar kütle, hidrofobiklik ve reaktif gruplar gibi polimerin karakteristik özellikleri ve kilin yük yoğunluğu, modifiye yapısı ve polaritesi polimerin kil tabakaları üzerinde dağılmasında etkilidir. Bu nedenle polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanması için farklı sentez yaklaşımları kullanılmıştır.

a) Yerinde *In-Situ* Polimerizasyon Yöntemi

Bu yöntem Toyota araştırma grubu tarafından kaprolaktam monomerinden Nylon-6 nanokompozitinin hazırlanmasında kullanılan ilk yöntemdir [65]. Bu yöntemde organokil veya kil minerali monomer sıvısı ya da monomer çözeltisi içinde şişirilir. Tabakalar arasındaki boşluklara dağılan monomerler uygun bir başlatıcı eşliğinde polimerizasyon reaksiyonu gerçekleşir. Monomerin ve kil tabakalarının polaritesi difüzyon oranını kil tabakaları arasındaki monomer konsantrasyonu dengesini belirlemektedir. Polimer zincirlerinin büyümesi eksfoliyasyona ve düzensiz yapının oluşumuna neden olur [66]. Termoset/kil nanokompozitlerin hazırlanması için uygun bir yöntemdir.

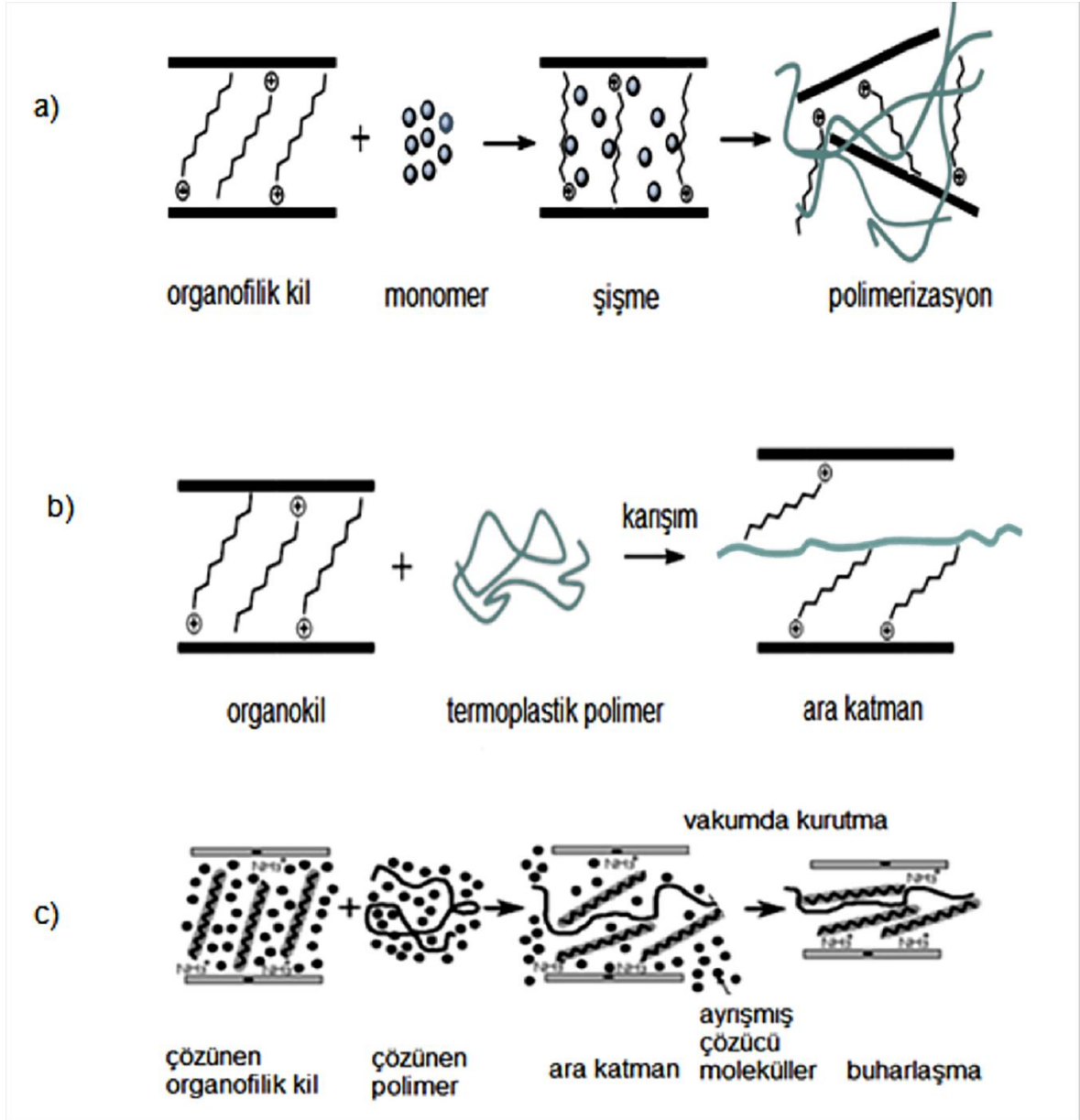
b) Eriyik Ortamda Polimerizasyon Yöntemi

Erime sıcaklığına getirilen polimer, kil tabakaları arasında dağılmaktadır. Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama gibi geleneksel yöntemler kil tabakalarının polimer matrisi içerisine dağılması için kullanılmaktadır. Bu yöntem termoplastik nanokompozitlerin hazırlanması için etkili bir tekniktir. Polimer zincirleri aralanmış veya eksfoliye olmuş şekilde dağılmaktadır. Bu metot çözücü gerektirmez ve polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanması için endüstride yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [67].

c) Çözelti Ortamında Polimerizasyon Yöntemi

Bu yöntem bir polimer veya ön polimerin çözücü sisteminde çözülebildiği sistemleri içermektedir. Kil tabakaları da aynı çözücü içerisinde disperse olmaktadır. Tabakalı silikat öncelikle kloroform ya da toluen gibi bir çözücü içinde şişer ve polimer zincirleri bu tabakalar arasına girer. Aralanmış tabakalı yapıdaki nanokompozit buharlaştırma ve çöktürme yoluyla çözücünün giderilmesi ile elde edilmektedir. Killer su, aseton gibi çözücülerde kolaylıkla şişebilir. Polimer ve kil tabakaları arasındaki etkileşime bağlı olarak aralanmış tabakalı nanokompozit veya eksfoliye nanokompozit elde edilmektedir. Bu teknik epoksi/kil nanokompozitlerinin hazırlanması için kullanılmaktadır. Çözücü kullanımına duyulan ihtiyaç nedeniyle endüstride kullanılmamaktadır. Toyota araştırma grubu

tarafından poliimid/kil nanokompozitlerini üretmek için kullanılmıştır [68]. Şekil 2.19 'da polimer kil nanokompozit sentezleme yolları özetlenmiştir.



Şekil 2.19. Polimer-Kil Nanokompozit Sentezleme Yöntemlerinin Şematik Gösterimi a) Yerde (*in situ*) Polimerizasyon Yöntemi b) Eriyik Ortamda Polimerizasyon Yöntemi c) Çözelti Ortamında Polimerizasyon Yöntemi [68]

Biyouyumlu bir malzeme olan halloysit nanotüp (HNT) çok duvarlı olması, yüksek en-boy oranına sahip olması, az sayıdaki hidroksil grupları, polimer matrisi boyunca dağılması ve yüksek adezyon kuvvet özelliklerinden dolayı diğer tabakalı silikatlarla karşılaştırıldığında üstünlük göstermektedir [69]. Halloysit nanotüp (HNT) son yıllarda kanser hücrelerinin ayrılması, kemik implantı, kozmetik ve kontrollü ilaç salınımı gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır [70].

HNT mineral depolarından çıkarılabilen, ulaşılabilir ucuz bir malzeme olması dolayısı ile ekonomik alanda da üstünlük göstermektedir. Halloysit nanotüp, doğal veya sentetik polimer ile birlikte akademik ve endüstriyel alanda kullanılmakta olan bir kil malzemedir [71]. HNT yüzeyi fonksiyonel hale getirebilmek amacıyla yüzey modifikasyonu yapılarak ya da yüzey modifikasyonu olmaksızın, saf bir şekilde polimerler ile beraber kullanılabilir. [72].

HNT ve polimer, kovalent ya da non-kovalent bağlarla birbirine bağlanarak tasarımı yapılan malzemeye ulaşılmasını sağlamaktadır [72]. Katkı maddesi olarak küçük miktarlarda eklenen HNT, polimer-kil malzemenin termal ve mekanik özellikleri başta olmak üzere birçok karakteristik özelliğinde iyileşme sağlamaktadır. Farklı oranlarda halloysit katkı maddesinin ilave edilmesi ile maddenin termal olarak daha kararlı hale geldiği ve kristalinitesinin arttığı çalışmalar literatürde yer almaktadır [73].

Halloysit nanotüp; polisakkarit, [74] poliamid [75] gibi polar gruplar ya da düşük polariteye sahip epoksi reçine ve polietilen [76] gibi farklı polimerler ile polimer-kil nanokompozit malzemeleri oluşturabilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda halloysitin biyouyumlu olmasından dolayı farklı özellikteki biyomalzemelerin hazırlanmasında kullanıldığı görülmekte olup, halloysit nanotüpün biyomateryal olarak kullanıldığı çalışmalar yapay doku mühendisliği ve diş mühendisliği alanlarıdır. Bottino ve arkadaşları üç boyutlu yapı iskelelerini keşfetmişlerdir ve rejeneratif endodonti için halloysit katkılı elektrospin polimerlerini kullanmışlardır.

Bu sayede akıllı nanokompozit malzeme olarak adlandırılan mekanik dayanımı ve adezyon kuvveti artırılmış kendini iyileştirme özelliği olan antimikrobiyal malzemeler elde etmişlerdir. Halloysit nanotüp modifiye edilip istenilen fonksiyonalliteye ulaştıktan sonrada kullanılabilir. Literatürde yer alan bir

başka çalışmada modifiye edilmiş olan halloysit nanotüp farklı bir biyolojik uygulama alanı olan kontrollü ilaç salınımlarında kullanılmıştır. İlaç ile yüklenmiş olan halloysit nanotüp üstün özelliklere sahip bir biyonanokompozit malzeme oluşturmaktadır [77]. Yükleme yapılan halloysit lümenleri salınım süresinin ayarlanabilmesi açısından oldukça önem taşımaktadır. Halloysit nanotüp lümenlerine ilaç yüklemesinin dışında protein, anti bakteriyel ve yüz temizleme ajanları gibi farklı maddelerin yüklemesinde yapılabilmektedir [78]. Bu özelliği sayesinde biyolojik ajanların salınımına imkân veren nanodepo olarak kullanılmaktadır. Halloysit nanotüp, antimikrobiyal özelliklere sahip diş dolgularını sentezlemek amacıyla için doğal bir polimer olan kitosan ile birlikte kullanılarak potansiyel bir malzeme elde edilmiştir. Kitosan ile ilgili yapılan bir başka çalışmada kitosan/HNT biyonanokompozit malzemeleri hazırlanmış ve doku mühendisliği alanında kullanılmıştır [79]. Halloysit nanotüpün diğer bir kullanım alanında nişasta bazlı biyo-nanokompozit malzeme film haline getirilerek kullanılmıştır. Hazırlanan biyo-nanokompozit malzemenin yapılan araştırmalar sonucunda oksijen geçirgenliğini ve su emme kapasitesini oldukça azalttığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle potansiyel gıda ambalaj malzemesi olarak kullanıldığı alanlar mevcuttur [80].

Son yapılan çalışmalarda ise kemik dolgu malzemesi olarak kullanılacak olan polimer-kil nanokompozit malzemesi, halloysit nanotüp ile polimetilmetakrilat (PMMA) kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmada farklı oranlarda halloysit eklenmiş olan PMMA/halloysit nanokompozit ile saf PMMA karşılaştırılarak malzemenin vücut içinde kullanılabilirliği tartışılmıştır. Düşük konsantrasyonlarda kullanılan halloysit polimer içinde iyi bir dağılım özelliği göstererek ideal bir dolgu malzemesi oluşturmuştur. Kemik dolgu malzemesi olarak kullanılacak malzemenin mekanik dayanımı ve adezyon kuvveti oldukça önem taşımaktadır bu bağlamda halloysit nanotüp kullanılması ile bahsedilen bu özelliklerinde iyileşme olduğu gözlemlenmiştir [81].

Kalsiyum fosfat bazlı hidroksiapatitler tıpta ve dişçilikte kullanılan önemli malzemelerdir. Bu malzemeler diş implantlarında, ortopedik uygulamalarda kemik kırıklarını doldurmak için “kemik tozu” olarak kullanılmaktadır.

Tez kapsamında halloysit nanotüplerin hidroksiapatitlerin yerini alabilecek kadar iyi potansiyel dolgu maddesi olduğu düşünüldüğü için bu yönde sentez ve analizler yapılmıştır.

HNT biyoyumlu bir malzeme olmasından dolayı polimer-halloysit nanokompoziti yeşil kimya alanına katkı sağlayarak çevre dostu nanoteknoloji adı altında yapılan çalışmalar için önem taşımaktadır.

Halloysit, implante ve implante olamayan uygulamalarda kullanılabilir. İmplant dışı kullanıldığı alanlara tehlikeli türlerin dışarı çıkarılması için diüretik ilaç taşınımı, ilaç ve gıda maddelerinin salınımı, antimikrobiyal ajanlar örnek verilirken implantlara insan meme hücreleri, fibroblastlar, korozyona karşı implant alaşımlar, biyo sensörler, biyouyumlu seramik malzemelerin kullanımı örnek olarak verilebilir [82].

Tez kapsamında poli(MA-*ard*-VA)/halloysit nanotüplerin (P/HNT) tasarımı sentezi ve karakterizasyonu yapılacaktır. Kopolimer sentezi elektron alıcı (maleik anhidrit) elektron verici (vinil asetat) monomer sistemlerinin yük transfer kompleksleri (CTC's) üzerinden yürüyen kompleks radikal kopolimerizasyon tepkimesi ile polimerizasyonun yürütülmesi planlanmaktadır. Kopolimerizasyon sentez koşulları ile aynı polimerizasyon şartları sağlanarak farklı konsantrasyonlarda halloysit nanotüp eklenecek ve poli(MA-*ard*-VA)/halloysit nanotüplerin (P/HNT) sentezi yapılacaktır. Daha önce halloysit nanotüpün kullanılmış olduğu çalışmalarda genellikle doğal ya da sentetik polimerlerin hazır olarak kullanıldığı görülmektedir. Tez kapsamında kopolimer tasarlanan şekilde gerekli deney koşullarında sentezlenmiştir. Bu zamana kadar yapılmış olan çalışmalarda halloysit genellikle katkı maddesi olarak kullanılmış ve boş lümenlerine istenilen ajanlar yüklenilmiştir. Literatür incelendiğinde, maleik anhidrit içeren, elektron alıcı-verici monomer sistemlerinin halloysit nanotüp kil minerali ile beraber kullanılarak polimer nanokompozit oluşturduğu bir çalışma olmadığı görülmektedir. Kopolimer/halloysit nanotüpler biyoyumlu malzemelerdir. Kullanılan polimer/kil nanotüp malzeme yeşil kimya alanına katkı sağlayacak olan bir malzemedir. Klasik olarak kullanılan kemik ve diş dolgu malzemeleri insan vücudunda zamanla aşınmaya uğramaktadır ve insan sağlığına zarar vermektedir. Son yıllarda biyoyumlu nanokompozit

malzeme kullanılması en önemli nedenlerinden biri bu durumun önüne geçmektir. Bu amaç doğrultusunda polimer/kil nanokompozit malzeme sentezi yapılırken, biyouyumlu ve biyobozunur bir malzeme olan halloysit nanotüp kil mineralinin kullanılması planlanmaktadır. Çevre dostu halloysit nanotüp tek başına da farklı uygulama alanlarında kullanılabilecek bir malzeme olmasına rağmen hidrofillik yapıda olması onun kullanımını kısıtlamaktadır ve bu nedenle polimerler ile birlikte kullanılarak üstün özelliklere sahip nanomalzemeler sentezlenmektedir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

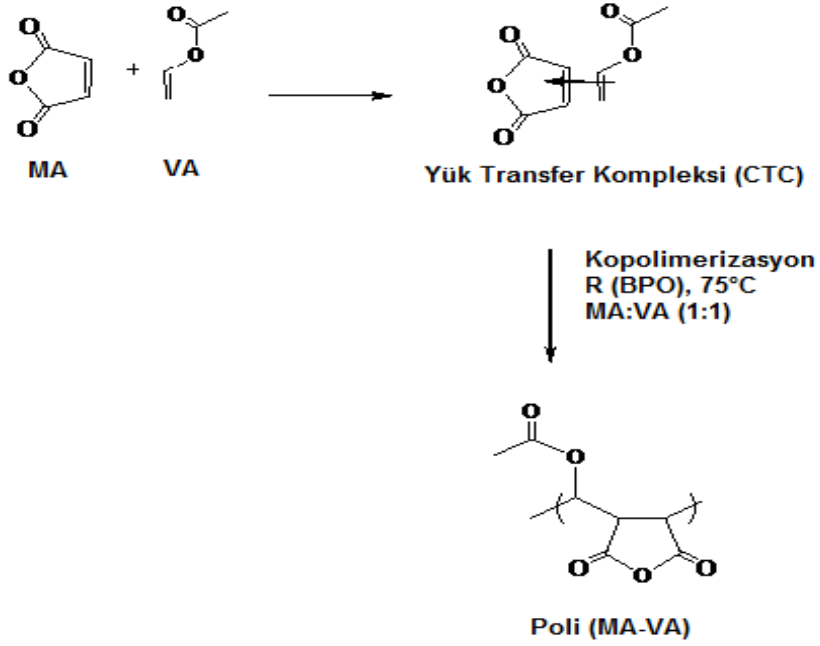
3.1. Kullanılan Malzemeler ve Kimyasallar

Polimerizasyon reaksiyonunda ve polimer-kil nanokompozitlerin sentezlenmesinde maleik anhidrit (MA), vinil asetat (VA) ve halloysit kullanılmıştır. Maleik anhidrit, kimyasal formülü $C_4H_2O_3$ olup mol kütlesi 98.01 g/mol'dür ve Sigma Aldrich'den alınmıştır. Vinil asetat kimyasal formülü $C_4H_6O_2$ olup mol kütlesi 86.09 g/mol'dür ve Fluka'dan temin edilmiştir. Halloysit (tane boyutu 100 nm'den küçüktür (Al_2O_3 min. %35, SiO_2 min. %46, Fe_2O_3 max. % 0.7, SO_3 max. %1.2) ve ESAN Eczacıbaşı'ndan temin edilmiştir. Çözücü olarak kimyasal formülü C_4H_8O metil etil keton (MEK) kullanılmış olup Fluka'dan ve çöktürücü olarak kullanılan *n*-hekzan Riedel De Haen'den alınmıştır.

3.2. Sentez Yöntemleri

3.2.1. Poli(MA-ard-VA)'ın Sentezlenmesi

Polimerizasyon reaksiyonunda monomer olarak maleik anhidrit (MA) ve vinil asetat (VA) kullanılmıştır. Kopolimer sentezi elektron alıcı (A) (maleik anhidrit) (MA)–elektron verici (D) (vinil asetat) (VA) monomer sistemlerinin yük transfer kompleksleri (CTC's) üzerinden yürüyen kompleks radikal kopolimerizasyon tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir. Kopolimerizasyon reaksiyonu, benzoil peroksit (BPO) başlatıcısı, metil etil keton (MEK) çözücüsü kullanılarak 75°C' de azot atmosferinde, monomer besleme oranı 1:1 olacak şekilde yürütülmüştür (Şekil 3.1). Monomerler çözücü içerisinde çözülerek başlatıcının ortama ilavesiyle uygun reaksiyon koşullarında 6 saat boyunca sabit sıcaklıkta, gliserin banyosunda reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kopolimer *n*-hekzan çöktürücüsü kullanılarak çözelti fazından ayrılmıştır ve saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Saflaştırılan bu kopolimer 40°C'de vakumda sabit tartıma gelinceye kadar kurutma işleminden geçirilmiştir.

