



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN METAL KATALİZÖRSÜZ KLİK
TEPKİMELERİYLE HAZIRLANMASI**

DOKTORA TEZİ

REYHAN ÖZDOĞAN TAŞÇI

DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET ATİLLA TAŞDELEN

**YALOVA
HAZİRAN 2022**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN METAL KATALİZÖRSÜZ KLİK
TEPKİMLERİYLE HAZIRLANMASI

DOKTORA TEZİ

REYHAN ÖZDOĞAN TAŞÇI
165301002

DANIŞMAN: PROF. DR. MEHMET ATILLA TAŞDELEN

YALOVA
HAZİRAN 2022

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “Polimer Nanokompozitlerin Metal Katalizörsüz Klik Tepkimeleriyle Hazırlanması” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Reyhan ÖZDOĞAN TAŞCI





Ailem'e...



ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca, zorlandığım her noktada kıymetli zamanını ayırıp sabır ve özveri ile faydalı olabilmek için derin bilgi ve birikimleriyle elinden gelenin fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN 'e

Engin bilgi ve tecrübeleriyle tez çalışmalarına kıymetli katkılarından dolayı değerli jüri hocalarım Prof. Dr. İsmail Gökhan TEMEL, Prof. Dr. Hamit ERDEMİ, Prof. Dr. Hakan DURMAZ ve Doç. Dr. Bünyamin KARAGÖZ 'e

Bu tez çalışmasının desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2019/DR/0003),

Hayatım boyunca aldığım kararları destekleyip cesaret veren, bugünlere gelmemde çok büyük fedakarlıklar gösteren, bu çalışmada en az benim kadar emekleri olan, sevgili Annem Selma ÖZDOĞAN 'a ve sevgili Babam Halil İbrahim ÖZDOĞAN 'a,

Hayallerimin peşinden gitmem için mütemadiyen beni destekleyip yürüdüğüm yolda tek bırakmayan, doktora eğitimim sürecince desteğini en çok hissettiğim, zor zamanlarımın moral ve motivasyon kaynağı sevgili Eşim Erhan TAŞÇI 'ya gösterdiği sevgi, sabır ve anlayış için,

En içten duygularımla teşekkürlerimi sunarım...

Mayıs – 2022

Reyhan ÖZDOĞAN TAŞÇI



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN	i
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
TABLolar LİSTESİ	xvii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xix
ÖZET.....	xxiii
ABSTRACT	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimer Nanokompozitler	3
1.1.1. Polimerik nanokompozit çeşitleri	5
1.1.1.1. Termoplastik matrisler	6
1.1.1.2. Termoset matrisler	6
1.1.1.3. Elastomer matrisler	7
1.1.2. Nanodolgular	7
1.1.2.1. Montmorillonit (MMT).....	10
1.1.2.2. Poli(hedral oligomerik silseskuioksan) (POSS).....	12
1.1.3. Nanodolguların modifikasyonu	14
1.1.3.1. Nanodolguların fonksiyonel gruplarla modifikasyonu	14
1.1.3.2. Nanodolguların polimer zincirleri ile modifikasyonu.....	15
1.1.4. Polimerik nanokompozit hazırlama yöntemleri.....	17
1.1.4.1. Eriyik harmanlama metodu	17
1.1.4.2. Çözeltiden harmanlama yöntemi	17
1.1.4.3. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi	18
1.2. Klik Kimyası	18
1.2.1. Bakır (I) katalizörlü Huisgen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu (CuAAC).....	19
1.2.1.1. Metal katalizörsüz alkin-azit halka katılması reaksiyonu (AAC).....	21
1.2.2. Diels-Alder klik reaksiyonu.....	22
2. DENEYSEL BÖLÜM.....	25
2.1. Bakırsız 1,3-Dipolar Halka Katılması Reaksiyonu Aracılığıyla Alifatik Polyester/ Poli(hedral oligomerik silseskioksan) Hibrit Ağlarının Sentezi.....	25
2.1.1. Malzemeler	25



2.1.2. Deneysel yöntemler	25
2.1.2.1. Oktakis-azito-POSS (oktakis (3-[1-azito-2-hidroksi] propoksil) propil (dimetil) siloksi) oktasilseskioksan) [POSS-(N ₃) ₈] Sentezi.....	25
2.1.2.2. Poli (1,4-sikloheksandimetilen asetilendikarboksilat) (PCA) / POSS-(N ₃) ₈ 'in metal katalizörsüz halka katılması reaksiyonu ile sentezlenmesi	26
2.1.3. Karakterizasyon	27
2.2. Diels- Alder Klik Reaksiyonu Aracılığıyla Poli (ε-kaprolakton)/ Montmorillonit Nanokompozitlerinin Hazırlanması.....	27
2.2.1. Malzemeler	27
2.2.2. Deneysel yöntemler	28
2.2.2.1. Furan fonksiyonlu montmorillonit kil sentezi (MMT-FA).....	28
2.2.2.2. Furan korumalı maleimit sonlu poli (ε-kaprolakton) (PCL-MI).....	29
2.2.2.3. Diels-Alder klik reaksiyonu ile PCL / MMT nanokompozitinin hazırlanması	30
2.2.3. Karakterizasyon	31
2.3. POSS hibrit nanopartiküllerin Diels-Alder klik reaksiyonu ile poli (vinil klorür) üzerine aşılması sonuçları.....	31
2.3.1. Malzemeler	31
2.3.2. Deneysel Yöntemler	32
2.3.2.1. Furan-maleik anhidrit Diels-Alder ara ürünü sentezi.....	32
2.3.2.2. Maleimit fonksiyonlu aminopropil izobütil POSS'un sentezi	32
2.3.2.3. Furan fonksiyonlu poli (vinil klorür) sentezi	33
2.3.2.4. POSS nanopartiküllerinin PVC zinciri üzerine DA klik reaksiyonu aracılığıyla aşılması	34
2.3.2.5. Fiziksel karıştırma yoluyla PVC-POSS nanokompozitlerinin hazırlanması	35
2.3.3. Karakterizasyon	35
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	37
3.1. Bakırsız 1,3-Dipolar Halka Katılması Reaksiyonu Aracılığıyla Alifatik Polyester (PCA)/ Poli(Hedral Oligomerik Silseskuioksan) Hibrit Ağlarının Sentezinin Sonuçları.....	37
3.1.1. FT-IR analiz sonuçları	37
3.1.2. Şişme testi sonuçları	39
3.1.3. Çekme-kopma test sonuçları	41
3.1.4. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları.....	42