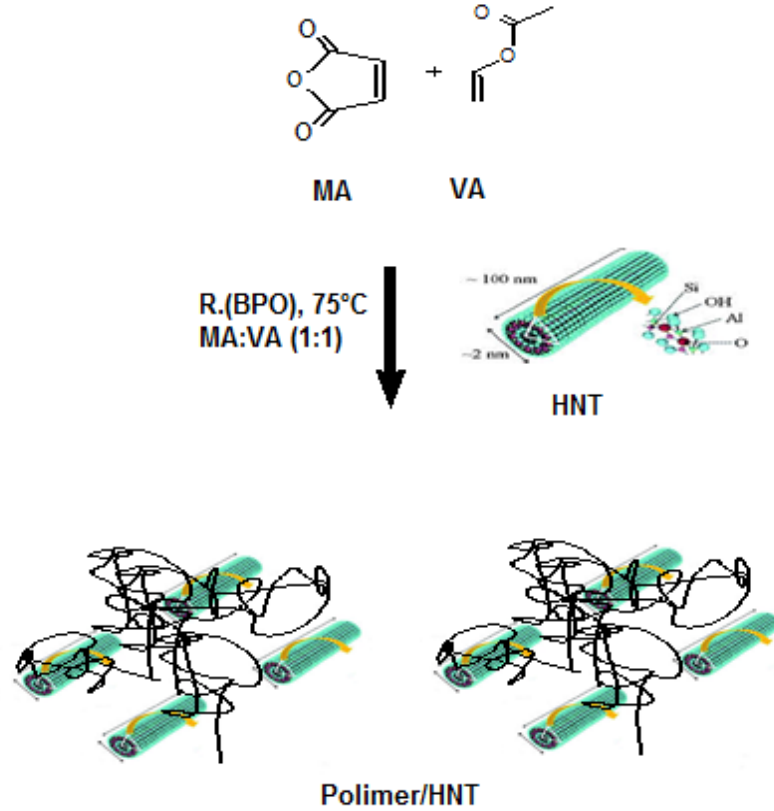


Şekil 3.1. Poli(maleik anhidrit-ard-vinil asetat) Kopolimerinin (1:1) Sentezinin Şematik Gösterimi

3.2.2. Polimer/ Kil Nanotüplerin (P/HNT) Sentezi

Poli(maleik anhidrit-ard-vinil asetat)/ halloysit nanotüplerinin (P/HNT) sentezi, kopolimer sentezi ile aynı deneysel koşullarda *in situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir. İlk basamakta, toplam monomer ve başlatıcı miktarının %1, %3, %5 ve %20 (k/k) oranlarında hazırlanan halloysit nanotüpler sırasıyla kopolimerizasyon sistemi için seçilen 5 mL çözücü içerisinde oda sıcaklığındaki gliserin banyosunda manyetik karıştırıcı kullanarak bir saat boyunca disperse edilmiştir. Aynı deney koşulları altında monomerler ortama eklenmiş, 6 mL daha çözücü ilave edilerek 3 saat boyunca dispersiyon işlemine devam edilmiştir. Son aşamada ise benzoil peroksit (BPO) başlatıcısı ve 2 mL daha çözücü ortama eklenerek 75°C sıcaklıkta gliserin banyosunda azot atmosferinde polimerizasyon başlatılmıştır ve polimerizasyon reaksiyonu 6 saat

sonunda tamamlanmıştır. Hazırlanan polimer kil nanotüpler (P/HNT) *n*-hekzan içinde çöktürülerek saf olarak elde edilmesi sağlanmıştır ve 40°C'de vakumda sabit tartıma gelinceye kadar kurutma işleminden geçirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Poli(Maleik Anhidrit-*ard*-Vinil Asetat)/Halloysit Nanotüplerinin (P/HNT) Sentezi

Toplam monomer ve başlatıcı miktarının %1'i, %3'ü, %5'i ve %20'si (k/k) oranlarında halloysit nanotüp kullanılarak sentezlenen polimer-halloysit nanotüpleri sırasıyla H1-P(MA-*ard*-VA), H3-P(MA-*ard*-VA), H5-P(MA-*ard*-VA), H20-P(MA-*ard*-VA), olarak adlandırılmıştır ve Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Hazırlanan Polimer/Kil Nanotüplerin Kodları ve Karıştırma Miktarları

Örnek Kodu	% Halloysit (k/k)*
H1-P(MA-ard-VA)	1
H3-P(MA-ard-VA)	3
H5-P(MA-ard-VA)	5
H20-P(MA-ard-VA)	20

*HNT kütlesi/ polimer kütlesi olarak verilmiştir.

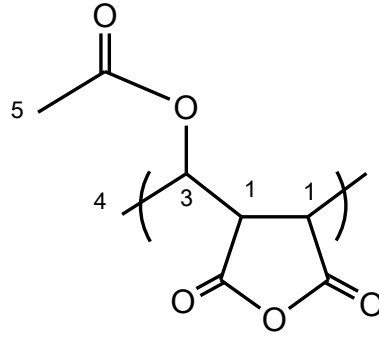
3.3. Analiz Yöntemleri

Kopolimer ve farklı halloysit konsantrasyonlarında hazırlanmış polimer/kil nanotüp malzemelerin yapısal özelliklerinin aydınlatılmasında; spektroskopik yöntemler, sırasıyla Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrometresi, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ve X-Işını Kırınım Yöntemi(ATR-FTIR, NMR (^1H ve ^{13}C) ve XRD), termal yöntemler; Termogravimetrik Analiz (TGA), Dinamik Mekanik Analiz(DMA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), adsorpsiyon yöntemi olan Brunauer, Emmett ve Teller (BET), malzemenin yüzeyleri hakkında kimyasal bilgi edinmek için yüzey analiz tekniği olan X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve görüntüleme yöntemi, Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen kopolimer/halloysit nanotüplerin hücre canlılığını kontrol etmek amacıyla hücre deneyi yapılmıştır.

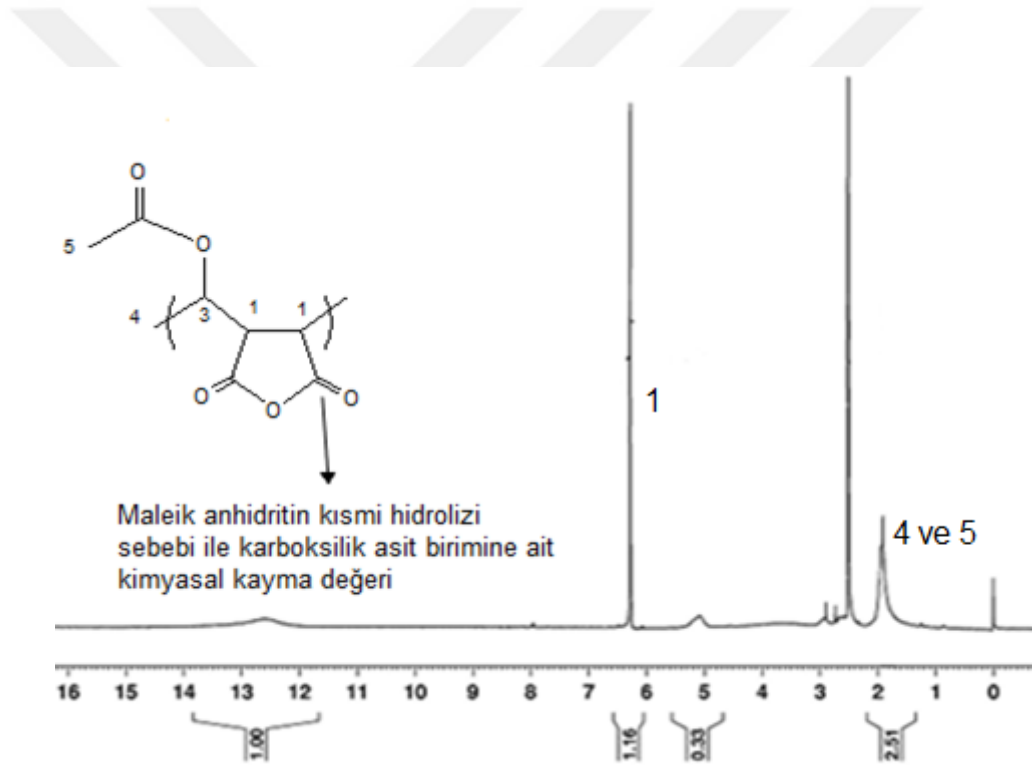
3.3.1. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi Ölçümleri

NMR spektrumu, atom çekirdeklerinin elektromanyetik ışımının radyo dalgaları bölgesinin soğurulması sonucu meydana gelmektedir. NMR, kimyasal yapıların aydınlatılmasında ve organik moleküllerin yapı analizinde kullanılan önemli yöntemlerden biridir [83]. Tüm örneklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, d-DMSO içinde çözülerek, 25°C sıcaklıkta Bruker 400 AV Ultrashield cihazı kullanılarak alınmıştır.

Şekil 3.3 ve 3.4'de sırasıyla MA-VA kopolimerine ait hidrojen atomlarının işaretlenmiş şekli ve ^1H spektrumu gösterilmektedir. ^1H NMR spektrumunda kimyasal kayma (ppm) değerleri göz önüne alınarak kopolimerin yapısı aydınlatılmıştır.



Şekil 3.3. Poli(MA-ard-VA) Kopolimerinin Hidrojen (H) Atomlarının İşaretlenmiş Şekli

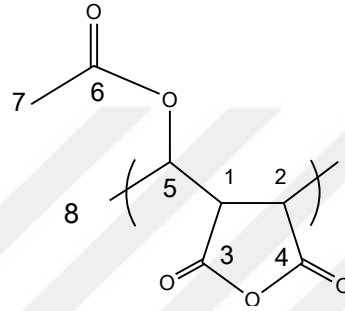


Şekil 3.4. Poli(MA-ard-VA) Kopolimerinin ^1H Spektrumu

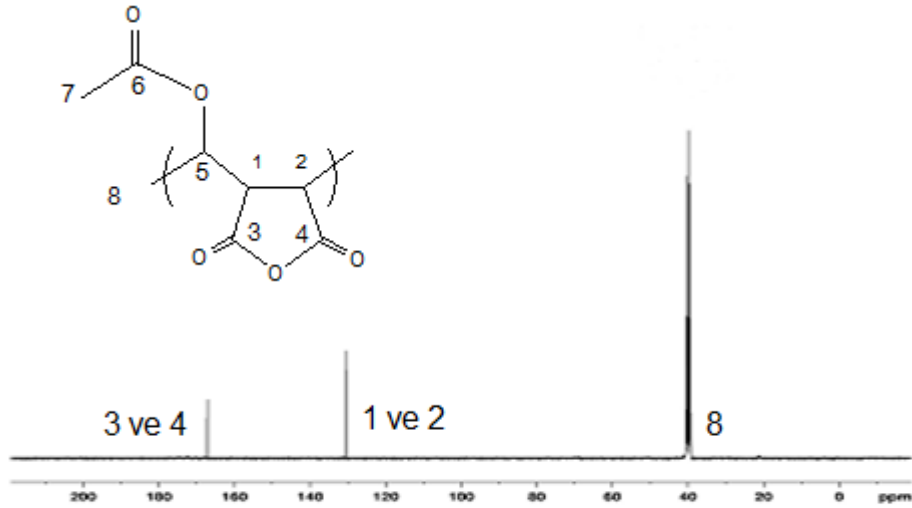
Şekil 3.4.'de kopolimerin yapısı, ^1H -NMR spektrumundaki pikler dikkate alınarak yorumlanmıştır. Maleik anhidrit birimine ait iki protonun (1H) kimyasal kayması 6.2 ppm'de görülmüştür. Ayrıca maleik anhidritin kısmi hidrolizi sebebi ile 12.5 ppm civarında karboksilik asit birimine ait kimyasal kayma olarak yorumlanmıştır [84].

Vinil asetata ait $-\text{CH}_2$ ve CH_3 protonları ise (4H ve 5H) ^1H NMR spektrumunda yaklaşık 2 ppm'de gözlemlenmektedir. 2.5 ppm'deki kimyasal kayma bandı d-DMSO çözücüsüne aittir.

Şekil 3.5'de Poli(MA-*ard*-VA) kopolimerine ait karbon atomları işaretlenmiş olup, ^{13}C -NMR spektrumunda kimyasal kayma (ppm) değerleri göz önüne alınarak kopolimerin yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.5. Poli(MA-*ard*-VA) Kopolimerinin Karbon (C) Atomlarının İşaretlenmiş Şekli



Şekil 3.6. Poli(MA-*ard*-VA) Kopolimerinin ^{13}C Spektrumu

Şekil 3.6'da 168 ppm'de gözlemlenen(3C-4C) kimyasal kayma maleik anhidrit birimindeki C=O grubuna aittir. Maleik anhidrit biriminde 130 ppm civarındaki (1C-2C) kimyasal kayma görülmüştür [85]. Şekil 3.6'de vinil asetat birimine ait-CH₂ kimyasal kayma değeri 40.6 ppm'de gözlemlenmiştir. MA ve VA'dan gelen C=O grubuna ait, 168 ppm'deki tek singlet grupların zincir boyunca aynı çevreye sahip olduklarını ve MA/VA çiftlerinin aynı konfigürasyona sahip olduğunu destekler niteliktedir. MA birimlerinden gelen iki C=O grubunun tekli pik vermesi MA-VA kopolimerinin ardışık olarak sentezlendiğinin bir kanıtıdır. VA'dan gelen ¹H ve ¹³C spektrumlarından elde edilen sonuçlar kopolimerizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir [86].

3.3.2. Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Ölçümleri

Sentezlenen polimer ve nanokompozitlerin FTIR spektrumlarının Thermo-Nicolet IS 10 ATR-FTIR spektrometresi ile 64 sayım yapılarak 4 cm⁻¹ ayıricılığında ölçüm yapılmıştır. Moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerinin uyarılması kırmızı ötesi bölgesinde (IR) soğurmayla gerçekleşmektedir.

3.3.3. X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri

Kopolimer ve polimer nanokompozitler, Rigaku DMAX 2200 XRD ($\lambda=0.15405$ nm, 40 kV ve 40 mA) cihazı ile toz halindeki örneklerin analizleri yapılmıştır. XRD yöntemi ile kristal malzemelerin atomlarının örgü yapısı ve aralarındaki mesafe X ışınlarının karakteristik bir şekilde kırınıma uğraması yoluyla belirlenmektedir. Bu yöntem polimerik malzemelerin aydınlatılmasında önemli rol oynamaktadır.

3.3.4. X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS)

HNT, kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerin yüzey analizi PHI 5000 Versa Probe cihazı kullanılarak yapılmıştır. Genel tarama için geçiş enerjisi 187.8 eV ve kısmi tarama için 58.7 eV olarak belirlenmiştir.

Genel tarama 200 μm ve kısmi tarama 100 μm spot boyutunda X ışınları ile yapılmıştır.

3.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki numunenin kütlesi zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilmektedir. Kütle yüzdesi veya kütlenin sıcaklığa karşı grafiğine termogram (termal bozunma eğrisi) denir. Kopolimer ve polimer nanokompozitlerin termal bozunma eğrileri Perkin Elmer TGA 4000 cihazı kullanılarak 10°C/dak ısıtma hızı ile 30-950°C sıcaklık aralında 20 mL/dk akış hızındaki azot atmosferinde alınmıştır.

3.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Çalışmaları

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) numune ve referans ısı akışı arasındaki farkı kontrollü bir sıcaklık farkı programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntemdir. Perkin Elmer DSC 6000 cihazı ile 10 mL/dak akış hızında, azot ortamında 10-12 mg aralığında numuneler kullanılarak analizler yapılmıştır.

3.3.7. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Ölçümleri

Dinamik mekanik analiz; polimer, kompozit gibi malzemelerin üzerine belirlenen bir frekansta artıp azalan kuvvet uygulayarak bu malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak viskoelastik özelliklerin belirlenmesini sağlayan analiz yöntemidir. Polimer/kil nanokompozit örnekleri ile Al_2O_3 (50:50 ağırlıkça %) karıştırılarak hazırlanmıştır. Sentezlenen malzemelerin DMA eğrileri TA Q800 cihazı kullanılarak, sıcaklık aralığı örnek içeriğine bağlı olarak 30°C'den 325°C'ye 3°C/min sıcaklık aralığında sabit frekansta ($W=1$ Hz) elde edilmiştir.

3.3.8. Brunauer, Emmett ve Teller (BET) Analiz Yöntemi

BET cihazı, mikro mezo veya makro boyutta gözenek içeren toz veya katı moleküllerin fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile gözenek boyutu ve dağılımının yüksek ve düşük basınçlarda belirlenmesinde kullanılır. Kopolimer ve polimer nanokompozitlerin ölçümleri Nova 2200 Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Analizi (Quantachrome, USA) cihazı ile ölçülmüştür.

3.3.9. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) Ölçümleri

Bu yöntem ile küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması esasına dayanmaktadır. Kırınım ve görüntüleme tekniklerinin bir arada kullanıldığı bu yöntemde nanometre boyutundaki malzemelerin morfolojik ve kristal yapıların belirlenmesini sağlayan bir tekniktir. Polimer/kil nanokompozitin TEM görüntüsü FEI120kV CTEM cihazı kullanılarak incelenmiştir.

3.3.10. Hücre Deneyleri

Kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerin hücre canlılık testi MTT (3-(4,5-dimetil-2-tiyazolil)-2,5-difenil-2H tetrazolyum bromür) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. MTT, renk değişikliği esasına dayanan kalorimetrik bir metottur ve biyoyumluluğun araştırılması açısından önem taşımaktadır. Hücrelerdeki canlılık değişiminin belirlenmesi için Acridine Orange/ Propidium Iodide (AO)/PI boyama tekniği kullanılmıştır.

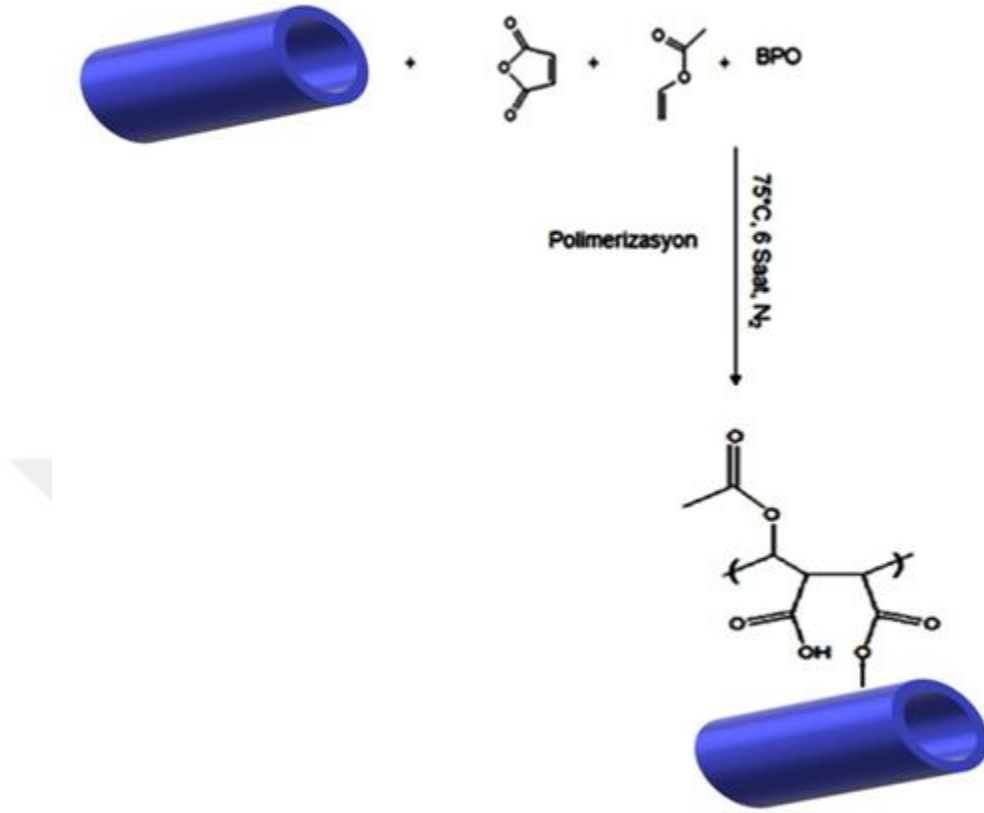
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kopolimer ve Kopolimer/Halloysit (P/HNT) Nanotüplerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Halloysit nanotüpün iç ve dış tabakada bulunan hidroksil grupları, fonksiyonel polimer matrisi ile etkileşebilecek şekilde, hidrojen bağı kurarak veya van der Waals etkileşimleri ile polimer etkileşimini sağlamaktadır.

Poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat) kopolimerinin, poli(MA-*ard*-VA) sentezi, elektron alıcı (maleik anhidrit)–elektron verici (vinil asetat) monomer sistemlerinin yük transfer kompleksleri (CTC's) oluşumu üzerinden yürüyen kompleks radikal kopolimerizasyon reaksiyonu, ardışık polimer sentezinde önemli bir yöntemdir. Maleik anhidrit (MA), elektron alıcı özelliği nedeniyle birçok monomer sistemi ile birlikte yük transfer kompleksi (CTC) oluşturması ve sulu ortamda kolaylıkla hidrolize olarak fizyolojik ortamlarda çözünürlüğünün olması nedeniyle çok özel bir monomer sistemidir. Tez kapsamında çalışılacak olan monomerlerin, ilaç taşınımı ve biyolojik aktif maddeler ile kullanımı başta olmak üzere, biyolojik alanda kullanılabilirliği düşünülerek seçilmiş olup, fonksiyonel kopolimerin nanotüp ile birlikte, dış dolgu malzemesi olarak bugüne kadar çalışılmamış olması tez çalışmasının yapılmasında motivasyon olup, teze özgün değer katmaktadır.

Kopolimer/halloysit nanotüp malzemelerin sentezi kopolimer sentezi ile aynı deney koşullarında, *in situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyon tekniği ile sentezlenmiş olup karakterizasyonu yapılmıştır. Dış dolgu malzemesi olarak kullanılması planlanan kopolimer/halloysit nanotüp malzeme, biyouyumlu olması ve insan vücudunda kullanılması açısından önem taşımaktadır. Maleik anhidrit içeren sistemler sadece dolgu malzemesi olarak değil aynı zamanda kemik implantı, kozmetik veya dişçiliğin farklı alanlarında yapılacak olan çalışmalara katkı sağlayabilecek alternatif sistemler olarak kullanılabilir [87].

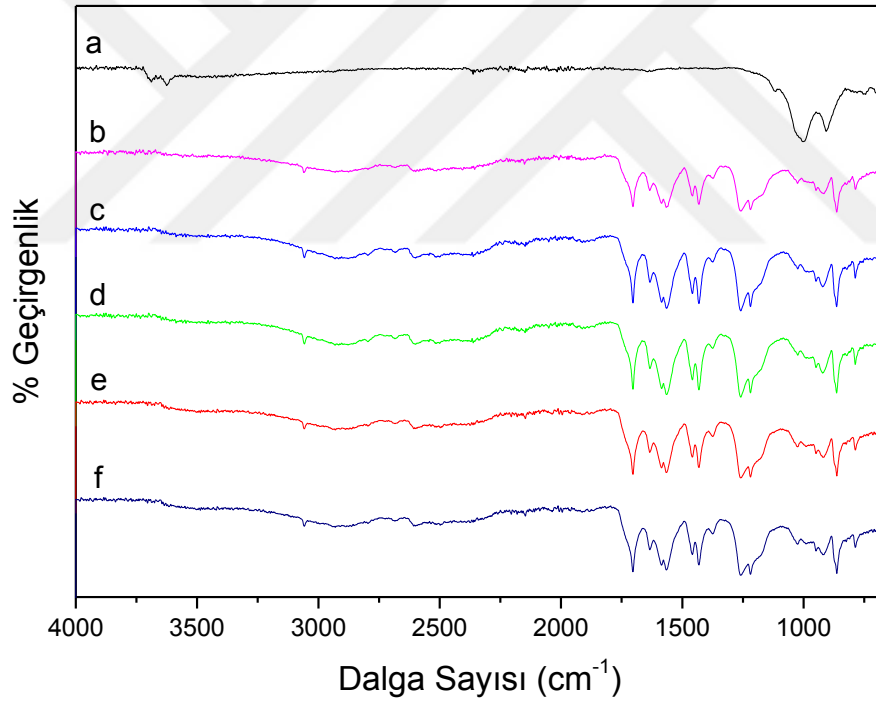


Şekil 4.1. Kopolimer/Halloysit Nanotüplerinin (P/HNT) Sentez Mekanizması

Sentezi yapılan kopolimer/halloysit nanotüplerin biyoyumlu olması, toksisitesinin az olması ve yüksek adezyon kuvveti malzemenin avantajları arasında yer almaktadır. Tez kapsamında yeni yapı ve fonksiyonellikte kopolimer/halloysit (P/HNT)'ler üretilmiştir (Şekil 4.1). Günümüzde nanoteknoloji kapsamında insan ve çevreye dost malzemelerin kullanım ihtiyacı sürekli olarak artmaktadır. HNT çevre dostu bir malzemedir ve polimerler ile oluşturduğu nanokompozit yapıların “çevre dostu nanoteknoloji” adı altında yapılan çalışmalara önemli ölçüde katkı sağlayabileceği düşünülmektedir.

4.1.1. Poli(MA-*ard*-VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (ATR-FTIR) Analizleri

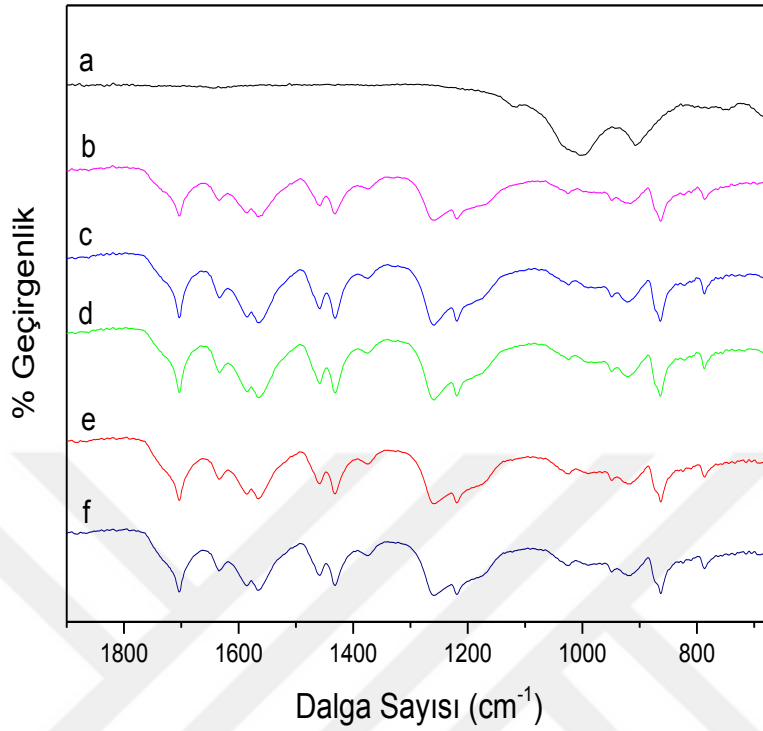
FTIR spektroskopisi, kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır ve moleküldeki bağların titreşimi, dönüşleri için gerekli miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle gerçekleşmektedir. HNT (halloysit nanotüp) ve sentezlenen poli(MA-*ard*-VA) kopolimeri, H1-P(MA-*ard*-VA), H3-P(MA-*ard*-VA), H5-P(MA-*ard*-VA) ve H20-P(MA-*ard*-VA) kopolimer/halloysit nanotüplerinin FTIR spektrumları Şekil 4.2 ve 4.3 verilmektedir.



Şekil 4.2. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin FTIR Spektrumları;
a) HNT, b) Poli(MA-*ard*-VA), c) H1-P(MA-*ard*-VA) d) H3-P(MA-*ard*-VA), e) H5-P(MA-*ard*-VA), f) H20-P(MA-*ard*-VA)

Saf halloysite ait 3691 cm^{-1} ve 3625 cm^{-1} 'de Al-OH absorpsiyonuna ait halloysitin iç yüzey hidroksil gruplarının (-OH) gerilmesi iki karakteristik titreşim bandı şeklinde gözlemlenmektedir. 3440 cm^{-1} 'de gözlenen pik halloysitin nem çekici özelliğinden dolayı yüzeyde veya tabakalar arasındaki sudan kaynaklanan -OH deformasyonu olarak açıklanmaktadır. HNT'ye ait 1118 ve 1003 cm^{-1} 'de ise düzlem içi Si-O-Si gerilmeleri gözlemlenmektedir [79, 88]. Halloysitin iç Al-OH gruplarının -OH deformasyonuna ait titreşim bandı 907 cm^{-1} 'de, Al-O-Si deformasyonuna ait bant ise 750 cm^{-1} görülmektedir (Şekil 4.2.a).

Poli(MA-*ard*-VA) kopolimerine ait FTIR spektrumu incelendiğinde, anhidrit biriminin kısmi hidrolizi sonucu -OH gerilimi 3058 cm^{-1} 'de; karbonile ait gerilmeler, 1894 ve 1703 cm^{-1} 'de verilmektedir. Maleik anhidrit halkasına ait eterik C-O-C gerilmeleri 1025 cm^{-1} ve 948 cm^{-1} 'de gözlemlenmektedir [89]. Vinil asetat birimine ait C-O-C gerilmesi 1219 cm^{-1} 'de -CH₃ 1373 cm^{-1} 'de ayrıca -CH₂ gerilmesi 1434 cm^{-1} 'de (Şekil 4.2.b) gözlenmiştir. FTIR spektrumundan elde edilen bant yorumları literatür ile karşılaştırıldığında kopolimerin başarılı bir şekilde sentezlendiği görülmektedir [84, 85, 89]. Tüm spektrumlar incelendiğinde, nanokompozit yapıların molekül içi ve molekül arası etkileşimlerinden kaynaklanan, bu yapıların üzerlerinde bulunan hidroksil gruplarının varlığı sonucunda -OH bağları bölgesinde ($3650\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) spektrumda geniş bantlar yer almaktadır. Şekil 4.3'te kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplere ait FTIR spektrumu $1900\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ dalga aralığında ayrıntılı olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.3. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin 1900-670 cm^{-1} Dalga Aralığındaki FTIR Spektrumları; a) HNT, b) Poli(MA-ard-VA), c) H1-P(MA-ard-VA) d) H3-P(MA-ard-VA), e) H5-P(MA-ard-VA), f) H20-P(MA-ard-VA)

Şekil 4.3 incelendiğinde (Şekil 4.3.c-d-e-f) halloysit nanotüp ve kopolimer arasında bağ oluşurken kütlece % halloysit miktarının artması ile beraber spektrumda gözlemlenen -OH gruplarının karakteristik bantlarında minimal ölçüde düşük frekansa doğru kayma gözlenmektedir. Bu sonuç ise artan kil miktarı ile beraber halloysit-kopolimer etkileşiminin artması ve daha güçlü hidrojen bağının oluşumu olarak açıklanabilmektedir. Kopolimere ait karbonil/karboksil birimleri ve nanotüp üzerindeki Al-OH ve Si-OH gruplarının etkileşimleri sonucu olarak kaymalar meydana gelmiştir.

Tablo 4.1. HNT ve Poli(MA-*ard*-VA) Kopolimerine ve P/HNT Ait FTIR Bantları [79, 84, 88]

Absorpsiyon Bantları (cm ⁻¹)			
HNT	Poli(MA- <i>ard</i> -VA)	Polimer/HNT	Band Yorumları
3691, 3625	—	3691, 3625	İç yüzey hidroksil gruplarının O-H gerilimi
—	3058	3058	Maleik anhidrit birimindeki karboksilik asit -OH gerilimi
3440	—	—	Tabakalar arasındaki sudan kaynaklanan O-H gerilimi
—	1894, 1724	1894, 1724	Anhidrit birimine ait -C=O gerilmesi
—	1703	1703	Vinil asetat birimine ait -C=O gerilmesi
—	1434	1434	Vinil asetat birimine ait -CH ₂ gerilmesi
—	1373	—	Vinil asetat birimine ait -CH ₃ gerilmesi
—	1219	1219	Vinil asetat birimine ait C-O-C gerilmesi
1118, 1003	—	—	Düzlem içi Si-O-Si gerilmesi
—	1025, 948	1025, 948	Anhidrit birimine ait C-O-C gerilmesi
907	—	907	Al-OH gruplarının O-H deformasyonu
750	—	—	Al-O-Si deformasyonu

Halloysit için 3691 cm⁻¹ ve 3625 cm⁻¹'de gözlemlenen iki karakteristik bandın kopolimer/kil nanokompozit oluşumundan sonra belirgin olarak gözlemlenmemesi halloysit ve kopolimer arasındaki bağ sonucunda oluşan su kaybından kaynaklanmaktadır [90]. Özellikle kütlece en fazla halloysit içeren H20-P(MA-*ard*-VA) örneğinin halloysite ve kopolimere ait titreşim bantları spektrumunda belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir.

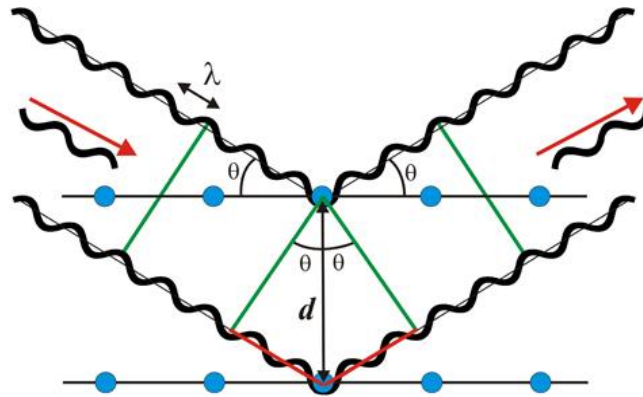
Genel olarak ATR-FTIR sonuçları değerlendirildiğinde, kütlece % HNT miktarının artmasına bağlı olarak kopolimer/halloysit nanotüplerin (P/HNT) FTIR spektrumları arasındaki hidrojen bantlarının şekli ve yer değişimi halloysit ile olan bağlanmanın açıklanmasına yardımcı olmaktadır [91].

4.1.2. Poli(MA-ard-VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin X-Işını Kırınımı (XRD) Ölçümleri

X-Işını kırınımı yönteminde, kristal fazın atom dizilimine bağlı olarak X-Işınları karakteristik bir düzen içinde kırılmaktadır. Kristallerde kırınım olayı Bragg kanunu ile fiziksel bir model oluşturmaktadır. Birbirine paralel olan atomik düzlemlere tek dalga boylu X-ışınları gönderildiğinde ışınlar yansımaya uğramaktadır, bu ışınların kristal düzlem ile yaptıkları θ açısı ölçülmekte ve düzlemler arası d mesafesi,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \dots\dots\dots(4.1)$$

4.1'de verilen eşitlik kullanılarak hesaplanmaktadır (λ =X-Işını dalga boyu, n =kırınım mertebesi) [92]. X-Işınlarının kristal düzlemden yansımalarının şematik gösterimi Şekil 4.4'de verilmektedir.

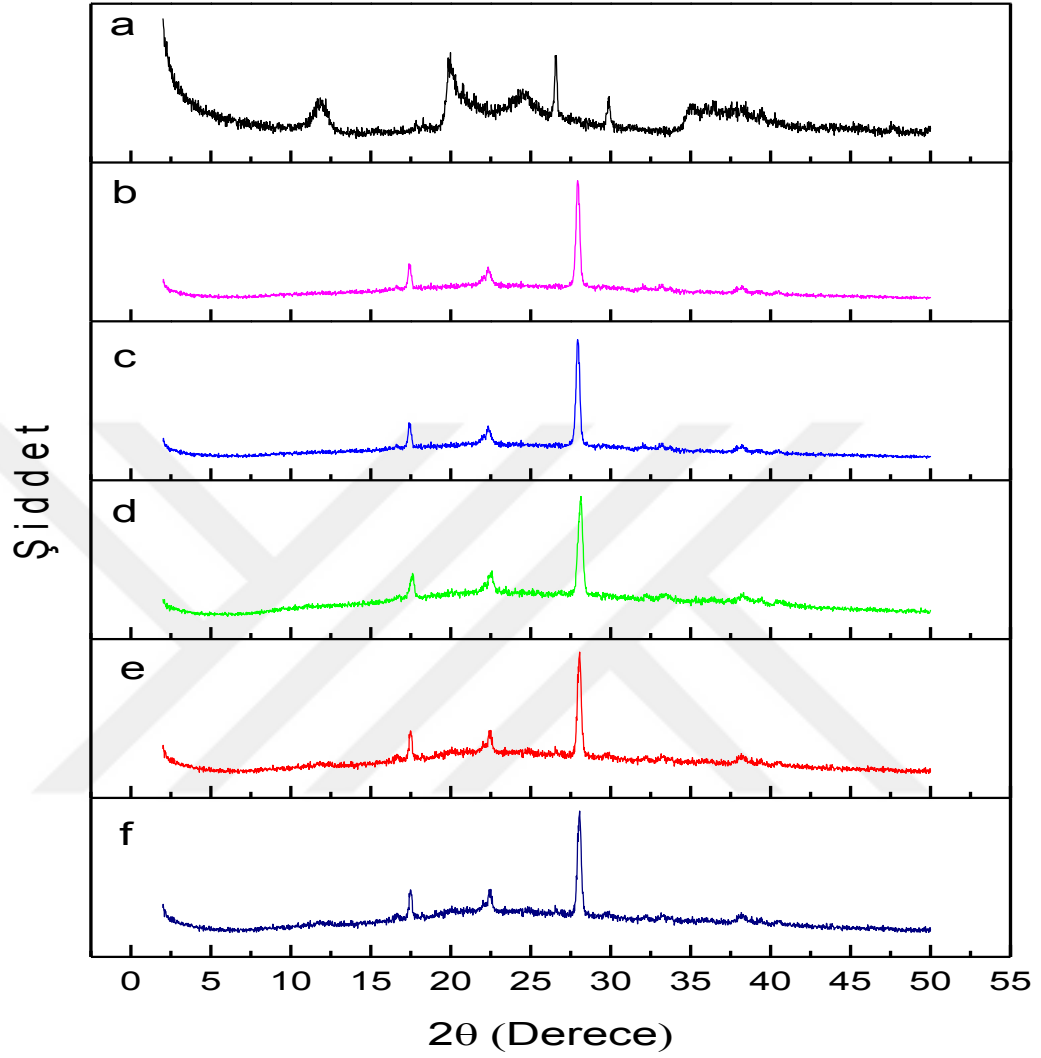


Şekil 4.4. X-Işınlarının Kristal Düzlemden Yansıması [93]

X-Işını kırınım yöntemi, polimer/kil nanokompozit malzemenin aralanmış tabakalı ya da eksfoliye yapıda nanokompozit olup olmadığı ve polimer/kil arasında bağlanmanın nasıl gerçekleştiği konusunda, tabakalar arası mesafe (d) dikkate alınarak yorum yapılmasını sağlamaktadır [94]. XRD yönteminde, malzeme davranışı kristal miktarı ile incelenabilmektedir. HNT, sentezlenen poli(MA-*ard*-VA) H1-P(MA-*ard*-VA), H3-P(MA-*ard*-VA), H5-P(MA-*ard*-VA), H20-P(MA-*ard*-VA) kopolimer/halloysit nanotüp örneklerine ait XRD desenleri Şekil 4.5'te verilmiştir.