3.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları.....	44
3.2. Diels- Alder klik reaksiyonu aracılığıyla Poli (ϵ -kaprilakton)/ montmorillonit nanokompozitlerinin hazırlanması	45
3.2.1. FT-IR analiz sonuçları	45
3.2.2. ^1H -NMR analizi sonuçları	47
3.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları	48
3.2.4. DSC analiz sonuçları	50
3.2.5. X ışığı kırınımı (XRD) analiz sonuçları	51
3.2.6 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi sonuçları	52
3.3. POSS hibrit nanopartiküllerin Diels-Alder klik reaksiyonu ile poli (vinil klorür) üzerine aşılması sonuçları.....	53
3.3.1. FT-IR analizi sonuçları	53
3.3.2. ^1H -NMR analiz sonuçları	55
3.3.3. GPC analiz sonuçları	57
3.3.4. DSC analiz sonuçları	59
3.3.5. TGA sonuçları	60
3.3.6. Çekme kopma testi sonuçları.....	61
3.3.7. SEM analiz sonuçları.....	64
3.3.8. TEM analiz sonuçları.....	65
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	85



SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

(Si (CH ₃) ₄)	: Tetrametilsilan
(Sn (Oct) ₂)	: Kalay oktoat
Ag	: Gümüş
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
Đ	: Polidispersite indeksi
<i>d</i> ₀₀₁	: Temel düzlem aralığı
Fe ₃ O ₄	: Demir oksit
K ₂ CO ₃	: Potasyum karbonat
NaN ₃	: Sodyum azit
SiO ₂	: Silikon dioksit
TiO ₂	: Titanyum dioksit
ZnO	: Çinko oksit
µm	: Mikrometre
nm	: Nanometre

KISALTMALAR

¹³ C NMR	: Karbon-Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
1D	: Bir boyutlu
¹ H-NMR	: Hidrojen-Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
2D	: İki boyutlu
3D	: Üç boyutlu
AAC	: Katalizörsüz azit alkin halka katılması reaksiyonu
ADCA	: Asetilen dikarboksilik asit
AFM	: Atomik kuvvet mikroskopu
A-POSS	: Aminopropil izobütil Poli (oktahedral silseskuioksan)
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
BN	: Boron nitrür
CDCl ₃	: Dötero kloroform
CNT	: Karbon nanotüp
CTE	: Termal genleşme katsayısı
CuAAC	: Bakır (I) katalizörlü alkin-azit halka katılması reaksiyonu
DA	: Diels-Alder klik reaksiyonu
DCM	: Diklorometan
DMAc	: N, N-dimetilasetamid
DMF	: Dimetil formamit
DSC	: Diferansiyel taramalı kromatografi



ϵ -CL	: Epsilon kaprolakton
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
GPC	: Jel geçirgenlik spektroskopisi
MMT	: Montmorillonit
MMT-FA	: Furan fonksiyonlu montmorillonit
MMT-MSCl	: Mesil klorür fonksiyonlu montmorillonit
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
NMP	: Nitroksit aracılı polimerizasyon
OD	: Kuantum noktaları
PCA	: Poli (1,4-sikloheksandimetilen aseten dikarboksilat)
PCL	: Poli(ϵ -kaprolakton)
PCL-MI	: Maleimide sonlu Poli(ϵ -kaprolakton)
PE	: Poli etilen
PEG	: Poli (etilen glikol)
PMDETA	: N, N', N'', N''' - Pentametildietilentriamin
PMMA	: Poli (metil metakrilat)
POSS	: Poli (hedral oligomerik silseskioksan)
POSS-N ₃	: Oktakis azito-Poli (hedral oligomerik silseskioksan)
PS	: Polistiren
PVC	: Poli(vinil klorür)
PVC-Fur	: Furan fonksiyonlu poli (vinil klorür)
RAFT	: Tersinir eklenme-parçalanma zincir transfer polimerizasyonu
ROP	: Halka açılması polimerizasyonu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SR _{HN}	: Hibrit nanokompozit numunenin şişme oranı
TEM	: Geçirimli elektron mikroskobu
T _g	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik analiz
THF	: Tetrahedrafuran
T _m	: Erime sıcaklığı
UV	: Ultraviyole
W _d	: Numunenin kuru ağırlığı
W _t	: Numunenin yaş ağırlığı
XRD	: X ışınları difraksiyonu