Şekil 4.5'te verilen halloysite ait $2\theta=12^\circ$ 'de bulunan karakteristik pik, halloysit kil mineralinin çok duvarlı yapıda olduğunu doğrulamaktadır ve tabakalar arasındaki boşluk (d) Bragg eşitliği ($n\lambda = 2d\sin\theta$) kullanılarak 0.719 nm bulunmuş olup bu değer ise halloysitin dehidrat formuna ait olduğu belirlenmiştir. Halloysitin yüksek adezyon kuvvetlerinin sonucu tüp formunda bulunması ise $2\theta=20^\circ$ 'de bulunan pik varlığı ile tespit edilmiştir [95] (Tablo 4.2).

Halloysit-kopolimer sentezi gerçekleştiğinde; $2\theta = 20^\circ$ ve $2\theta=24,5^\circ$ da HNT'ye ait iki karakteristik pik gözlenmektedir [90, 96, 97] ve nano yapılarının içerisindeki %kütlece halloysit miktarının artması ile beraber bu pikler daha belirgin hale gelmiştir. Halloysitin tüp formuna ait bu piklerin belirginleşmesi halloysit tabakalarının polimer zinciri içinde dağıldığı ve kopolimer/halloysit nanotüplerinin başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermektedir [98].



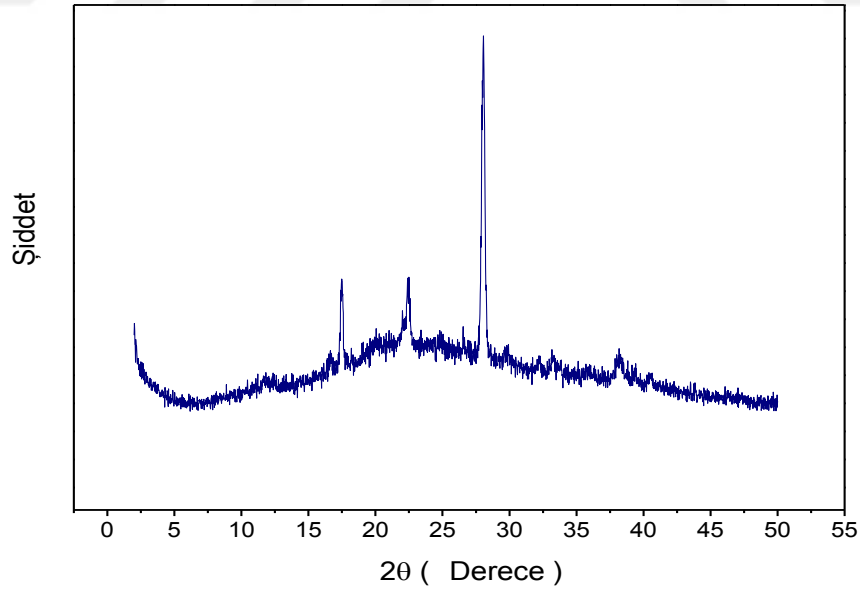
Şekil 4.5. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin XRD Desenleri; a) HNT, b) Poli(MA-*ard*-VA), c) H1-P(MA-*ard*-VA) d) H3-P(MA-*ard*-VA), e) H5-P(MA-*ard*-VA), f) H20-P(MA-*ard*-VA)

Tablo 4.2’de kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerinin tabakalar arasındaki *d* mesafesi verilmektedir.

Tablo 4.2. Kopolimer ve Kopolimer/Halloysit Nanotüplerinin XRD Sonuçları

ÖRNEKLER	2 θ (°) açısındaki tabakalar arası mesafe, d (nm)					
	12	18	20	28	38	40
Halloysit	0.730	0.485	0.447	-	-	-
Poli(MA- <i>ard</i> -VA)	-	0.509	-	0.319	0.235	0.222
H1-P(MA- <i>ard</i> -VA)	-	0.502	-	0.316	0.282	0.223
H3-P(MA- <i>ard</i> -VA)	0.721	0.501	-	0.315	0.234	0.221
H5-P(MA- <i>ard</i> -VA)	0.788	0.506	0.442	0.317	0.234	0.228
H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	0.755	0.502	0.443	0.315	0.234	0.228

Tablo 4.2’de verilen kopolimere ait $2\theta=18^\circ$ ve $2\theta=28^\circ$ ’deki d mesafelerinde %HNT miktarı arttıkça belirgin bir değişim gözlemlenmemekle birlikte %HNT miktarı en fazla olan ve H20-P(MA-*ard*-VA) örneğinde halloysite ait olan pikler belirgin bir şekilde gözlemlenmektedir (Şekil 4.6).



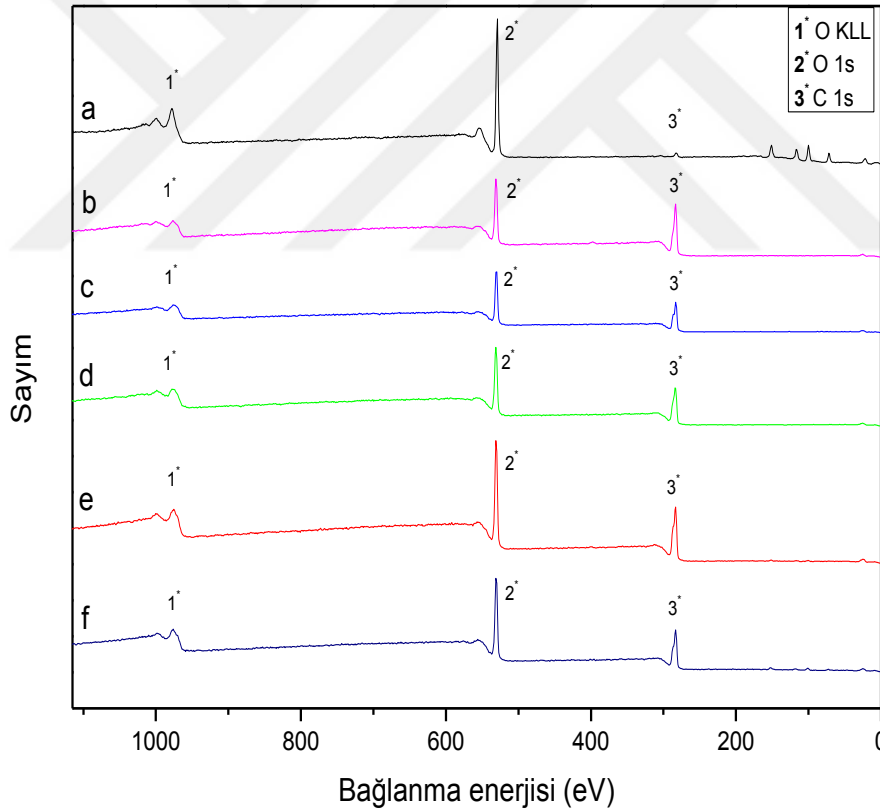
Şekil 4.6. H20-P(MA-*ard*-VA) Kopolimer-Halloysit Nanotüpe ait XRD Deseni

Genel olarak XRD sonuçları değerlendirildiğinde ve tabloda verilen d mesafeleri incelendiğinde, %HNT miktarının en yüksek olduğu durumlarda dahi kopolimer ile

benzer XRD desenleri elde edilmesi kopolimer ve halloysit arasındaki bağlanmanın halloysit yüzeyinde gerçekleşmesi şeklinde yorumlanmaktadır.

4.1.3. Poli(MA-*ard*-VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (XPS) Analizleri

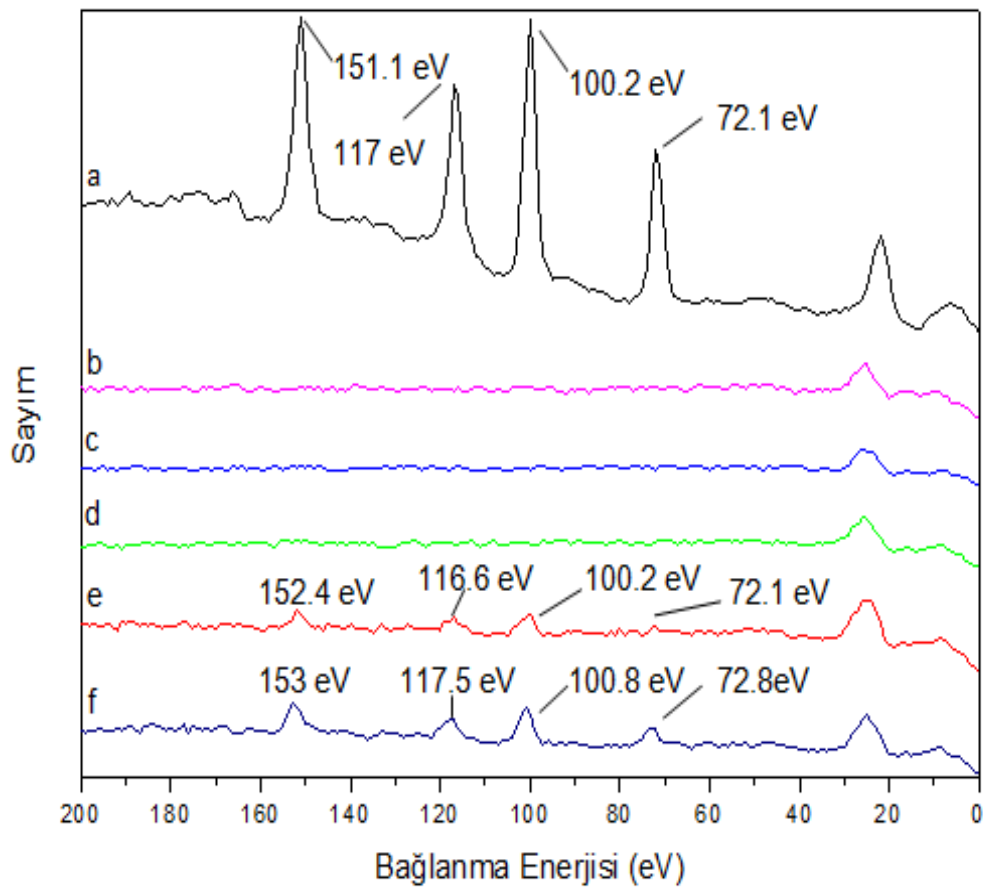
X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS), elektronları enerjilerine göre sınıflandırarak, malzemenin yüzey ve arayüzlerinin elementel ve moleküler bileşenlerinin belirlenmesi için kullanılan kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) olarak da adlandırılan bir yöntemdir.



Şekil 4.7. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin XPS Spektrumları; a) HNT, b) Poli(MA-*ard*-VA), c) H1-P(MA-*ard*-VA) d) H3-P(MA-*ard*-VA), e) H5-P(MA-*ard*-VA), f) H20-P(MA-*ard*-VA)

XPS ile her elementin kendine özgü olan bağlanma enerjileri ölçülerek, halloysit ve kopolimer/halloysit nanotüplerinin yapıları aydınlatılmıştır. HNT, kopolimer, kopolimer/halloysit nanotüplerine ait XPS spektrumları Şekil 4.7’de verilmiştir.

HNT’ye ait XPS spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.7.a), O 1s bandı 529 eV’da, HNT içindeki Al-O ve Si-O bağlanmalarını göstermektedir. 284 eV’da ise karbon bantları gözlenirken, Si 2s/2p ve Al 2s/2p bantları ve 166-66 ev aralığında gözlenmektedir. Ayrıca 1000 eV’da oksijene ait O KLL bantları Auger etkisinden kaynaklanan O 2p’ye aittir [99].



Şekil 4.8. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin 0-200 eV Arasındaki Bağlanma Enerjisi a) HNT, b) Poli(MA-ard-VA), c) H1-P(MA-ard-VA) d) H3-P(MA-ard-VA), e) H5-P(MA-ard-VA), f) H20-P(MA-ard-VA)

X-Işınının malzemenin yüzeydeki 10 nm'lik kısım hakkında sonuç verildiği bilinmekle beraber, HNT duvar kalınlığının ortalama olarak 20 nm'den fazla olması nedeni ile halloysit nanotüpün iç kısmında bulunan Al-OH grupları hakkında ayrıntılı bilgi edinilmesini zorlaştırmaktadır [100].

Şekil 4.8'de HNT, kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerin bağlanma enerjileri 0-200 eV aralığında ayrıntılı olarak incelenmiştir. Sentezlenen malzemedeki %HNT miktarının artması ile birlikte (Şekil 4.8.e-f) HNT'ye ait karakteristik Si 2s/2p ve Al 2s/2p bandları 155-75 eV aralığında belirginleşmeye başlamaktadır. Bu durum halloysite bağlanmanın yüzeyden gerçekleştiğini ve kopolimer/halloysit nanotüplerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlar niteliktedir [101].

Tablo 4.3. XPS Sonuçları % Atom İçerikleri; a) HNT, b) Poli(MA-*ard*-VA), c) H1-P(MA-*ard*-VA) d) H3-P(MA-*ard*-VA), e) H5-P(MA-*ard*-VA), f) H20-P(MA-*ard*-VA)

Atom (%)	a	b	c	d	e	f
C 1s	6.6	69.4	61.4	63.0	60.0	58.3
O 1s	69.5	28.6	38.6	37.0	39.3	38.9
Al 2p	11.1	—	—	—	—	1.7
Si 2p	12.9	—	—	—	0.8	1.1

Kopolimer/kil nanokompozit örneklerinden %kütlece HNT miktarı en fazla olan H20-P(MA-*ard*-VA) örneğinde Si ve Al bandları belirginleşmiş fakat alüminyum, silisyum ve oksijen konsantrasyonlarında azalma gözlemlenmiştir. Bu durum polimer ve halloysit arasındaki bağlanmanın oksijen köprüleri ile olan mekanizmasını doğrulamaktadır (Tablo 4.3) [101]. %20ve %5'lik HNT içeren

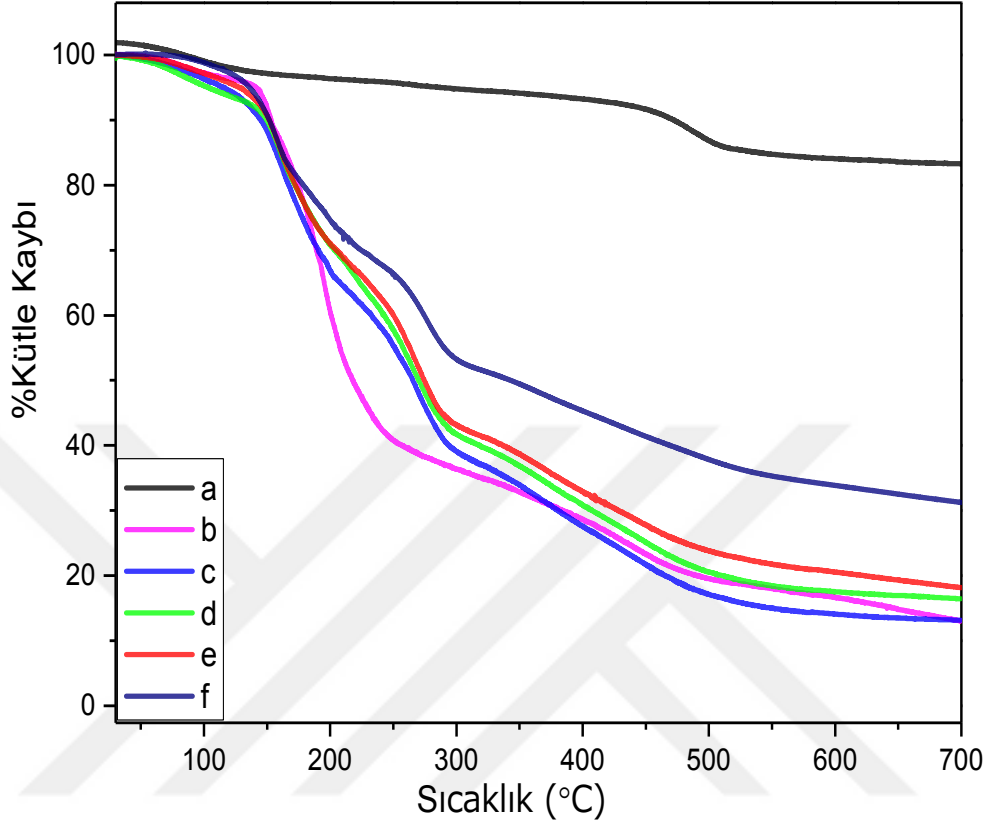
nanoyapılarda Si ve Al 2p'nin bağlanma enerjisinin HNT içeriğine bağlı olarak artarak gözlenmesi halloysit ve polimer arasında meydana gelen hidrojen bağından kaynaklandığı şeklinde yorumlanmaktadır [102].

4.1.4. Poli(MA-*ard*-VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Termogravimetrik Analiz (TGA) Ölçümleri

TGA yönteminde, deney numunesi, sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Termogravimetrik ölçümler ile malzemenin oksidasyonu, bozunması veya uçucu moleküllerin kaybına bağlı olarak kütledeki değişim değerleri elde edilmektedir. Termogravimetri genellikle malzemenin kaç basamaklı bir ısısal bozunma tepkimesi verdiği, bu basamakların başlangıç ve bitiş sıcaklıkları hakkında bilgi vermektedir. Isısal bozunma sıcaklıkları termogram üzerinden saptanması ile birlikte ürün performansı hakkında yorum yapılarak malzemenin uygulama alanının belirlenmesine yardımcı olmaktadır.

HNT, poli(MA-*ard*-VA) kopolimeri ve kopolimer/halloysit nanotüplerinin; H1-P(MA-*ard*-VA), H3-P(MA-*ard*-VA), H5-P(MA-*ard*-VA), H20-P(MA-*ard*-VA) termogramları 30-700°C arasında kaydedilmiştir ve sıcaklık (°C)-kütle kaybı (%) sırası ile Şekil 4.9' da ve Tablo 4.4'te verilmektedir.

TGA termogramı incelendiğinde; Saf halloysit için 150°C'deki kütle kaybı, tabakalar arası suyun uzaklaştırılmasından ve halloysit yüzeyinde absorplanmış olan sudan ileri gelmektedir [86]. HNT, polimer ile kıyaslandığında termal kararlılığı yüksek bir malzeme olmasından dolayı bozunmaya yaklaşık 400 °C civarında başlamaktadır [87, 103]. 475-575°C arasında gözlemlenen %kütle kaybı ise Al-OH gruplarının dehidroksilasyona uğraması ve OH gruplarının ayrılmasından dolayı gözlenmiştir. Ayrıca HNT için, 700 °C'de %18,6'lık kütle kaybı, mineral safsızlıkları ve alümina kaybindan kaynaklanmaktadır [87].