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Hibrit ağ yapılı nanokompozit örneklerinin, Saf PCA'nın ve BL-10 örneğinin gerilim-gerinim özellikleri	41
Tablo 3.2. Saf PVC, PVC-F ve PVC-POSS-1:0,25 örneklerinin GPC değerleri	58
Tablo 3.3. Saf PVC, PVC-F, POSS-MI, PVC-g-POSS (Furan:Maleimide ; 1:0,25, 1:0,50, 1:1) numunelerinin termal özellikleri	61
Tablo 3.4. Saf PVC, PVC-Fur, PVC-g-POSS (1:0.25, 1:0.50 ve 1:1) ve PVC-Fur/ PVC-MI (1:0.25, 1:0.50 ve 1:1) örneklerinin çekme mukavemeti test sonuçları	64



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Nanopartiküllerin boyutlarına göre sınıflandırılması şematik gösterimi.....	9
Şekil 1.2. Montmorillonit kil yapısının şematik gösterimi	10
Şekil 1.3. Farklı polihedral oligomerik silseskuioksanların kimyasal yapıları[2, 81].....	13
Şekil 1.4. Üzerine aşılama ve üzerinden aşılama yaklaşım metotların şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.5. Klik kimyası tepkimeleri.....	19
Şekil 1.6. CuAAC reaksiyonun kimyasal mekanizması	20
Şekil 1.7. Elektronca eksik azit-alkin 1,3- dipolar halka katılması reaksiyonu	21
Şekil 1.8. Diels-Alder reaksiyonun kimyasal mekanizmasının gösterimi	23
Şekil 2.1. POSS-(N ₃) ₈ Sentezinin kimyasal mekanizması	26
Şekil 2.2. Poli (1,4-sikloheksandimetilen asetilendikarboksilat) (PCA) / POSS-(N ₃) ₈ 'in metal katalizörsüz halka katılması reaksiyonunun kimyasal mekanizması	26
Şekil 2.3. Furan fonksiyonlu montmorillonit kil (MMT-FA) sentezinin şematik gösterimi.....	29
Şekil 2.4. Furan korumalı maleimit sonlu poli (ε-kaprolakton) (PCL-MI) sentezinin kimyasal mekanizması	30
Şekil 2.5. Diels-Alder klik reaksiyonu ile PCL / MMT nanokompozit sentezinin şematik gösterimi	30
Şekil 2.6. Furan-maleik anhidrit Diels-Alder ara ürünün sentezi	32
Şekil 2.7. Maleimit fonksiyonlu aminopropil izobütil POSS sentezinin kimyasal mekanizması	33
Şekil 2.8. Furan fonksiyonlu poli (vinil klorür) sentezi	34
Şekil 2.9. POSS nanopartiküllerinin PVC zinciri üzerine DA klik reaksiyonu aracılığıyla aşılmasının şematik gösterimi	34
Şekil 3.1. PCA, POSS-N ₃ , HN-10, HN-31 ve HN-40 numunelerinin FT-IR spektrumları.....	39
Şekil 3.2. HN-10, HN-31 ve HN-40 numunelerinin şişme davranışları	40
Şekil 3.3. PCA, POSS-N ₃ , HN-10, HN-31 ve HN-40 numunelerinin gerilim-gerinim grafiği.....	42
Şekil 3.4. PCA, POSS-N ₃ , HN-10, HN-31 ve HN-40 numunelerinin a) TGA ve b) DTG termogramları	43
Şekil 3.5. HN-31 örneğinin düşük (a) ve yüksek (b) çözünürlüklü ve EDX spektrumlu (c) SEM görüntüleri	44
Şekil 3.6. MMT-OH, MMT-MSCl ve MMT-FA'ya ait FT-IR spektrumları	46



Şekil 3.7. MMT-FA, PCL-MI ve PCL-MMT-15'e ait FT-IR spektrumları	47
Şekil 3.8. PCL-MI 'nın ¹ H-NMR grafiği.....	48
Şekil 3.9. PCL-MMT %5, 15 ve 25 nanokompozitlerin ve Cloisite 30B'ye ait TGA eğrileri	49
Şekil 3.11. %5, 15 ve 25 PCL-MMT nanokompozit ve PCL-MI numunelerinin diferansiyel taramalı kalorimetri analizi	51
Şekil 3.12. %5, 15 ve 25 PCL-MMT nanokompozitlere ve Cloisite 30B'ye ait XRD kırınım deseni	52
Şekil 3.14. POSS-A ve POSS-MI 'ya ait FT-IR spektrumu	54
Şekil 3.15. Saf PVC ve PVC-Fur 'a ait FT-IR spektrumu	54
Şekil 3.16. POSS-MI, PVC-Fur, PVC-g-POSS-1:0,25 'a ait karşılaştırmalı FT- IR spektrumu	55
Şekil 3.17. POSS-A ve POSS-MI 'ya ait ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 3.18. PVC, PVC-Furan ve PVC-g-POSS-1:0,25'e ait ¹ H-NMR spektrumları.....	56
Şekil 3.19. Saf PVC, PVC-Fur ve PVC-g-POSS-1:0.25 örneklerine ait GPC grafikleri	58
Şekil 3.20. Saf PVC, PVC-Fur, PVC-g-POSS Hibrit nanokompozitler 'in (1:0.25, 1:0.50, 1:1) DSC grafikleri	59
Şekil 3.21. Saf PVC, PVC-Fur, PVC-g-POSS (furan:maleimit ; 1:0.25, 1:0.50, 1:1) nanokompozit örneklerinin TGA termogramları.....	61
Şekil 3.22. a) Saf PVC, PVC-Fur ve PVC-g-POSS-1:0,25 numunelerinin b) PVC-g-POSS-1:0,25 ve PVC-Fur/POSS-MI-1:0,25 numunelerinin c) PVC-g-POSS-1:0,50 ve PVC-Fur/ POSS-MI-1:0,50 numunelerinin d) PVC-g-POSS-1:1 ve PVC-Fur/POSS-MI- 1:1 numunelerinin gerilim-gerinim grafiği.....	63
Şekil 3.23. PVC-g-POSS-1:0,25 TEM görüntüsü.....	65



POLİMER NANOKOMPOZİTLERİN METAL KATALİZÖRSÜZ KLİK TEPKİMELERİYLE HAZIRLANMASI

ÖZET

Nanokompozit malzemelerin arzu edilen nihai özelliklere ulaşması bileşenlere kimyasal modifikasyon ya da üretim sonrası modifikasyonlar gerekebilmektedir. Bu anlamda, klik kimyası reaksiyonları, polimer nanokompozitlerin özelliklerini geliştirmek için günümüzde büyük ilgi görmektedir. Bu reaksiyonlar, yüksek verim, ılımlı reaksiyon şartları, yan ürün oluşmaması, ortogonal ve stereospesifik reaksiyon ve fonksiyonel grup çeşitliliği gibi avantajlara sahiptir. Kantitatif verimliliğin yanı sıra, birçok fonksiyonel gruba ve reaksiyon koşullarına toleransının olması nanokompozitlerin hazırlanmasında önem arz etmektedir. Ayrıca metal katalizörsüz olarak gerçekleştirilebilen elektronca eksik alkin-azit klik reaksiyonu (AAC), Diels-Alder (DA) gibi klik reaksiyonları, toksisite hassasiyeti olan uygulamalar için oldukça dikkat çekicidir konumdadır. Bu tez çalışmasında farklı klik reaksiyonları aracılığıyla 3 farklı polimerik nanokompozit hazırlanıp elde edilen nanokompozit malzemelerin kimyasal, termal, mekanik ve morfolojik özelliklerinde gelişme sağlanması amaçlanmıştır. Tezin ilk çalışmasında, ana zincirinde elektronca eksik alkin içeren alifatik polyester ve çok fonksiyonlu azito-polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS-N₃) arasında bakırsız 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu aracılığıyla yeni bir termoset hibrit ağ yapılı polimerik nanokompozit sentezlenmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin kimyasal yapıları Fourier transfer infrared spektroskopisi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskopu- enerji dağılım spektroskopisi (SEM-EDS) ile karakterize edilmiştir. Termal, mekanik ve morfolojik özellikleri sırasıyla termogravimetrik analiz (TGA), çekme-kopma testi ve taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) analiz edilmiştir. İkinci çalışmada, poli (ε-kaprolakton) /kil nanokompozitleri, maleimit uç grubu içeren poli(ε-kaprolakton) ve furan ile fonksiyonelleştirilmiş montmorillonit (MMT)'in Diels–Alder (DA) tıklama reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Öncelikle, MMT kilin furan ile modifikasyonu ve ε-kaprolakton'un maleimit grubu içeren bir başlatıcı ile halka açılması polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, fonksiyonel poli(ε-kaprolakton) ve modifiye MMT 'nin verimli bir şekilde DA klik reaksiyonu aracılığıyla nanokompoziti hazırlanmıştır. PCL/MMT nanokompozit malzemelerin karakterizasyonları TGA, FTIR, X-ışını kırınımı spektroskopisi (XRD), geçirimli elektron mikroskop (TEM) analizi gerçekleştirilmiştir. Üçüncü çalışmada ise, PVC'nin özelliklerini iyileştirmek için yeni bir yaklaşım olarak POSS nanopartikülleri, poli (vinil klorür) (PVC) zincirlerine polimerizasyon sonrası modifikasyon yöntemi ile DA klik reaksiyonu aracılığıyla kovalent olarak bağlanmıştır. PVC ve amino propil izobütil POSS (POSS-A), DA klik reaksiyonu için sırasıyla furfuril alkol ve DA ara ürünü ile fonksiyonlandırılmıştır. Sentezlenen nanokompozitler farklı mol oranlarında (%1, 2 ve 4) POSS nanodolgu içermetedir. Elde edilen nanokompozitlerin kimyasal, mekanik, termal ve morfolojik özellikleri FT-IR, ¹H-NMR, çekme-kopma testi, DSC, TGA, SEM ve TEM ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Klik reaksiyonları, montmorillonit (MMT), polimerik nanokompozit, polioktahedral silseskuioksan (POSS)