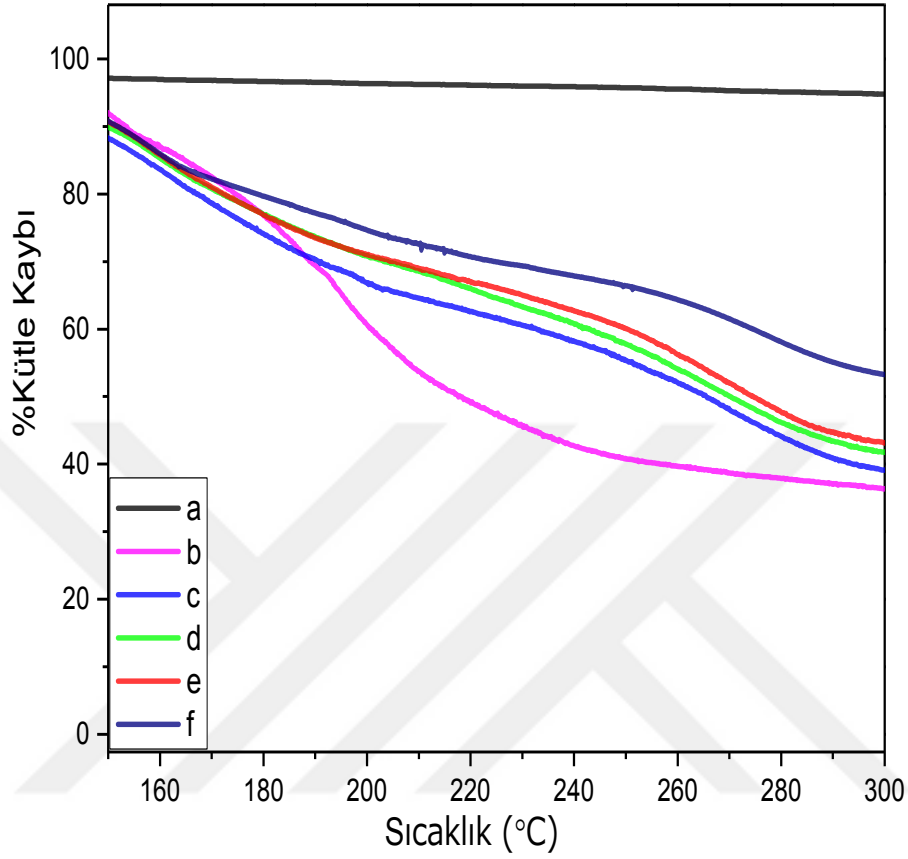
Şekil 4.9. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanokompozitlerin TGA Termogramları; a) HNT, b) Poli(MA-ard-VA) c) H1-P(MA-ard-VA), d)H3-P(MA-ard-VA), e) H5-P(MA-ard-VA),f) H20-P(MA-ard-VA)

Şekil 4.9.b termogramı incelendiğinde; Poli(MA-ard-VA) kopolimeri için yaklaşık 150°C'deki ilk kütle kaybı maleik anhidritteki asetik asit gruplarından bağımsız olarak vinil asetat gruplarının ayrılmasından dolayı kütlece %8'lik bir kayıp olarak kaydedilmiştir. İkinci bozunma ise kopolimere ait karboksil gruplarından kaynaklanmaktadır. 215°C'de gözlemlenen %50 kütle kaybı ise maleik anhidrit ünitelerindeki anhidrit halkalarının parçalanması şeklinde yorumlanmaktadır [104].

Tablo 4.4. HNT ve Kopolimer/Halloysit Nanotüplerinin Termoanalitik Sonuçları

ÖRNEKLER	Sıcaklık (°C)- Kütle Kaybı (%)			
	100	300	500	700
Halloysit	2.9	7.1	15.0	18.6
P(MA- <i>ard</i> -VA)	2.7	63.6	80.5	86.9
H1-P(MA- <i>ard</i> -VA)	3.5	60.7	82.7	86.7
H3-P(MA- <i>ard</i> -VA)	4.6	58.2	79.3	83.5
H5-P(MA- <i>ard</i> -VA)	2.8	56.8	75.8	81.8
H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	1.2	46.8	62.7	68.8

Şekil 4.9.c-d-e-f'de verilen kopolimer/halloysit nanotüplerinin termogramlarından yola çıkarak, %kütlece HNT oranı artış gösterdikçe nanoboyuttaki kil tabakalarının miktarının artacağı ve kopolimer ile arasında bağlanma gerçekleşeceği için sıcaklıkla bozulan ürünlerin ortamdan daha zor uzaklaşacağı gözlenmektedir [105]. Tablo 4.4 incelendiğinde kopolimer-halloysit arasındaki bağlanmaya bağlı olarak termal kararlılığın arttığı ve H20-P(MA-*ard*-VA) örneğinin sonuçları değerlendirildiğinde halloysitin yüksek termal kararlılığa sahip olmasından dolayı, kopolimer ve diğer kopolimer/halloysit nanotüp örnekleri ile karşılaştırıldığında kütle kaybının daha az olduğu görülmüştür (500°C için halloysit miktarı en fazla olan örnek için kütle kaybı % 62.7). HNT, kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerinin 150-300°C arasındaki %kütle kaybı-sıcaklık termogramları Şekil 4.10'da ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

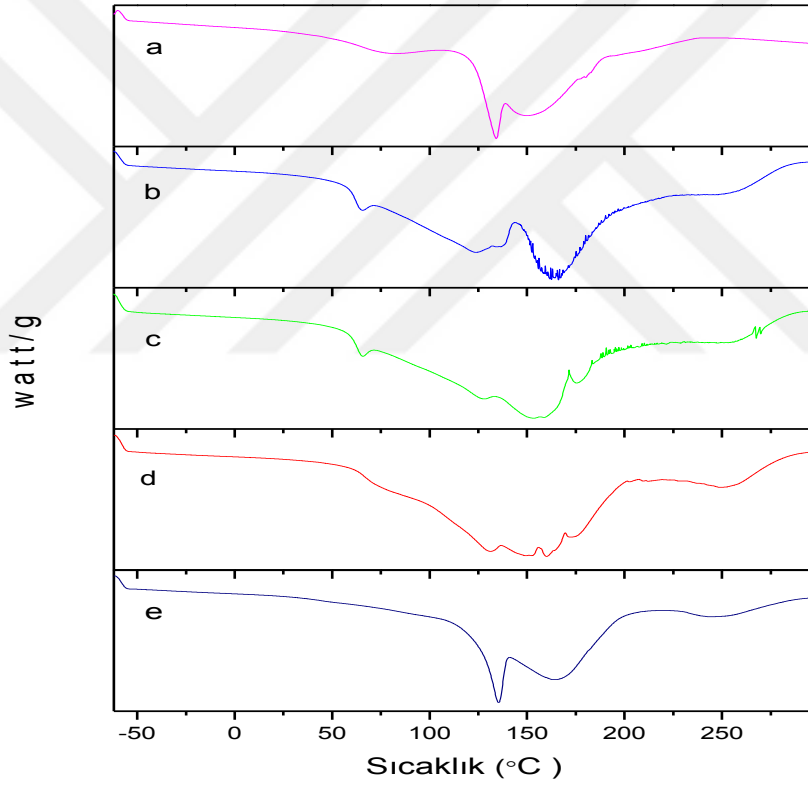


Şekil 4.10. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanokompozitlerin 150-305°C Arasındaki TGA Termogramları; a) HNT, b) Poli(MA-ard-VA), c) H1-P(MA-ard-VA), d)H3-P(MA-ard-VA), e) H5-P(MA-ard-VA), f) H20-P(MA-ard-VA)

% HNT miktarının artması ile termal kararlılığın arttığı gözlemlenmiş, Tablo 4.4 ile sonuçlar desteklenmiştir. 150°C'den sonra kopolimerde gözlenen kütle kaybının oluşturulan kopolimer/halloysit nanotüplerde daha az gözlenmesi halloysitin yüksek termal kararlılığına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Halloysit miktarı arttıkça malzemenin bozunma oranının azaldığının gözlenmesi polimer/kil nanokompozitlerin elde edilmesinde kullanılan *in situ* metodunun nanokompozit oluşturmada etkili olduğunu destekler niteliktedir.

4.1.5. Poli(MA-*ard*-VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Ölçümleri

Diferansiyel taramalı kalorimetre, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanmaktadır. DSC analizinde TGA'dan farklı olarak kimyasal bozunmaların yanında fiziksel değişimleri incelemek mümkündür. Kopolimer, kopolimer/halloysit nanotüplerinin DSC termogramları Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.11.Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanokompozitlerin DSC Termogramları;
a) Poli(MA-*ard*-VA) b) H1-P(MA-*ard*-VA), c) H3-P(MA-*ard*-VA), d) H5-P(MA-*ard*-VA), e) H20-P(MA-*ard*-VA)

Kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerin DSC termogramları incelendiğinde camsı geçiş sıcaklığı ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Polimerler camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üzerinde vizkoelastik davranış sergiler ve bu polimerler için ayırt edici bir özelliktir. Şekil 4.11'de kopolimer ve %kütlece farklı HNT oranlarında

sentezlenen kopolimer/halloysit nanotüplerin DSC termogramlarından elde edilen T_g sıcaklıkları Tablo 4.5'te verilmektedir.

Tablo 4.5.Kopolimer ve Kopolimer/Halloysit Nanotüplerine Ait T_g Değerleri

	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g °C)
Örnekler	DSC
P(MA- <i>ard</i> -VA)	63
H1-P(MA- <i>ard</i> -VA)	65
H3-P(MA- <i>ard</i> -VA)	68
H5-P(MA- <i>ard</i> -VA)	72
H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	75

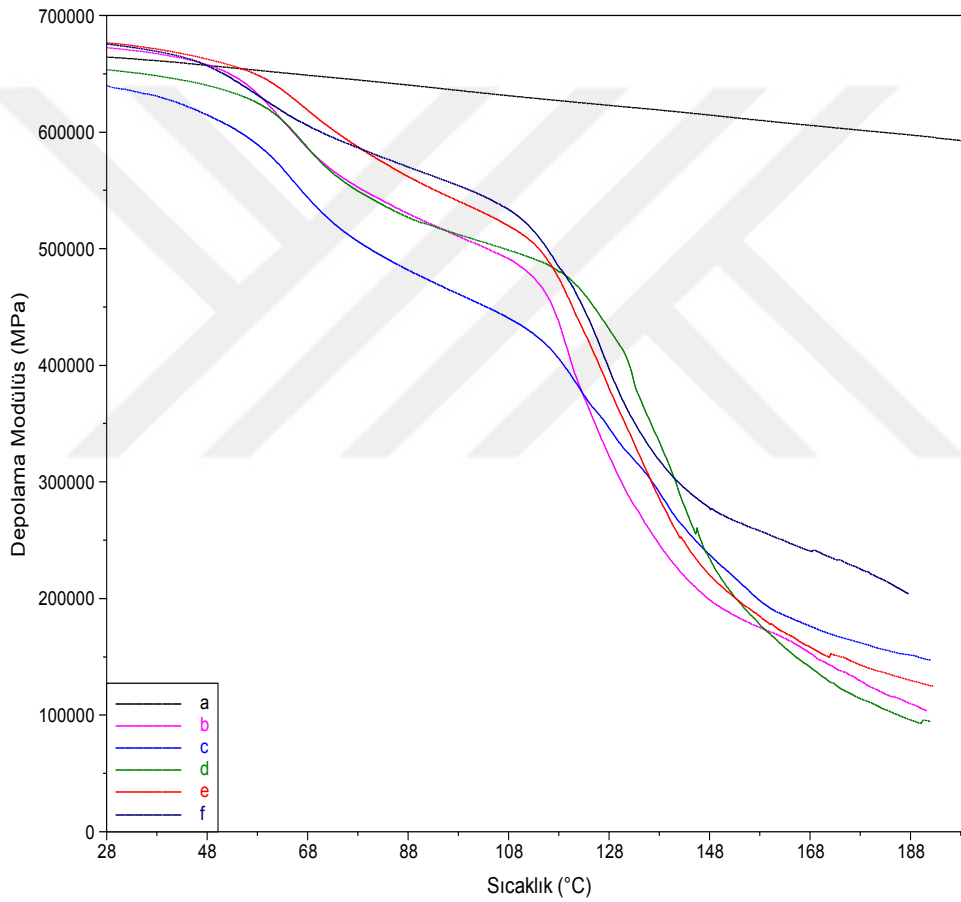
Tablo 4.5 incelendiğinde, %HNT miktarı arttıkça T_g sıcaklığının artması, kopolimer/kil nanotüplerinin elastik olarak depoladığı enerjiyi tutma yeteneğinin arttığı gözlemlenmektedir. %Halloysit oranı en fazla olan örnekte polimere ve kopolimer/halloysit nanotüplere göre camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek olması bu durumu açıklar niteliktedir.

4.1.6. Poli(MA-*ard*-VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Dinamik Mekanik Analiz (DMA) Ölçümleri

Polimer/kil nanokompozitlerin dinamik davranışları, uygulama alanlarının belirlenmesinde ve işlenme proseslerinin öngörülmesi açısından önem taşımaktadır. Polimerik malzemelerin mekanik özellikleri, hem elastik hem viskoz özellik göstermelerinden dolayı onların viskoelastisitesi ile ifade edilmektedir. Bu yöntemde malzemelere uygulanan kuvvete göre yer değiştirmedeki faz kayması ölçülerek enerji kaybı özellikleri tayin edilmektedir. Viskoelastik bu malzemelerin mekanik özellikleri; sıcaklık, zaman ve frekansa göre belirlenmektedir.

Depolama modülü (SM) (G'), bir malzemenin enerjiyi elastik olarak saklayabilme yeteneğini temsil ederken, kayıp modülü (LM) (G'') ise malzemenin enerjisini dağıtabilmesinin bir ölçüsüdür. $\tan \delta$, kayıp modülünün depolama modülüne oranı ile elde edilmektedir ($\tan \delta = G'' / G'$). Polimer bazlı kompozit malzeme elde

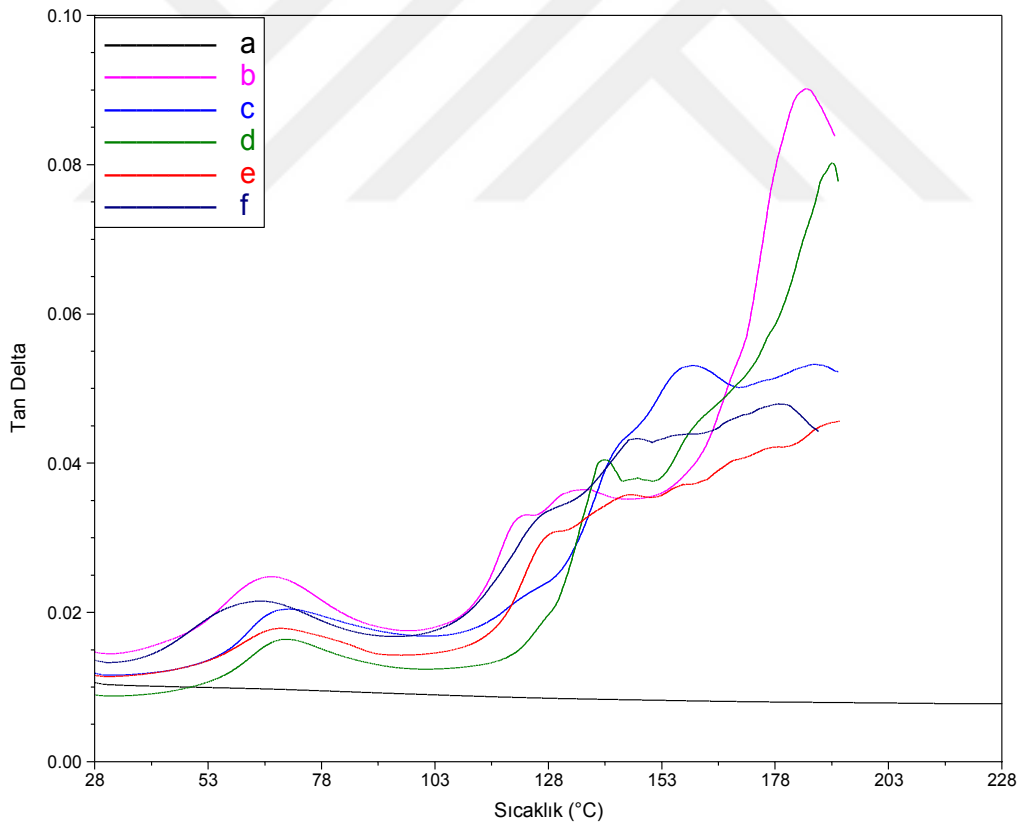
edilirken kullanılacak olan bileşenlerin boyutu malzemenin mekanik özelliklerini etkilemektedir. Polimer/kil nanokompozitleri üstün mekanik özellikler gösteren malzemelerdir [91, 98]. Şekil 4.12’de halloysit, poli(MA-*ard*-VA) kopolimeri, H1-P(MA-*ard*-VA), H3-P(MA-*ard*-VA), H5-P(MA-*ard*-VA), H20-P(MA-*ard*-VA) kopolimer/halloysit nanotüp örneklerine ait depolama modülüs-sıcaklık eğrileri (SM-T) verilmiştir.



Şekil 4.12. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin Depolama Modülüs-Sıcaklık Eğrileri; a) HNT, b) Poli(MA-*ard*-VA), c) H1-P(MA-*ard*-VA) d) H3-P(MA-*ard*-VA), e) H5-P(MA-*ard*-VA), f) H20-P(MA-*ard*-VA)

Şekil 4.12.a’ da verilen saf halloysitin kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplere kıyasla yüksek depolama modülüsüne sahip olduğu görülmüştür (yaklaşık 600000 üzeri). Şekil 4.12’de verilen eğrilerde, halloysit miktarının artması ile birlikte

özellikle camı geçi sıcaklığından önce depolama modülüsünde önemli derecede artma gözlemlenmiştir. Kütlece %5 ve %20 HNT içeren (Şekil 4.12.e-f) polimer nanokompozitlerin enerjiyi depolama yeteneği kopolimer, kütlece %1 ve %3 HNT içeren (Şekil 4.12.b-c-d) kopolimer/kil nanokompozitlere oranla daha fazla artış göstermektedir. HNT'nin katkısı ile H5-P(MA-*ard*-VA) ve H20-P(MA-*ard*-VA) örneklerinin depolama modülüsündeki artış iki farklı bakış açısı ile açıklanabilir. İlk yaklaşımda, polimer ve HNT arasındaki etkileşimler polimer zincirinin hareketliliğini sınırlandırabilmektedir. İkinci yaklaşımda ise kütlece fazla HNT yüklendiğinde polimer ve nanokil arasındaki etkileşimin oluşması depolama modülüsün artmasına neden olmaktadır [106]. Yukarıda bahsedilen iki bakış açısında halloysitin özellikle kütlece yüzde olarak fazla kullanıldığı (%5 ve %20 HNT) durumlarda polimer ile halloysit arasındaki etkileşimi açıklar niteliktedir.