PREPERATION OF POLYMER NANOCOMPOSITES VIA METAL FREE CLICK REACTIONS

ABSTRACT

Chemical modification or post-modifications may be required to impart the desired properties onto the components or resulting nanocomposites. In this sense, in last decades, the click chemistry reactions have been drawn attention about improving of the properties of polymer nanocomposites. These reactions have advantages such as high reaction efficiency, mild reaction conditions, no by-product formation, orthogonal and stereospecific reaction and functional group diversity. Furthermore, the quantitative efficiency, tolerance to several functional groups and reaction conditions are significant properties in preparation of nanocomposite. In addition, click chemistry reactions such as electron deficient alkyn-azide click reactions (AAC), Diels-Alder (DA) reactions which can be performed without metal catalysts, are quite remarkable for toxicity sensitivity applications. In this thesis, it is aimed to prepare three different polymeric nanocomposites to improve their chemical, thermal, mechanical and morphological properties via various click reactions. In the first study, a new type thermoset hybrid network polymeric nanocomposite was synthesized by copper free 1,3 dipolar cycloaddition reaction between aliphatic polyester containing electron-deficient alkyne in its main chain and a multifunctional azido-polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS-N₃). The chemical structures of the synthesized nanocomposites were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy - energy distribution spectroscopy (SEM-EDS). Thermal, mechanical and morphological properties were also analysed by thermogravimetric analysis (TGA), tensile test and scanning electron microscopy, respectively. In the second study, poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites were prepared by Diels-Alder (DA) click reaction of poly(ϵ -caprolactone) containing maleimide end group and furan-functionalized montmorillonite (MMT). First, the modification of MMT clay with furan and ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone by initiating masked maleimide group-containing alcohol were performed. Subsequently, the retro-Diels-Alder (r-DA) reaction was carried out to obtain maleimide-terminated poly (ϵ -caprolactone) (PCL). Characterizations of PCL/MMT nanocomposite materials were performed by TGA, FT-IR, X-ray diffraction spectroscopy (XRD), transmission electron microscope (TEM) analysis. In the third study, as a new approach to improve the properties of PVC, POSS nanoparticles were covalently bonded to poly (vinyl chloride) (PVC) chains via the DA click reaction by post-polymerization modification method. The neat PVC and aminopropyl isobutyl POSS (POSS-A) are functionalized with furfuryl alcohol and DA adduct, respectively, for the DA click reaction. The synthesized nanocomposites contain different mole ratios (mole/mole of 1, 2 and 4%) of POSS nanoparticles. The chemical, mechanical, thermal and morphological properties of the obtained nanocomposites were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, tensile test, DSC, TGA, SEM and TEM.

Keywords: Click reactions, montmorillonit (MMT), polymeric nanocomposites, polyhedral oligomeric silsesuioxane (POSS)



1. GİRİŞ

Kompozitler, liflerden, tabakalardan veya parçacıklardan oluşan bir takviye edici ve takviye edicinin gömülü olduğu bir matris fazı içeren iki veya daha fazla malzemenin kombinasyonuyla meydana gelen malzemelerdir. Kompozit bir malzemede, takviye edici fazın en az bir boyutu 100 nm 'den küçük veya fazlar arasında nano ölçekli tekrar mesafesi olması durumunda bu yapılara nanokompozit malzeme adı verilmektedir [1-3]. Polimerik nanokompozit malzemeler, üstün performansları nedeniyle hem araştırmacıların hem de endüstrinin oldukça ilgisini çeken bir alan olmuştur. Polimerik nanokompozitler, geleneksel polimerik kompozitlere kıyasla morfolojik, mekanik, termal ve bariyer özelliklerinde önemli avantajlar sunar [4]. Polimerik nanokompozitlerin özellikleri; i) Sentez yöntemleri (eriyik harmanlama, çözücü aracılığıyla harmanlama, yerinde polimerizasyon), ii) polimer nanokompozitlerde dolgu ve matrisin dağılımı, iii) nanopartikül türleri ve işleme prosedürleri iv) nanopartikül yüzeyinin özellikleri, v) polimer matrisin fiziksel ve kimyasal özellikleri gibi bir dizi faktörden etkilenmektedir [5]. Polimerik nanokompozitlerin sentezi ve polimer matrisi ile takviye edici partiküller arasındaki yapısal etkileşimler, üstün özellikler elde etmek için geniş çapta araştırılmıştır [6]. Takviye edici nanopartiküller boyutlarına göre üçe ayrılmaktadır; i) tek boyutlu (1D) nano yapılar (nano killer vb.) (ii) iki boyutlu (2D) nano yapılar (grafen, grafen oksitler vb.) ve iii) üç boyutlu (3D) nano yapılar (fulleren, metalik partiküller, polihedral oligomerik silseskioksan (POSS) vb.) nanopartiküller polimerlere düşük maliyet ve enerji tüketimi, üstün mekanik, termal ve morfolojik özellikler, çevre dostu olma gibi çok çeşitli avantajlar sağlamıştır [7, 8]. Bu özellikler, nano boyutlu takviye edici partiküller ile polimer matris arasındaki etkileşimin geliştirilmesi üzerine çalışmaların yoğunlaşmasına yol açmıştır [9]. Öte yandan, nanopartiküllerin birbirleriyle etkileşimi sonucu topaklanmaya meyilli olması nedeniyle polimer matris içinde homojen bir şekilde dağılımını sağlamak zordur. Polimer matris ve nanopartiküller arasındaki ara yüzey ve her bir bileşenin kendi aralarındaki etkileşimleri dikkate alınmalıdır. Bu nedenle nihai nanokompozit malzemede istenen özellikleri elde etmek için bileşenlerin ayrı ayrı kimyasal modifikasyonu veya bileşenlerin kombinasyonunun sonrasında modifikasyon (post-modifikasyon) gerekli olabilir. Bu bağlamda, klik reaksiyonları yüksek reaksiyon verimi, ılımlı reaksiyon

şartları ve oluşan yan ürünlerin kolaylıkla kaldırılabilmesi, stereo-spesifik reaksiyon koordinatları ve fonksiyonel grup çeşitliliği gibi üstün özelliklerinden dolayı polimer-partikül etkileşimlerinin geliştirilmesinde büyük bir etki oluşturmuştur [10]. Kantitatif verimliliğin yanı sıra, birçok fonksiyonel gruba ve reaksiyon koşullarına toleransının olması nanokompozitlerin hazırlanmasında oldukça ilgi çekici durumdadır.

Sharpless ve Tornøe&Meldal, 2001 yılında birbirlerinden bağımsız olarak tanıttıkları, organik alkinler ve azitlerin 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonunun Cu(I) katalizörlü bir varyantı önemli ölçüde ilgi çekmiştir [11, 12]. Bu ilginin temel nedeni, Cu(I)'in reaksiyonun hızını ve bölgesel seçiciliğini önemli ölçüde iyileştirmesinden kaynaklanmaktadır [13]. CuAAC klik reaksiyonu, reaksiyonun bakır (I) katalizörü ile 1,4-disüstitüe triazollerin oluşumunu hızlandırarak terminal alkinlerin ve azitlerin bağlanmasını destekler. Alkinler azitlerle kolayca reaksiyona girmedikleri için, bu reaksiyonlar, uygun oksidasyon adımı için kaçınılmaz olarak bir metal katalizöre ihtiyaç duymaktadırlar. Öte yandan, elektronca eksik alkinlerin, azitle katalizörsüz klik reaksiyonları (AAC) aktivasyon enerjisini düşürmesinden dolayı herhangi bir metal katalizörüne ihtiyaç duymamaktadır. Bununla birlikte elektronca eksik alkinler çok yaygın olmamakla birlikte pahalı malzemelerdir ve metalsiz klik reaksiyonları özellikle toksik metal katalizörlerin sorun olduğu yerlerde önemli bir klik enstrümanı haline gelmiştir [14]. Son zamanlarda, ılımlı koşullar altında azitler ve elektron eksikliği olan alkinler arasında alternatif bakır içermeyen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonları geliştirmişlerdir. Bu klik reaksiyonunu önemli kılan şey ise, komşu elektron çeken fonksiyonel grubun, alkinlerin elektron eksikliğinden yararlanarak azit grubuyla halka katılması reaksiyonuna uygun hale getirdiğini ve metal katalizör kullanmadan, ılımlı reaksiyon koşullarında oda sıcaklığında bir triazol üretmesini sağlamasıdır. Bu yaklaşım, polimer ana zincirinin ortasında ve sonunda elektron eksikliği olan alkin gruplarının farklı fonksiyonel azit gruplarıyla ortam koşullarında katalizörsüz olarak fonksiyonlandırılabilmesini sağlamasıdır. Bu yöntemle birçok polimerin zayıf özelliklerini farklı nanodolgularla veya farklı fonksiyonlar kazandırılarak giderilmesi mümkündür [15, 16].

Nanopartiküllerin fonksiyonlandırılması ve polimerik nanokompozitlerin sentezlenmesinde yaygın olarak kullanılan diğer bir klik reaksiyonu da Diels-Alder

klik reaksiyonu (DA) ‘dur. DA reaksiyonları elektronca zengin dien (-OR, -NR₂, vs.) ile elektronca fakir dienofil (NO₂, -CN, -COR, vs.) arasında [4π + 2π] gerçekleşen bir halka katılması reaksiyonlarıdır. DA reaksiyonları, yüksek verim, yan ürün olmaması, termal tersinirlik, çeşitli fonksiyonel gruplara tolerans, metal katalizör gerektirmemesi ve ılımlı koşullarda reaksiyona girmesi nedeniyle malzeme biliminde büyük ilgi görmüştür [17].

Bu tez çalışmasında, farklı klik reaksiyonları aracılığıyla üç farklı polimerik nanokompozit sentezi hazırlanmıştır. İlk çalışmada, elektronca eksik alkin içeren alifatik poliester ile azit fonksiyonlu sekiz kollu poli(hedral oligomerik silseskuioksan) (POSS)’un bakırsız 1,3 dipolar halka katılması reaksiyonu aracılığıyla nanokompoziti sentezlenmiştir. Sentezlenen ağ yapılı termoset nanokompozitin kimyasal, fiziksel, termal, mekanik ve morfolojik özellikleri karakterize edilmiştir. İkinci çalışmada ise poli(ε-kaprolakton) ve montmorillonit’in (MMT) nanokompozitinin hazırlanmasında yeni bir yaklaşım olarak katalizör olmadan ılıman koşullar altında gerçekleştirilen DA reaksiyonu kullanılmıştır. Sentezlenen PCL/MMT nanokompozit malzemelerin kimyasal, termal, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Üçüncü çalışmada da POSS nanopartikülleri poli(vinil klorür) zincirlerine DA reaksiyonu aracılığıyla kovalent olarak bağlanarak PVC-g-POSS nanokompozit malzeme elde edilmiştir. Elde edilen nanokompozit malzemenin kimyasal, termal, mekanik ve morfolojik özellikleri araştırılmıştır. Sentezlenen tüm nanokompozit malzemelerin sonuçları değerlendirilerek literatüre önemli katkılar sağlanmıştır.

1.1. Polimer Nanokompozitler

Polimerler, düşük yoğunlukları, yüksek modül, yüksek mukvemet ve geleneksel kalıplama yöntemleri kullanılarak büyük ölçekte karmaşık parçaların üretilme kolaylığı nedeniyle metallere ve seramiklere tercih edilmektedir. Bununla birlikte, çok düşük elektriksel iletkenliğe, kısmen düşük mekanik özelliklere ve zayıf termal iletkenliğe ve nispeten yüksek termal genleşme katsayısına (CTE) sahiptirler. Bu özellikler, bileşenlerin veya matrisin boyutuna bağlı olarak polimer kompozitleri veya nanokompozitler olarak adlandırılan polimer matrisine dolgu maddelerinin (yani liflerin veya partiküllerin) uygun hacim, kütle veya molar fraksiyonda eklenerek geliştirilebilir [18].