Şekil 4.13. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanotüplerinin Tan δ Sıcaklık Eğrileri; a) HNT, b) Poli(MA-*ard*-VA), c) H1-P(MA-*ard*-VA) d) H3-P(MA-*ard*-VA), e) H5-P(MA-*ard*-VA), f) H20-P(MA-*ard*-VA)

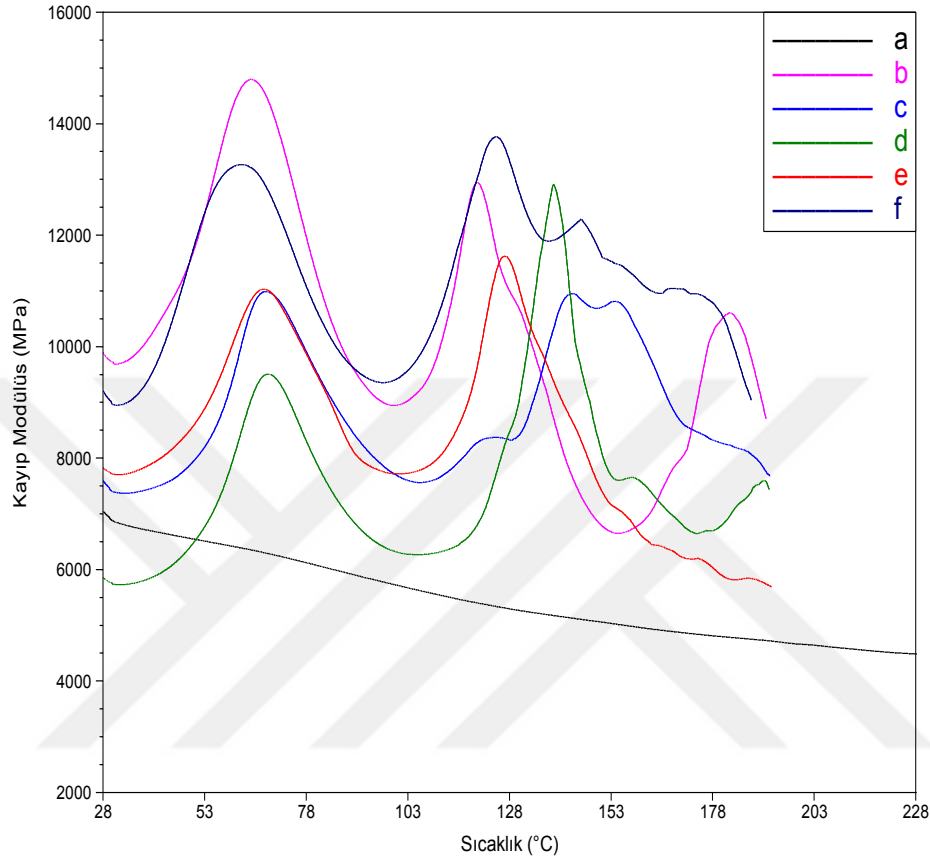
HNT, kopolimer ve kopolimer/kil nanotüplerinin pik maksimumlarının karşılaştırıldığı $\tan \delta$ -sıcaklık eğrileri Şekil 4.13'te verilmiştir. $\tan \delta$ grafiğindeki tepe noktası camı geçiş sıcaklığını (T_g) göstermektedir. Amorf yapıdaki bir polimer örneğinde polimer zincirleri rastgele düzenlenmiş biçimde bulunmaktadır ve bu tür polimerler camı bir davranış içinde kırılğan yapıdadırlar. Bu bölgede sıcaklık artışı ile beraber hacim düşük düzeyde artar ve ısıtılmaya devam edilirse amorf örnek camı geçiş sıcaklığı denilen T_g noktasında yumuşar ve kauçuğumsu bir hal alır [109]. Kopolimer ile farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış kopolimer/halloysit nanotüp örnekleri karşılaştırıldığında halloysit miktarı arttıkça T_g sıcaklığının arttığı görülmektedir. Bu durum polimer ve HNT arasındaki etkileşimin, polimer zincirinin hareketlerini kısıtlandığı ve camı geçiş sıcaklığını (T_g) etkilediğinin bir göstergesidir ve kopolimer ve halloysit kili arasındaki güçlü etkileşimden kaynaklanmaktadır [107, 108].

Kopolimer ve kopolimer/kil nanotüplerinin DMA eğrilerinden elde edilen T_g sıcaklıkları Tablo 4.6'da verilmiştir. T_g sıcaklık değerleri camı bölgenin (70°C)'nin altında çok büyük farklılıklar göstermemesine rağmen camı geçiş bölgesinde (70°C - 130°C) arasında %HNT miktarının artması ile birlikte değişim göstermektedir. Tablo 4.6'da verilen T_g değerleri ile destekleneceği üzere %HNT miktarı arttıkça kopolimer/kil nanotüplerinin elastik olarak depoladığı enerjiyi tutma yeteneğinin arttığı gözlemlenmektedir. H20-P(MA-*ard*-VA) örneğinin T_g sıcaklığındaki küçük miktardaki düşme ağırlıkça %10'un üzerinde kullanılan HNT miktarı ile beraber kopolimer/halloysit nanotüp arasındaki bağın, moleküller arası etkileşimlerin değişmesine neden olarak camı geçiş sıcaklığının düşmesi şeklinde yorumlanmıştır [110].

Tablo 4.6. Kopolimer ve Kopolimer/Halloysit Nanotüplerine Ait T_g Değerleri

	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g) ($^\circ\text{C}$)
Örnekler	DMA
P(MA- <i>ard</i> -VA)	72
H1-P(MA- <i>ard</i> -VA)	73
H3-P(MA- <i>ard</i> -VA)	76
H5-P(MA- <i>ard</i> -VA)	77
H20-P(MA- <i>ard</i> -VA)	68

HNT, kopolimer ve kopolimer/kil nanokompozitlerin kayıp modülüs (LM)-sıcaklık eğrilerini (T) ise Şekil 4.14’de verilmiştir.



Şekil 4.14. HNT, Kopolimer ve Kopolimer- HNT Nanokompozitlerin Kayıp Modülüs (LM)-Sıcaklık Eğrileri; a) HNT, b) Poli(MA-ard-VA), c) H1-P(MA-ard-VA) d) H3-P(MA-ard-VA), e) H5-P(MA-ard-VA), f) H20-P(MA-ard-VA)

Kayıp modülüs, kopolimer/halloysit nanotüplerin viskoz davranışı hakkında bilgi edinilmesi açısından önem taşımaktadır. Halloysit için kayıp modülüs/sıcaklık grafiğine bakıldığında 80-100 °C arasındaki sıcaklık geçiş aralığı adsorbe suların uzaklaştırılması ile ilgilidir. Şekil 4.14.b-c-d-e-f için kayıp modülüs-sıcaklık grafiğindeki pik maksimumlarında gözlemlenen sıcaklık değerleri, depolama modülüsünden elde edilen T_g değerlerine oldukça yakın olarak gözlemlenmektedir. DMA analizlerinden elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde camsı geçiş sıcaklıkları ve ısı geçişler hakkında sonuçlar elde edilmektedir. Kopolimer-halloysit

nanotüp arasında bağlanmanın gerçekleşmesi ile camsı geçiş sıcaklığında görülen değişimler malzeme hakkında karakteristik bilgi edinilmesine yardımcı olmuştur.

4.1.7. Poli(MA-*ard*-VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Brunauer, Emmett ve Teller (BET) Analizleri

Adsorblanan madde miktarının derişime veya basınca göre değişimini veren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. BET izotermi bu adsorpsiyon izotermi arasında kullanılan ve özellikle çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi açısından önem taşıyan bir yöntemdir. Adsorblanan moleküller ilk basamakta tek tabakalı olarak adsorbe olurlar ve diğer tabakalarda da moleküller arasında bir etkileşim olmamaktadır. BET analizleri katı maddelerin fiziksel adsorbsiyon yöntemi ile yüzey alanı, gözenek boyutu ve gözenek boyut dağılımı hakkında bilgi (nano, mezo, makro) vermesi açısından önemli bir yöntemdir. Fiziksel adsorpsiyonda, etkileşim çekim kuvveti ve zayıf bağlar ile oluşmaktadır.

HNT, kopolimer, kopolimer/halloysit nanokompozitlerin poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat), H3-P(MA-*ard*-VA) BET analizleri yapılmış ve yüzey alanı sonuçları yorumlanarak belirgin değişimlerin gözlemlendiği üç örnek seçilerek Tablo 4.7’de gösterilmiştir.

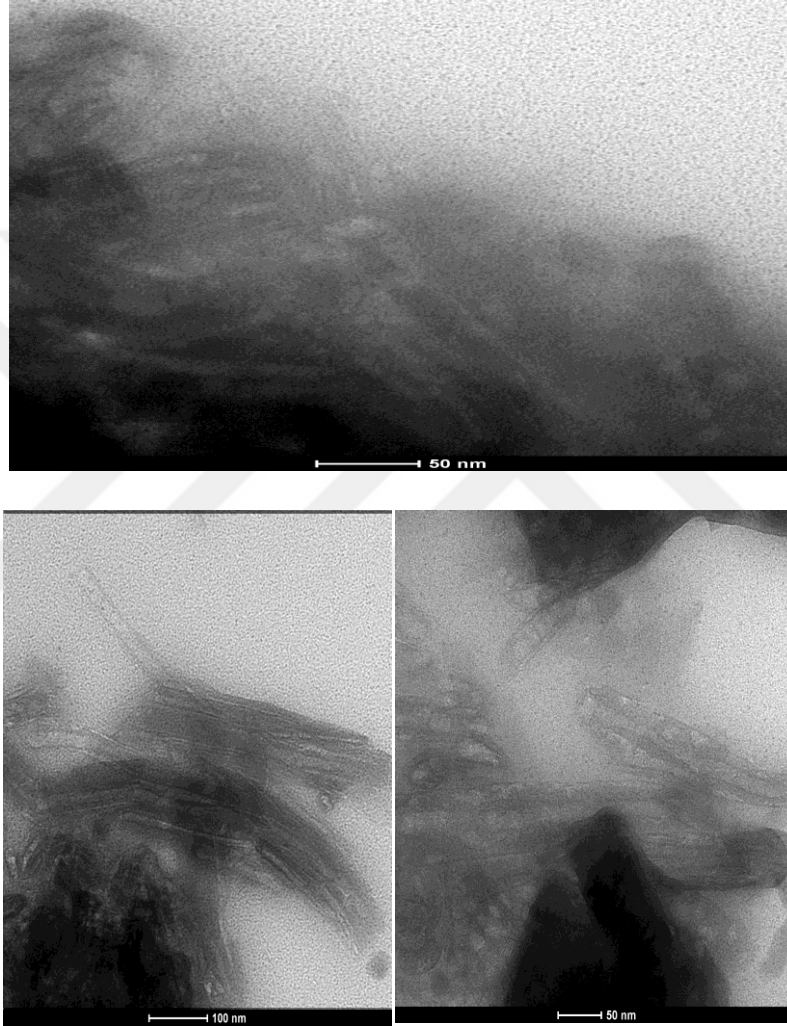
Tablo 4.7. HNT, Poli(MA-*ard*-VA), H3-P(MA-*ard*-VA) örneklerinin BET yüzey alanları (m²/g)

Örnekler	HNT	Poli(Maleik anhidrit- <i>ard</i> -Vinil Asetat)	H3-P(MA- <i>ard</i> -VA)
Yüzey Alanı (m ² /g)	91.774m ² /g	0.000 m ² /g	7.386 m ² /g

Halloysit için BET yüzey alanı 91.774 m²/g olarak belirlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştikten ve nanokompozit oluşumu gözlemlendikten sonra yüzey alanı H3-P(MA-*ard*-VA) için 7.386 m²/g’a düşmüştür. Bu durum HNT ve kopolimer arasında gerçekleşen etkileşimi net bir şekilde açıklar niteliktedir.

4.1.8. Polimer/Halloysit Nanotüplerin Elektron Mikroskobu (TEM) Analizleri

TEM görüntüleri nanometre ölçeğindeki küçük alanların büyütülerek, malzemelerin morfolojik yapısı hakkında bilgi vermektedir. Bu yöntem ile spektroskopik, termal ve mekanik özellikleri incelenen kopolimer/ halloysit nanotüpler arasından % HNT miktarı en fazla olan örnek seçilmiştir.



şekil 4.15. H20-P(MA-ard-VA)  rneęinin TEM Görüntüleri

H20-P(MA-ard-VA)  rneęinin TEM görüntüleri şekil 4.15'de verilmiştir. TEM görüntüleri saf halloysitin tem görüntüleri ile karşılaştırıldığında (şekil 2.16.a) kopolimer/kil nanokompozitin oluştuğunu kanıtlamaktadır. HNT genellikle 150 nm-2  m uzunluğa 20-100 nm dış çap ve 5-30 nm arası i  çap uzunluğuna sahiptir [110]. şekil 2.16.a'da HNT'nin tübüler şekli ve kristal yapısı net bir şekilde

gözlemlenmektedir. Şekil 4.15'te verilen TEM görüntüsü incelendiğinde ise kopolimerin halloysite yüzeyden bağlandığı ve halloysit yüzeyinde kopolimer olduğu görülmüştür.

4.1.9. Poli(MA-*ard*-VA) Kopolimeri ve Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Biyolojik Aktivitelerinin Belirlenmesi

Kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerinin sitotoksite analizleri yapılmıştır. Deneysel bir periyodun sonunda hücre yaşayabilirliği ya da sitotoksiteyi *in vitro* olarak değerlendirmek için çeşitli metotlar vardır [111]. Tüm örneklerin hücre canlılığı MTT (3-(4,5-dimetil-2-tiyazolil)-2,5-difenil-2H tetrazolyum bromür) yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. MTT, renk değişikliği esasına dayanan kalorimetrik bir metottur ve biyoyumluluğun araştırılması açısından önem taşımaktadır [112]. Bu çalışma kapsamında daha önceden hazırlanan ve dondurulmuş olan diş eti hücreleri kullanılmıştır [113].

MTT yöntemi için, hücre sayısı 20000 hücre/ml olan hücreler kullanılmıştır ve belirlenen farklı konsantrasyonlarda (25 µg/mL, 50µg/mL, 500 µg/mL, 1000 µg/mL, 2000 µg/mL) Poli (MA-*ard*-VA), H1-P(MA-*ard*-VA), H3-P(MA-*ard*-VA), H5-P(MA-*ard*-VA), H20-P(MA-*ard*-VA) örnekleri içeren besi ortamında üç farklı zamanda inkübe edilerek 0,22 mikron filtreden süzülüp steril olarak hazırlanmıştır. Besi ortamında örneklerden herhangi birini içermeyen grup kontrol gurubu olarak belirlenmiştir. Bu analizde 96 kuyulu kültür kapları kullanılmış olup 24,48 ve 72 saat uygulamadan analiz yapılmıştır. MTT analizi için stok MTT hazırlanması amacı ile 250 mg MTT (ServaElektrophoresis, Heidelberg)

50 ml PBS içerisinde çözülmüştür. MTT çözeltisi her bir kuyu için 1:10 oranında MTT: Serumsuz besi ortamında hazırlanmış olup yöntem aşağıdaki gibi uygulanmıştır.

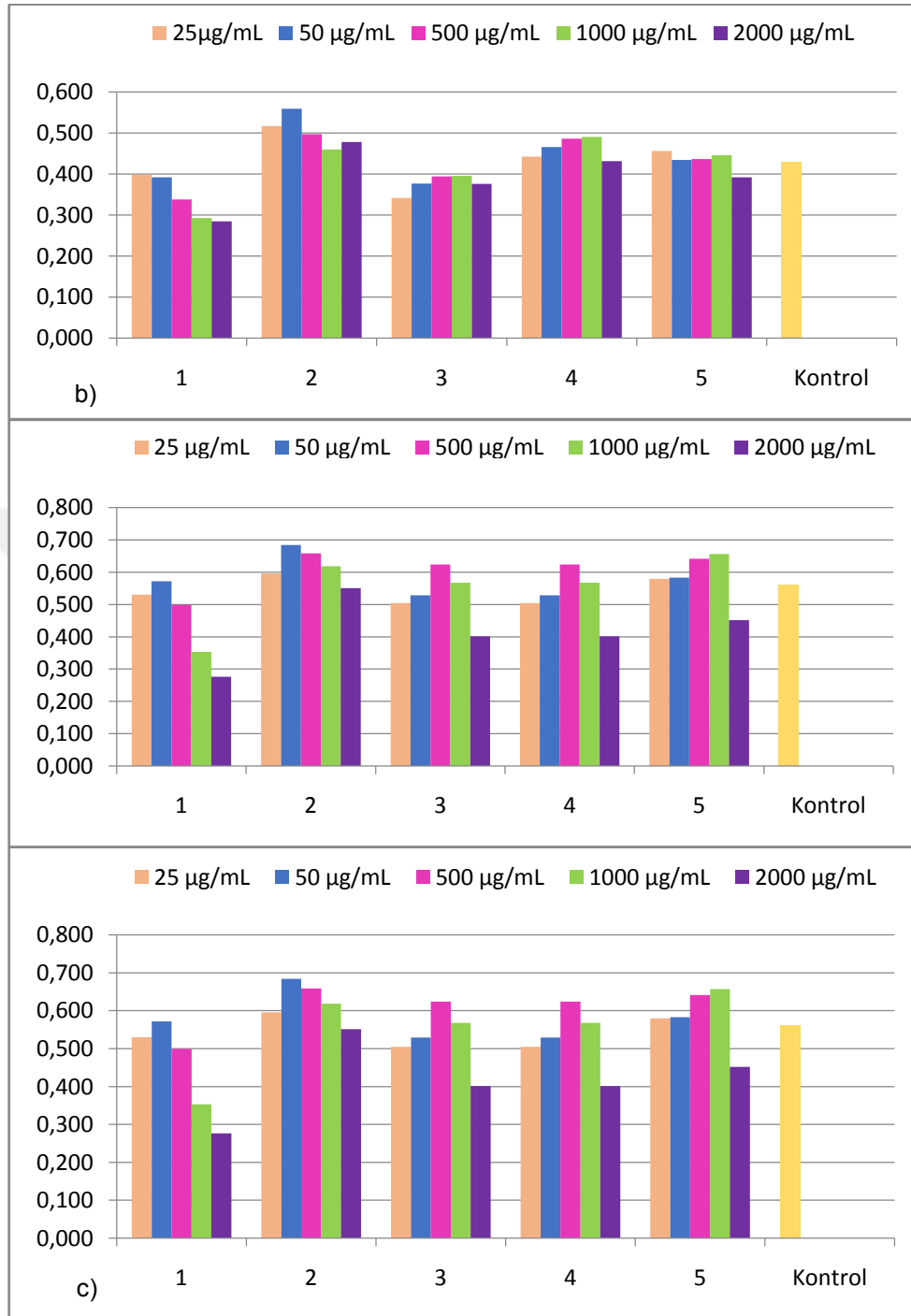
1. Hücreler üzerindeki kültür ortamı uzaklaştırılmıştır.
2. Her kuyuya 200 µL MTT-Besi ortamı çözeltisi eklenmiştir ve 3 saat 37°C'de ve % 5 CO₂koşulunda karanlıkta inkübe edilmiştir.

3. İnkübasyon sonunda MTT-Besi ortamı çözeltisi uzaklaştırılarak, her kuyucuğa 100 µL izopropil alkol eklenmiştir ve 570 nm'ye ayarlanarak ELISA cihazı (BİOTEK, Quant) ile okuma yapılmıştır.

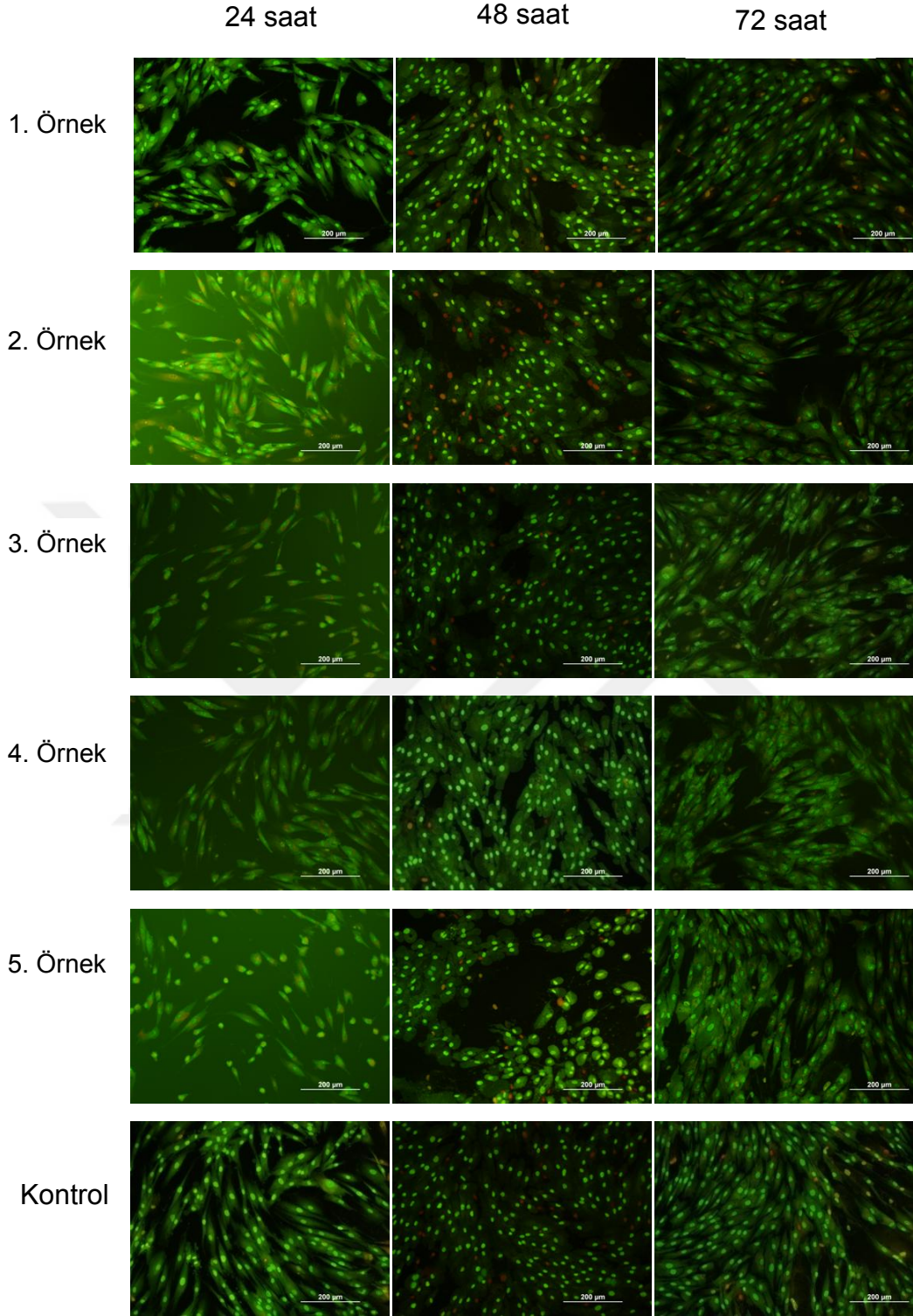
Farklı konsantrasyonlarda hücre deneyi yapılan kopolimer/halloysit nanotüplerinin 24 saat, 48 saat ve 72 saat sonundaki istatistiksel sonuçları ve grafikleri elde edilmiştir (Şekil 4.16).