Nanokompozit teknolojisi, nihai üründe arzu edilen özelliklerin güçlendirilmesi ve yeni özelliklerin meydana çıkması için nanodolguların matrisle birleştirildiği geliştirilmeye açık yeni bir alandır. Bu alan, termoplastikler ve termosetlerden elastomerlere kadar çok çeşitli polimerlere uygulanabilir durumdadır. İlk polimerik nanokompozit çalışmaları Toyota Araştırma ve geliştirme merkezi tarafından başlatılmıştır. 1990'lı yılların başında Toyota araştırma ve geliştirme biriminden bir grup araştırmacı tabakalı kil/ naylon-6 nanokompoziti geliştirmişlerdir. Geliştirdikleri bu nanokompozit malzemeyi bir dönem endüstriyel olarak araba emniyet kemerlerinde kullanarak ticarileştirmişlerdir. Günümüzde ise birçok nanodolgu türü polimerik nanokompozitlerde kullanılmakta ve her geçen gün gelişimini sürdürmektedir [19, 20]. Günümüzde yaygın olarak kullanılan nanodolgu türleri ise; nano tüpler (karbon vs.), nano fiberler (selülozik, karbon vs.), grafen, grafit, fulleren, poli (hedral oligomerik silseskuioksan), killer, silikalar, metal oksitler vs. olarak sıralanabilmektedir. Polimer nanokompozitlerde, nanodolgunun eklenmesiyle beraber ana bileşenin mekanik, gaz bariyeri, termal kararlılıkta, alev geciktiriciliği özelliklerinde ve diğer alanlarda kayda değer artışlar sağlayabilmektedir. Örnek olarak, kalsiyum karbonat (CaCO_3), silika, kil ve karbon siyahı partikülleri ile cam ve karbon lifleri, elastomerleri ve termoplastikleri sertleştirmek için son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. 10–20 μm çapında cam elyafla doldurulmuş epoksi reçineler, oturma yerleri, tekne gövdeleri ve dış kabinlerinde gibi yüksek mukavemet isteyen alanlarda kullanılmaktadır. 5–20 μm karbon fiberlerle doldurulmuş kompozitler, uçak gövdeleri ve spor ekipmanları gibi uygulamalar için performans taleplerini karşılamaktadır. Mikrometre boyutunda parçacıklar veya fiberlerle güçlendirilmiş kompozitlerde, polimer-dolgu ara yüzünün hacim oranı nanokompozitlere kıyasla çok daha düşüktür. Sonuç olarak nano ve mikro ölçekli dolgu maddelerinin bir polimerin mekanik özellikleri üzerinde çok farklı etkileri vardır. Örneğin, bir özellikte aynı miktarda iyileştirme için, hacimce %15-40 mikro boyutlu parçacıklara veya liflere karşı yalnızca hacimce %1-5 nano parçacıkların eklenmesi yeterli olabilmektedir. Bununla birlikte, nanopartiküllerin veya nano liflerin dispersiyonu ve topaklanmaları önlemek (veya en aza indirmek) için polimerle uyumlu kimyasal gruplarla yüzey modifikasyonu gerektirir, aksi takdirde nanopartiküller topaklanmalara uğrayarak nihai malzemenin özelliklerinde negatif etkiler oluşturabilmektedir.

Polimer nanokompozitlerde istenilen özelliklere ulaşmak için birçok parametrenin göz önünde bulundurulması gereklidir. Polimer nanokompozit özelliklerini etkileyen faktörleri;

- Hazırlanma yöntemi (Eriterek karıştırma, çözeltiden karıştırma, in-situ polimerizasyon)
 - Polimer nanokompozit morfolojisi
 - Nanopartikül türleri ve yüzey işlemleri
 - Kristalinite, moleküler ağırlık, polimer türü gibi polimer matrisin fiziksel ve kimyasal özellikleri
- olarak listelenebilir [5].

1.1.1. Polimerik nanokompozit çeşitleri

Geçmişten günümüze, yüksek performans polimerlerinden ticari polimerlere pek çok polimer matris ve çok çeşitli inorganik/organik nanopartiküllere sahip farklı polimer nanokompozitler geliştirilmiş ve istenilen özelliklere uygun pek çok nihai ürün ortaya konulmuştur. Belirli uygulama alanına göre, polimer matris seçiminin yapılması ve polimer seçimine katkı malzemesi olarak arzu edilen özellikleri geliştirilebilecek nanopartikül seçimi büyük önem taşımaktadır. Polimer katkı maddeleri olarak nanopartiküllerin sahip olduğu en önemli avantaj, geleneksel katkı maddelerine kıyasla yükleme gereksinimlerinin oldukça düşük olmasıdır. Metaller ve seramikler gibi diğer malzemelerden farklı olarak, polimerler düşük üretim maliyetlerine ve yüksek özgül mukavemete sahiptir, bu da üretim ve geri dönüşüm için daha az enerjiye ihtiyaç duyulduğu anlamına gelmektedir. Nanokompozitler, geleneksel kompozitlere kıyasla üstün performans sergilediklerinden dolayı birçok endüstriyel uygulama için çalışma alanı oluşturmaktadır. Polimerik nanokompozitler modern plastik endüstrisinde geleneksel dolgulu polimerlere veya polimer karışımlarına önemli bir alternatif durumuna gelmiştir. Polimerik nanokompozitler önemli ölçüde daha az dolgu içermesi (hacimce %1-5) ve saf polimerin doğal işlenebilirliğinin ve tokluğunun daha fazla korunmasını sağlar [1].

Nanokompozitler, dolgu maddeleri, matris malzemesi, mikro yapılar, mühendislik uygulamaları ve kimyasal bileşim gibi faktörlere göre farklı sınıflara ayrılır [21].

Polimerik nanokompozitler matrislerine göre termoplastik, termoset ve elastomer nanokompozitler olarak üç temel ana sınıfa ayrılırlar.