24, 48 ve 72 saat sonunda, Poli (MA-*ard*-VA) kopolimeri için derişim arttıkça kopolimerin canlılığını yitirdiği gözlemlenmektedir. Kopolimerin en yüksek konsantrasyonunun en öldürücü olduğu grafiksel sonuçlar ile kanıtlanmıştır. 2. 3. ve 4. örnekler incelendiğinde hücrelerin canlılığını kaybetmediği gözlemlenmiştir. Ancak bu örneklerde 72 saat sonunda hücre canlılığını gösteren absorbans değerlerinde azalma gözlenmektedir.

Yapıya HNT girmesi ile beraber özellikle %HNT miktarı en fazla olan 5. örnekte yani H2O-P(MA-*ard*-VA) için hücre canlılığı kontrol hücresi sonuçları ile oldukça benzerlik göstermiştir. %HNT miktarı en fazla olan H2O-P(MA-*ard*-VA) nanokompozit malzeme incelendiğinde elde edilen sonuçların kontrol grubuna en yakın sonuçlarda olduğu ve bu konsantrasyonun hücreler için toksik olmadığı gözlemlenmiştir. İstatistiksel sonuçlar incelendiğinde en fazla %HNT içeren örnekte önemli bir farklılık olduğu ve kontrol hücresi canlılığına yakın sonuçlar gözlemlenmektedir. Bu durum kopolimer/halloysit nanokompozitlerinin kullanılabilirliği açısından önem göstermektedir.



Şekil 4.16. Diş Eti Hücrelerinin Beş Farklı Konsantrasyonda 1, 2, 3, 4 ve 5 Örnekleri ile Sırasıyla; Poli (MA-*ard*-VA), H1-P(MA-*ard*-VA), H3-P(MA-*ard*-VA), H5-P(MA-*ard*-VA), H20-P(MA-*ard*-VA) Etkileşimlerine Bağlı Olarak Hücre Canlılıklarının İncelenmesi a) 24 saat b) 48 saat c) 72 saat



Şekil 4.17. Diş Eti Hücrelerinin 500 µg/mL Konsantrasyonunda 1, 2, 3, 4 ve 5. Örnekleri ile Sırasıyla; Poli(MA-*ard*-VA), H1-P(MA-*ard*-VA), H3-P(MA-*ard*-VA), H5-P(MA-*ard*-VA), H20-P(MA-*ard*-VA) ile Etkileşimi Sonucu 24, 48 ve 72 Saat Sonundaki Floresans Mikroskop Görüntüleri

Hücrelerdeki canlılık değişiminin belirlenmesi için Acridine Orange/ Propidium Iodide (AO/PI) boyama tekniği kullanılmıştır. Acridine Orange/ Propidium Iodide (AO)/PI floresan boya karışımı (1:1) kullanılmış olup, hücreler üzerindeki besi ortamı toplanarak PBS ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra 100 µL AO/PI eklenerek 20 saniye boyama yapılarak, boya toplanmış ve 10 saniye PBS ile ikinci yıkama yapılmıştır. Boyama tamamlandıktan sonra canlı ve ölü hücreler floresans mikroskopta incelenmiştir. Tüm kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerinin görüntüleri incelendiğinde yeşil renkli olanlar canlı hücreyi, kırmızı renkli olanlar ise ölü hücreleri göstermektedir. Poli(MA-*ard*-VA) kopolimeri ve kopolimer/halloysit nanotüp örnekleri için Şekil 4.17 incelendiğinde; %kütlice HNT miktarı en fazla olan örnekte dahil olmak üzere tüm kopolimer/halloysit nanotüplerinde hücre canlılığının korunduğu gözlemlenmiştir. Poli(MA-*ard*-VA) kopolimeri incelendiğinde ise 24,48 ve 72 saat sonundaki hücre canlılıklarının kontrol hücresi ile benzerlik gösterdiği gözlemlenmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında diş veya kemik dolgu malzemesi olarak kullanılabilecek biyoyumlu ve çevre dostu özelliklere sahip, potansiyel malzeme olarak poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat)/halloysit nanotüplerinin (P/HNT) tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Sentezlenen bu malzemelerin yapıları, karakterizasyon çalışmaları ile aydınlatılmış olup termal, mekanik ve yüzey morfolojisi özellikleri incelenmiş, diş eti hücrelerinde deney yapılarak canlı hücreler üzerindeki kullanılabilirliği incelenmiştir.

Bu tez çalışmasında biyolojik olarak kullanılabilirliği olan ve önemli fonksiyonel gruplar taşıyan poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat) kopolimeri seçilmiştir. Kopolimer sentezi elektron alıcı (A) (maleik anhidrit) (MA)-elektron verici (D) (vinil asetat) (VA) monomer sistemlerinin yük transfer kompleksleri (*CTC's*) üzerinden yürüyen kompleks radikal kopolimerizasyon tepkimesi ile gerçekleştirilmiştir. Poli(maleik anhidrit-*ard*-vinil asetat)/halloysit nanotüplerinin (P/HNT) sentezi kopolimer ile aynı deneysel koşullarda *in situ* çözelti kompleks radikal kopolimerizasyonu ile sentezlenmiştir.

Poli (MA-*ard*-VA), kopolimerinin ^1H ve ^{13}C spektrumları incelendiğinde maleik anhidrit ve vinil asetata ait karakteristik kimyasal kaymaların gözlemlenmesi kopolimerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. MA birimlerinden gelen karbonil grubuna ait iki karakteristik pik gözlemlenmiştir. Kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerin FTIR-ATR spektrumlarından elde edilen sonuçlarda %HNT miktarının artması ile beraber halloysite ait piklerin kopolimer/halloysit nanotüp malzemesinde belirginleştiği gözlemlenmiştir ve halloysit kopolimer arasındaki hidrojen bağının varlığı spektrumda düşük dalga boyunda yüksek enerjiye kayan pikler ile kanıtlanmıştır. Kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerin XRD spektrumları incelendiğinde; %HNT miktarı artması ile beraber XRD desenlerinde halloysite ait karakteristik piklerin belirginleştiği görülmektedir, fakat tabakalar arası mesafe (d), bakıldığında önemli bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu durum, kopolimer ile oluşturulan polimer-kil nanokompozitinin, halloysit yüzeyinden gerçekleştiğini açıklamaktadır. XPS sonuçlarına bakıldığında; kopolimer/halloysit nanotüplerin yüzeye bağlanma

enerjileri hakkında bilgi edinilmiştir ve özellikle HNT miktarı en fazla olan iki örnekte halloysite ait karakteristik Si 2s/2p ve Al 2s/2p bağlanma enerji değerleri (eV) gözlemlenmiştir. Bu iki örnek örnekler halloysit ile karşılaştırıldığında Si 2p'nin bağlanma enerjisinin düşmesi halloysit ve polimer arasında meydana gelen hidrojen bağından kaynaklanmaktadır. Kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerinin TGA grafiklerinde; HNT miktarı artış gösterdikçe nanoboyuttaki kil tabakaları artacağı ve kopolimer ile arasında bağlanma gerçekleşeceği için sıcaklıkla bozulan ürünler ortamdaki daha zor uzaklaşmış ve % kütle kaybının azaldığı gözlemlenerek, termal kararlılığın artması şeklinde yorumlanmıştır. DSC sonuçları incelendiğinde, %HNT miktarı arttıkça kopolimer/kil nanotüplerinin elastik olarak depoladığı enerjiyi tutma yeteneğinin arttığı gözlemlenmektedir. % Halloysit oranı en fazla olan örnekte polimere ve kopolimer/halloysit nanotüplere göre camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek olduğu görülmüştür. Kopolimer ve kopolimer/halloysit nanotüplerin DMA sonuçları incelendiğinde; halloysitin yüksek depolama modülüne sahip olmasından dolayı kopolimer/halloysit nanotüplerinin depolama modülüsünde önemli derecede artmaya neden olduğu gözlemlenmiş olup, %HNT miktarının artması ile birlikte polimer ve HNT arasındaki etkileşimin, polimer zincirinin hareketlerini kısıtlandığı ve camsı geçiş sıcaklığını (T_g) etkilediğini gözlemlenerek T_g sıcaklığının arttığı belirtilmiştir. BET analizlerinden yüzey alanları hakkında bilgi edinilmiştir ve yapıya HNT'nin katılması ile birlikte yüzey alanının düştüğü görülmüştür, bu durum HNT ve kopolimer arasında bir reaksiyon gerçekleştiğini net bir şekilde açıklamaktadır. En yüksek halloysit örneğine nanotüp örneğinin TEM görüntüsü, karakterizasyon sonucunda elde edilen bilgilere dayanarak yüzey morfolojisi hakkında bilgi sahibi olabilmek için incelenmiştir ve halloysit yüzeyinde kopolimer olduğu görülmektedir. Tüm yönleri ile karakterizasyonu yapılan, termal, mekanik ve morfolojik özellikleri aydınlatılan polimer/halloysit nanokompozitlerinin uygulama olarak potansiyel dolgu malzemesi olarak kullanılabilmesi adına hücre canlılığını incelemek için diğ eti hücrelerinde MMT yöntemi ile sitotoksite analizi yapılmıştır ve Acridine Orange/ Propidium Iodide (AO/PI) boyama tekniği ile hücre canlılığı belirlenmiştir. Sonuç olarak kopolimer/halloysit nanotüplerinin %HNT oranı farklı olan örnekleri için diğ eti hücrelerinin farklı derişimlerde çalışıldığı zaman canlılığını yitirmediği

gözlemlenmiştir. Karakterizasyonu yapılan ve uygulama olarak çalışılmış bu deneysel veriler kopolimer/halloysit nanotüplerinin canlı hücrelerde kullanılabilirliğini kanıtlamaktadır. Her yönüyle incelenen bu malzemenin potansiyel bir diş dolgu malzemesi olduğu saptanmıştır.



6. KAYNAKLAR

- [1] K. Anoukou, A. Zaoui, F. Zaïri, M. Naït-abdelaziz, and J. M. Gloaguen, "Molecular Dynamics Study of The Polymer Clay Nanocomposites (PCNs): Elastic Constants and Basal Spacing Predictions," *Computational Materials Science*, 77, 417–423, **2013**.
- [2] F. Şen, H. Palancıoğlu, and K. Aldaş, "Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları," *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7, 111–118, **2010**.
- [3] Y. Zhang, A. Tang, H. Yang, and J. Ouyang, "Applications and Interfaces of Halloysite Nanocomposites," *Applied Clay Science*, 119, 8–17, **2016**.
- [4] M. F. Maitz, "Applications of Synthetic Polymers in Clinical Medicine," *Biosurface and Biotribology*, 1(3), 161–176, **2015**.
- [5] M. S. Kondratenko, I. V. Elmanovich, and M. O. Gallyamov, "Polymer Materials for Electrochemical Applications: Processing in Supercritical Fluids," *The Journal of Supercritical Fluids*, 127, 229-246, **2017**.
- [6] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymer*, Fourth Edition, **2009**
- [7] R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, and J. H. Wendorff, "Nanoprocessing of Polymers : Applications in Medicine, Sensors, Catalysis Photonics, *Polymer for Advanced Technologies*, 16, 276–282, **2005**.
- [8] P. J. Flora, "Fundamental Principles of Condensation Polymerization," *Chemical Reviews*, 39(1), 137–197, **1946**.
- [9] X. Yong, O. Kuksenok, and A. C. Balazs, "Modeling Free Radical Polymerization Using Dissipative Particle Dynamics," *Polymer*, 1–9, **2015**.
- [10] M. Morbidelli, P. Arosio, *Polymer Reaction and Colloid Engineering*, **2016**.
- [11] J. Huang and S. R. Turner, "Recent Advances in Alternating Copolymers : The Synthesis, Modification, and Applications of Precision Polymers," *Polymer*, 116, 572–586, **2017**.
- [12] D.M.Chemie, "Discussion on the Mechanism of Alternating Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride," *Macromolecular Chemistry and Physics*, 141(3488), 265–298, **1971**.
- [13] S. M. Cassemiro, I. R. Grova, C. Zanlorenzi, D. A. Turchetti, N. A. D. Yamamoto, A. G. Macedo, L. S. Roman, and L. Akcelrud, "Interplay Among Electronic Characteristics, Morphology and Device efficiency in Three Fluorene Alternated Copolymers," *Synthetic Metals*, 219, 60–66, **2016**.
- [14] T. Kokubo, S. Iwatsuki, and Y. Yamashita, "Studies on the Charge-Transfer Complex and Polymerization. XVII. The Reactivity of the Charge-Transfer Complex in Alternating Radical Copolymerization of Vinyl Ethers and Maleic Anhydride," *Macromolecules*, 1(6), **1968**.

- [15] A. Fradon, E. Cloutet, G. Hadziioannou, and C. Brochon, "Optical Properties of Donor–Acceptor Conjugated Copolymers: A Computational Study," *Chemical Physics Letters*, **2017**.
- [16] V. Sunel, M. Popa, C. Lavinia, A. Ciobanu, I. Bunia, and A. Angelica, "Heterocyclic Compounds with Potential Biological Activity Coupled on Poly (maleic anhydride-alt-vinyl acetate)," *Reactive and Functional Polymers*, 65, 367–380, **2005**.
- [17] G. Karakuş, "Bazı Maleik Anhidrit İçeren Kopolimerlerin Amin Yapılı İlaç Etken Maddeleri İle Türevlendirilmesi, Yapısal Karakterizasyonu ve Biyolojik Aktiviteleri," *Marmara Pharmaceutical Journal*, 19, pp. 121–125, **2015**.
- [18] G. Schoukens, J. Martins, and P. Samyn, "Insights in the Molecular Structure of Low and High Molecular Weight Poly(styrene-maleic anhydride) from Vibrational and Resonance Spectroscopy," *Polymer*, 54(1) 349–362, **2013**.
- [19] B. N. Culbertson, "Maleic Anhydride Uses In Resins and Polymers," *Catalysis Today*, 1, 609–629, **1987**.
- [20] H. K. Can, G. Karakus, and N. Tuzcu, "Synthesis, Characterization and In Vitro Antibacterial Assessments of A Novel Modified Poly(maleic anhydride-alt-acrylic acid)/acriflavine Conjugate," *Polymer Bulletin*, 71(11), 2903–2921, **2014**.
- [21] M. Popa, R. M. Ottenbrite, "Antitumoral Activity Induced by Alkylating Agents Conjugated to Poly(maleic anhydride-alt-vinyl acetate), *Journal Of Bioactive and Compatible Polymers*, 22, 651–666, **2007**.
- [22] R. M. Ottenbrite and A. M. Kaplan, "*Polymer Materials Encyclopedia*," CRC Press, 190, **1996**.
- [23] Feller, Charles, Marshfield, "Maleic Anhydride Copolymer," 30, 71, **1971**.
- [24] A. J. Pasquale, T. E. Long, J.E. Mcgrath, J. S. Riffle, M. Anderson, R. D. Allen, "*Synthesis and Charaterization of Multi-Component Polymeric Materials Prepared via Free Radical Polymerization Synthesis*," Doctor of Philosophy in Chemistry, Virginia Polytechnic Institute and State Uni., **2002**.
- [25] P. Alto, "Controlled Drug Release by Polymer Dissolution. I. Partial Esters of Maleic Anhydride Copolymers- Properties and Theory, *Applied Polymer*," 22, 1991–2009, **2009**.
- [26] Ü.Gizem "'3-Aminopropil Trietoksisilan (APTS) İle Modifiye Polimer/Halloysit Nanotüplerinin Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2017**.
- [27] Frank R. Mayo, Frederick M. Lewis, "Copolymerization, The Relation Between Structure and Reactivity of Monomers in Copolymerization" *Journal of the American Chemical Society*, 70 (4), 1529–1533, **1948**.

- [28] S. Yamamoto, Y. Kaneo, and H. Maeda, "Styrene Maleic Acid Anhydride Copolymer (SMA) for The Encapsulation of Sparingly Water-Soluble Drugs in Nanoparticles," *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 23, 231–237, **2013**.
- [29] I. Donati, A. Gamini, A. Vetere, C. Campa, and S. Paoletti, "Synthesis , Characterization , and Preliminary Biological Study of Glycoconjugates of Poly (styrene-co-maleic acid)," *Biomacromolecules*, 3(4), 805–812, **2002**.
- [30] Z. Hošťálek, O. Trhlíková, Z. Walterová, T. Martinez, F. Peruch, H. Cramail, and J. Merna, "Alternating Copolymerization of Epoxides With Anhydrides Initiated by Organic Bases," *European Chemical Polymer Journal*, 88, 433–447, **2017**.
- [31] T. D. Lazzara, M. A. Whitehead, and T. G. M. Van De Ven, "Linear Nano-templates of Styrene and Maleic Anhydride Alternating Copolymers," *European Polymer Journal*, 45, 1883–1890, **2009**.
- [32] G. Schoukens and P. Samyn, "Thermo-Analytical Study on Transitions in Styrene–Maleic Anhydride Copolymers With low- and High-Molecular Weights," *Thermochimica Acta*, 580, 28–37, **2014**.
- [33] A. Shulkin and H.D.H. Stöver, "Microcapsules from Styrene–Maleic Anhydride Copolymers :Study of Morphology and Release Behavior," *Journal of Membrane Science*, 209, 433–444, **2002**.
- [34] Z. He, B. Zhang, H. Zhang, X. Zhi, Q. Hu, C. Gui, and Z. Yu, "Improved Rheological and Electrical Properties of Graphene/Polystyrene Nanocomposites Modified With Styrene Maleic Anhydride Copolymer," *Composites Science and Technology*, 102, 176–182, **2014**.
- [35] S. Xing, R. Li, J. Si, and P. Tang, "In Situ Polymerization of Poly(styrene- alt -maleic anhydride)/ Organic Montmorillonite Nanocomposites and Their Ionomers as Crystallization Nucleating Agents for Poly(ethylene terephthalate)," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 167–174, **2016**.
- [36] H. K. Can, A. L. Dogan, Z. M. O. Rzaev, H. Uner, and A. Guner, "Synthesis , Characterization , and Antitumor Activity of Poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate-co-acrylic acid)," *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 3425–3432, **2004**.
- [37] Y. Li and S. R. Turner, "Free Radical Copolymerization of Methyl Substituted Stilbenes with Maleic Anhydride," *European Polymer Journal* 46, 821–828, **2010**.
- [38] R. Garriett, L. Guile, and M. Anhydride, "Spectrophotometric Investigations of Organic Complexes from Copolymerization Monomers : The Instantaneous Complex Formation of Parasubstituted Styrenes and Maleic Anhydride" *Journal of The American Chemical Society* 75(16), 3958–3960, **1953**.

- [39] N. G. Gaylord and M. Stolka, "Part A-Chemistry : Pure and Applied Chemistry Donor-Acceptor Complexes in Copolymerization . XVIII . Alternating Diene–Dienophile Diene–Maleic Anhydride Copolymers through Radical- Catalyzed Polymerization," *Journal of Macromolecular Science*, 867–881, **1971**.
- [40] G. Karakus and B. Zengin, "In Vitro Ameobocidal Activity of Poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate) Copolymer on Acanthamoeba Spp. Trophozoites and Cysts," *Basic and Clinical Sciences*, 2(1), **2013**.
- [41] H. K. Can, A. L. Dogan, Z. M. O. Rzaev, H. Uner, and A. Guner, "Synthesis and Antitumor Activity of Poly(3,4-dihydro-2H- pyran- co -maleic anhydride-co -vinyl acetate)," *Journal of Applied Polymer Science*, 2352-2359, **2004**.
- [42] G. Lagaly, "Genesis of Clay Minerals," *Handbook of Clay Science*, 2(5), 1129–1162, **2006**.
- [43] A. Jordan, "Lightening the clay (II)," <https://gsoil.wordpress.com/tag/clay/>, **2014**.
- [44] F. Bergaya and G. Lagaly, *General Introduction : Clays , Clay Minerals , and Clay Science*, Developments in Clay Science, 5, **2013**.
- [45] S. Maisanaba, S. Pichardo, M. Puerto, D. Gutiérrez-Praena, A. M. Cameán, and A. Jos, "Toxicological evaluation of clay minerals and derived nanocomposites: A review," *Environ. Res.*, 138, 233–254, **2015**.
- [46] R. Zhu, "Al13-pillared Montmorillonite Modified by Cationic and Zwitterionic Surfactants: A comparative study," *Applied Clay Science*, 101,327–334, **2015**.
- [47] M. F. Brigatti, E. Galan, B. K. G. Theng, and I.- Modena, "Structures and Mineralogy of Clay Minerals," *Clay and Clay Minerals*, 5, **2006**.
- [48] C. Y. Lai, A. Groth, S. Gray, and M. Duke, "Nanocomposites for Improved Physical Durability of Porous PVDF, *Membranes*," March, **2014**.
- [49] J. Shiri, A. Keshavarzi, O. Kisi, U. Iturraran-viveros, A. Bagherzadeh, R. Mousavi, and S. Karimi, "Modeling Soil Cation Exchange Capacity Using Soil Parameters : Assessing The Heuristic Models," *Computers and Electronics and Agriculture*, 135, 242–251, **2017**.
- [50] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, and C. Zhou, "Progress in Polymer Science Recent Advance in Research on Halloysite Nanotubes-Polymer Nanocomposite," *Progress in Polymer Science*, 39(8),1498–1525, **2014**.
- [51] A. Rosas-Aburto, I. A. Gabaldón-Saucedo, F. Espinosa-Magaña, M. T. Ochoa-Lara, P. Roquero-Tejeda, M. Hernández-Luna, and J. Revilla-Vázquez, "Intercalation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) within halloysite nanotubes: Synthesis of composites with improved thermal and electrical properties," *Microporous Mesoporous Materials*, 218, 118–129, **2015**.
- [52] M. Du and D. Jia, "Newly Emerging Applications of Halloysite Nanotubes : A review," *Polymer International*, 574–582, **2010**.

- [53] D. Hull, T. Clyne, "*Introduction to Composites Materials*," Second Edition", **1996**.
- [54] F. Salamanca-Buentello, D. L. Persad, E. B. Court, D. K. Martin, A. S. Daar, and P. A. Singer, "Nanotechnology and the developing world," *Plos Medicine*, 2(5), 383–386, **2005**.
- [55] K. Subramani and W. Ahmed, "Nanotechnology and the Future of Dentistry," *Emerging Nanotechnologies in Dendistry*, 1-14, **2012**.
- [56] J. Tarafdar and T. Adhikari, "Nanotechnology in Soil Science," 775–807, **2015**.
- [57] R. Bogue, "Nanocomposites: A review of Technology and Applications," *Assembly Automation*, 31, 106-112, **2011**.
- [58] Y. Zheng, J. Monty, and R. J. Linhardt, "Polysaccharide-Based Nanocomposites and Their Applications," *Carbohydrate Research*, 405, 23–32, **2015**.
- [59] M. Galimberti, V. R. Cipelletti, M. Coombs, P. Milano, D. Chimica, and I. C. G. Natta, *Applications of Clay – Polymer Nanocomposites*, 5, **2013**.
- [60] J. Zhu and C. A. Wilkie, "Thermal and Fire Studies on Polystyrene–Clay Nanocomposites," *Polymer International*, 1158–1163, **2000**.
- [61] A. Chaturvedi, A. K. Bajpai, J. Bajpai, and S. K. Singh, "Evaluation of Poly(vinyl alcohol) Based Cryogel–Zinc Oxide Nanocomposites for Possible Applications as Wound Dressing Materials," *Materials Science and Engineering*, 65, 408–418, **2016**.
- [62] J. Marini, E. Pollet, L. Averous, R. Elida, and S. Bretas, "Elaboration and Properties of Novel Biobased Nanocomposites with Halloysite Nanotubes and Thermoplastic Polyurethane from Dimerized Fatty Acids," *Polymer*, 55 (20), 5226–5234, **2014**.
- [63] S. Loganathan, "An overview of Polymer/Clay Nanocomposites," *Clay Polymer Nanocomposites*, 149–156, **2017**.
- [64] F. Orman and A. Altınten, "Temperature Controlled Synthesis of Polystyrene /Clay Nanocomposites and Their Characterizations," *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 303–312, **2017**.
- [65] R. Puffr and J. Li, "Clay Mineral / Polyamide Nanocomposites Obtained by In-situ Polymerization or Melt Intercalation," *Applied Clay Science* 6, 8–13, **2013**.
- [66] L.Liu, Z.Qi, "Studies on Nylon 6/Clay Nanocomposites by Melt-Intercalation Process," *Applied Polymer Science*, 71(7), 1133-1138, **1999**.
- [67] M. Alexandre, P. Dubois, "Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials," *Material Science and Engineering*, 28, 1-63, **2000**.

- [68] Y. Cui, S. Kumar, B. Rao Kona, and D. van Houcke, "Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites," *RSC Advances*, (5)78, 63669–63690, **2015**.
- [69] F.-C. Chiu, "Fabrication and characterization of biodegradable poly(butylenesuccinate-co-adipate) Nanocomposites with Halloysite Nanotube and Organo-montmorillonite as Nanofillers," *Polymer Testing*, 54, 1–11, **2016**.
- [70] R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikwad, B. Panda, "Halloysite nanotubes and applications : A review," *Advanced Scientific Research*, 3(2), 25-29, **2016**.
- [71] Pasbakhsh, H. Ismail, M. N. A. Fauzi, and A. A. Bakar, "Influence of Maleic Anhydride Grafted Ethylene Propylene Diene Monomer (MAH-g-EPDM) on the Properties of EPDM Nanocomposites Reinforced by Halloysite Nanotubes," *Polymer Testing Journal*, 28, 548–559, **2009**.
- [72] F. Weidenbach Degrazia, V. Castelo Branco Leitune, "Physicochemical and bioactive properties of innovative resin-based materials containing functional halloysite-nanotubes fillers," *Dental Materials*, 11, **2016**.
- [73] I. Kaygusuz and C. Kaynak, "Influences of Halloysite Nanotubes on Crystallisation Behaviour of Polylactide," *Plastic, Rubber and Composites Macromolecular Engineering*, 44(2), 41–49, **2015**.
- [74] R. T. De Silva, P. Pasbakhsh, K. L. Goh, S. P. Chai, and H. Ismail, "Physico-chemical Characterisation of Chitosan/Halloysite Composite Membranes," *Polymer Testing*, 32, 265–271, **2013**.
- [75] B. B. G. Uo, A. Q. Z. Ou, Y. L. Ei, and D. J. Ia, "Structure and Performance of Polyamide 6/Halloysite Nanotubes Nanocomposites," *Polymer Journal*, 41 (10), 835–842, **2009**.
- [76] K. Hedicke-Höchstötter, G. Teck, and V. Altstädt, "Novel Polyamide Nanocomposites Based on Silicate Nanotubes of the Mineral Halloysite," *Composites Science Technology*, 69, 330–334, **2009**.
- [77] Y. Lvov, A. Aerov, and R. Fakhrullin, "Clay Nanotube Encapsulation for Functional Biocomposites," *Advance in Colloid Interface Science*, 207, 189–198, **2014**.
- [78] R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikwad, and B. K. Panda, "Review Article Halloysite Nanotubes and Applications : A review," *Journal of Scientific Research and Advances*, 3(2), 25–29, **2012**.
- [79] M. Liu, Y. Zhang, C. Wu, S. Xiong, and C. Zhou, "Chitosan/Halloysite Nanotubes Bionanocomposites: Structure, Mechanical Properties and Biocompatibility," *International Journal of Biological Macromolecules*, 51(4), 566–575, **2012**.
- [80] F. Sadegh-Hassani and A. Mohammadi Nafchi, "Preparation and Characterization of Bionanocomposite Films Based on Potato Starch/Halloysite Nanoclay," *International Journal of Biological Macromolecules*, 67, 458–462, **2014**.

- [81] D. Lingaraju, K. Ramji, M. P. Devi, U. R. Lakshmi, M. Pramila Devi, and U. Rajya Lakshmi, "Mechanical and Tribological Studies of Polymer Hybrid Nanocomposites With Nano Reinforcements," *Bulletin of Material Science*, 34(4), 705–712, **2011**.
- [82] T. S. Gaaz, A. B. Sulong, M. N. Akhtar, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, and A. A. Al-amiry, "Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol , Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites," *Molecules*, 22833–22847, **2015**.
- [83] D. Bikiaris, P. Matzinos, J. Prinos, V. Flaris, A. Larena, and C. Panayiotou, "Use of silanes and copolymers as adhesion promoters in glass fiber/polyethylene composites," *Journal of Applied Polymer Science*, 80(14), 2877–2888, **2001**.
- [84] G. Karakus, A. F. Yenidunya, and H. B. Zengin, "Amoebicidal Effect of Poly (Maleic Anhydride-Co-Vinyl Acetate) Copolymer on Entamoeba Histolytica Trophozoites," *Medical Chemistry*, 1, 1–4, **2011**.
- [85] G. C. Chitanu, I. Popescu, and A. Carpov, "Synthesis and Characterization of Maleic Anhydride Copolymers and Their Derivatives," *Revue Roumaine Chimie*, 51(9), 923–929, **2006**.
- [86] N. T. H. Ha, "Determination of triad sequence distribution of copolymers of maleic anhydride and its derivates with donor monomers by ^{13}C NMR spectroscopy," *Polymer*, 40(4), 1081–1086, **1999**.
- [87] S. S. Z. V. H. H. Hematpour, "Carboxylic Acid Functionalization of Halloysite Nanotubes for Sustained Release of Diphenhydramine Hydrochloride," *Journal of Nanoparticle Research*, 17(5), 1–13, **2015**.
- [88] H. Yu, Y. Zhang, X. Sun, J. Liu, and H. Zhang, "Improving the Antifouling Property of Polyethersulfone Ultrafiltration Membrane by Incorporation of Dextran Grafted Halloysite Nanotubes," *Chemical Engineering Journal*, 237, 322–328, **2014**.
- [89] E. Torres, V. Fombuena, A. Vallés-Iluch, and T. Ellingham, "Improvement of Mechanical and Biological Properties of Polycaprolactone Loaded With Hydroxyapatite and Halloysite nanotubes," *Materials Science and Engineering*, 75, 418–424, **2017**.
- [90] G. Karakus, "Synthesis, Structural Characterization, and Water Solubility of a Novel Modified Poly(maleic anhydride-co-vinyl acetate)/Acriflavine Conjugate," *Haceteppe Journal of Biology & Chemistry* 44(4), 549-558, **2016**.
- [91] Q.Wu, X.Liu, L. A.Berglun, "FTIR Spectroscopic Study of Hydrogen Bonding in PA6/clay nanocomposites," *Polymer*, 3(8), 2445,2449, **2002**.
- [92] Q. Yang and L. R. Zhao, "Characterization of nano-layered multilayer coatings using modified Bragg law," *Materials Characterization* 59(99), 1285–1291, **2008**.
- [93] Scattering and diffraction. www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05_5-en.html (Mart, **2018**).

- [94] A. Molaei, M. Yari, and M. R. Afshar, "Investigation of halloysite nanotube content on electrophoretic deposition of chitosan-bioglass hydroxyapatite-halloysite nanotube nanocomposites films in surface engineering," *Applied Clay Science*, 135, 75–81, **2017**.
- [95] P. Pal, M. K. Kundu, S. Kalra, and C. K. Das, "Mechanical and Crystalline Behavior of Polymeric Nanocomposites in Presence of Natural Clay," *Scientific Research*, 277–282, **2012**.
- [96] N. Sabbagh, A. Akbari, N. Arsalani, B. Eftekhari, and H. Hamishekar, "Applied Clay Science Halloysite-based hybrid bionanocomposite hydrogels as potential drug delivery systems," *Applied Clay Science*, 148, 48–55, **2017**.
- [97] H. Cheraghi and B. Hossein, "Preparation and Characterization of Ethylene-Vinyl acetate / Halloysite nanotube Nanocomposites," *Journal of Materials Science*, 3237–3245, **2015**.
- [98] Y. Jiang, P. Wang, and J. Zheng, "Applied Clay Science Use of Ionic Monomers to Prepare Halloysite Polymer Nanocomposites with Reinforced Mechanical Performance," *Applied Clay Science*, 141, 248–256, **2017**.
- [99] C. Liu, Y. F. Luo, Z. X. Jia, B. C. Zhong, S. Q. Li, B. C. Guo, and D. M. Jia, "Enhancement of Mechanical Properties of Poly (vinyl chloride) with Polymethyl Methacrylate-Grafted Halloysite Nanotube," *Express Polymer Letters*, 5(7), 591–603, **2011**.
- [100] C. N. Mussel-inspired, "Preparation of Robust Superhydrophobic Halloysite Clay Nanotubes via Mussel-Inspired Surface Modification," *Applied Science* 7(11), 1129, **2017**.
- [101] A. A. Kadam, J. Jang, and D. S. Lee, "Supermagnetically Tuned Halloysite Nanotubes Functionalized with Aminosilane for Covalent Laccase Immobilization," *ACS Applied Mater Interfaces*, 9, 15492–15501, **2017**.
- [102] K. Lee and Y. Chang, "Thermal , Mechanical , and Rheological Properties of Poly(e -caprolactone)/ Halloysite Nanotube Nanocomposites," *Journal of Composite Materials*, 2807–2816, **2013**.
- [103] A. Ghebaur, S. A. Garea, and H. Iovu, "New polymer–halloysite hybrid materials — potential controlled drug release system," *International Journal of Pharmaceutics*, 436, 568–573, **2012**.
- [104] D. Mihaela, I. Ra, and M. Popa, "Ibuprofen-loaded Chitosan/Poly (maleic anhydride-alt-vinyl acetate) Submicronic Capsules for Pain Treatment," *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 14 **2013**.
- [105] G. Chen, S. Liu, S. Chen, and Z. Qi, "FTIR Spectra , Thermal Properties , and Dispersibility of a Polystyrene / Montmorillonite Nanocomposite," *Journal of Nanomaterials*, 1189–1193, **2001**.

- [106] Y. Zare and K. Yop, "Multistep modeling of Young ' s modulus in polymer / clay nanocomposites assuming the intercalation / exfoliation of clay layers and the interphase between polymer matrix and nanoparticles," *Composites : Part A*, 102, 137–144, **2017**.
- [107] S. Rooj, A. Das, and G. Heinrich, "Tube-like natural halloysite / fluoroelastomer nanocomposites with simultaneous enhanced mechanical , dynamic mechanical and thermal properties," *European Polymer Journal*, 47, 9, 1746–1755, **2011**.
- [108] J. K. Mishra, I. Kim, and C. Ha, "New Millable Polyurethane/Organoclay Nanocomposite: Preparation , Characterization and Properties," *Macromolecular Rapid Communications*, 671–675, **2003**.
- [109] M. Saçak, "Polimer Kimyasına Giriş," 1–2, **1998**.
- [110] B. Lecouvet, J. G. Gutierrez, M. Sclavons, and C. Bailly, "Structure-property relationships in polyamide 12/halloysite nanotube nanocomposites," *Polymer Degradation and Stability*, 96(2), 226–235, **2011**.
- [111] T. Gaaz, A. Sulong, A. Kadhum, A. Al-Amiery, M. Nassir, and A. Jaaz, "The Impact of Halloysite on the Thermo-Mechanical Properties of Polymer Composites," *Molecules*, 22(6), 838, **2017**.
- [112] T. L. Riss and R. A. Moravec, "Use of Multiple Assay Endpoints to Investigate the Effects of Incubation Time, Dose of Toxin, and Plating Density in Cell-Based Cytotoxicity Assays," *Assay Drug Development Technologies*, 2, 51–62, **2004**.
- [113] Ö. A. Gürpınar, H. Sevim, M. A. Onur, F. Dağlı, and Z. C. Çehreli, "Biocompatibility of a Fifth-Generation Adhesive System on Pulpal and Gingival Fibroblasts," *Hacettepe Journal of Biology and Chemistry*, 37(3), 189–195, **2009**.
- [114] O. Tokur and A. Aksoy, "In Vitro Sitotoksiste Testleri," *Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, 6, 112-118, **2017**.

7. ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyad :Kübra Aydın
Doğum Yeri :Ankara
Medeni Hali :Bekâr
E-posta :kubra.aydin15@hacettepe.edu.tr
Adresi :Etimesgut/Ankara

Eğitim

Lisans :Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2014
Yüksek Lisans :Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2018

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce :İleri Seviye
Almanca :Temel Seviye

İş Deneyimi

Mutlu Yaşam Koleji / Öğretmen / Ankara (2015-2016)
VIP Hayat Akademi / Öğretmen / Ankara (08.2016-10.2016)
Gizem Frit A.Ş. / Özel Uygulamalar Laboratuvar Uzmanı / Sakarya (10.2016-08.2017)

Deneyim Alanları

Laboratuvar

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

-

Tezden Üretilmiş Yayınlar

-

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu İle Katıldığı Toplantılar

- Hatice Kaplan Can, Kübra Aydın, Anhidrit İçeren Kopolimer/Halloysit Nanotüplerin Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu, *6. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi*, 4-7 Eylül, Ankara, Hacettepe Üniversitesi, **2016**.
- Hatice Kaplan Can, Kübra Aydın, Maleik anhidrit (MA), trans Stilben (Stb) ve bütül metakrilat (BMA) Terpolimerlerinin Karakterizasyonu ve Kumaşlarda Olan Lekelere Karşı Koruma Davranışının İncelenmesi, *Bitirme Ödevi*, Kimya Bölümü, Hacettepe Üniversitesi, **2014**.





HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS/DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 30/04/2018

Tez Başlığı: Anhidrit İçeren Polimer/Halloysit Nanotüplerin (P/HNT) Tasarımı, Sentezi ve Karakterizasyonu

Yukarıda başlığı gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 80 sayfalık kısmına ilişkin, 18/04/2018 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı %6 'dır.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: Kübra AYDIN
Öğrenci No: N14321671
Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Kimya-Yüksek Lisans
Statüsü: ☒ Y.Lisans ☐ Doktora ☐ Bütünleşik Dr.

30.04.2018
Kübra

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR.

Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN

Hatice Kaplan
(Unvan, Adı Soyad, İmza)