1.1.1.1. Termoplastik matrisler

En yaygın kullanılan polimer matrisler, termoplastik alt sınıfına aittir. Termoplastikler, ısıyla eritilip tekrar tekrar kullanılabilen polimerlerdir. Termoplastiklerin çoğu, kimyasal yapılarının ve işleme koşullarının değişimiyle kristalinite derecesiyle oynanabilen yarı kristalin polimerlerdir. Ayrıca kristalinite derecesi, mekanik özellikler, moleküler ağırlıklarına ve kimyasal yapılarına bağlıdır[5]. En çok kullanılan termoplastikler ise bir ambalaj malzemesi olarak kapsamlı bir şekilde kullanılan polietilen (PE), poli(vinil klorür) (PVC), poli(stiren) (PS), ve sentetik bir elyaf olarak kullanılan 6,6-naylondur. Ayrıca poli (metil metakrilat) (PMMA), polikarbonat (PC), poli(sülfon) (PSU), polyester vs. gibi mühendislik plastiği olarak adlandırılan ileri teknolojilerde kullanılan termoplastikler de polimerik nanokompozit malzeme hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yaygın biyolojik olarak parçalanabilen termoplastikler, poli (vinil alkol) (PVA), poli (ϵ -kaprolakton) ve poli (laktik asit) (PLA) biyonanokompozit malzeme hazırlanmasında genel olarak kullanılan termoplastik matrisler arasındadır [5, 22, 23].

1.1.1.2. Termoset matrisler

Termosetler, polimerler arasında en yüksek mekanik özelliklere sahip olan sınıftır. Normalde iki bileşenden oluşurlar; birincisi reçine, ikincisi ise sertleştirici olarak bilinir. Moleküler yapılarına bağlı olarak termoset özellikleri uyarlanabilir. Termosetler ve elastomerler arasındaki temel fark, termosetlerin daha yüksek çapraz bağlama yoğunluğudur. Epoksi reçinesi, vinil esterler, polyester reçineleri, fenolik reçineler gibi tipik termoset polimere örnek olarak verilebilir. Epoksi, otomotiv ve havacılık endüstrisinde yapıştırıcı malzeme olarak karbon fiber kompozitlerde matris malzemesi olarak kullanılmaktadır. Vinil ester ve polyesterler gibi reçineler ise kaplama, denizcilik ve spor ekipmanları endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [20, 24].

1.1.1.3. Elastomer matrisler

Elastomerlerde ana fark polimer zincirleri arasında çapraz bağların varlığıdır. Bir elastomer, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde çapraz bağlı, amorf bir polimer olarak tanımlanır. Elastomerler, otomobil endüstrisinde lastikler, fren sistemleri, şasi ve iç parçalar olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Elastomerik nanokompozitlerde matris olarak, termoplastik elastomerler, elastomerik poliüretanlar, nitril kauçuk, stiren-bütadien kauçuk, neopren, floroelastomerler, poliisopren, silikon kauçuklar, doğal kauçuk gibi birçok elastomer çeşidi kullanılmaktadır [5, 24]. Elastomerlerin genel olarak, optik özellikleri, yüzey özellikleri, boyutsal ve termal kararlılığı, manyetik ve elektriksel özellikleri, mekanik özellikleri gibi pek çok özelliğinin nano boyutlu partiküllerle göz ardı edilemeyecek seviyede geliştirilebilir olması, elastomerik nanokompozit alanındaki endüstriyel ve laboratuvar ölçekli pek çok çalışmaya konu olmuştur. Yaygın olarak karbon siyahı, tabakalı kil, karbon nano fiber, grafen gibi birçok nano boyutlu dolgu malzemesi elastomerlerde kullanılmaktadır. Elastomerik nanokompozitler, lastik, ambalaj, biyomedikal, uzay teknolojileri alanlarında endüstriyel olarak kullanılmaktadır [25].

1.1.2. Nanodolgular

Son yıllarda, polimer matrise düşük miktarlarda eklenen nanopartikül içeriğinin, polimerin işlenebilirliğini etkilemeden mekanik, termal, bariyer ve yanmazlık özelliklerinde iyileştirmeler sağladığı gözlemlenmiştir. Nanodolgunun takviye edici etkisi, polimer matrisinin özellikleri, nanodolgunun yapısı ve türü, dolgu miktarı, partikül boyutu ve dağılımı çeşitli faktörlere bağlıdır [26]. Bir nanokompozit malzemede polimer matris içerisinde homojen olarak dağılmış nanopartiküller, malzemenin özelliklerini geliştirmek açısından tam potansiyelini elde etmek için en önemli parametredir [27, 28]. Tamamen homojen olarak dağılmış nanopartiküller polimer matrisle etkileşime girilen maksimum yüzey alanını ifade eder. Nanopartiküllerin polimer matris içerisinde iyi dağılım sergilemesi için nanopartikül yüzeyinin matris içerisinde topaklanmaya karşı kararlı hale getirilmesi gereklidir [29-31]. Bu sebeple, nanopartiküllerin yüzeyi farklı fonksiyonel gruplarla ve yaklaşımlar modifiye edilmektedir. Yüzey modifikasyonu, nanopartiküllerin stabilitesini [32] ve dağılılabilirliğini [33] doğrudan iyileştirebilmesinin yanında düşük moleküler ağırlıklı bileşikler veya polimerler ile daha ileri fonksiyonlandırma için

ihtiyaç duyulan fonksiyonel grupların reaksiyon ortamına eklenmesi olarak hizmet edebilen nanopartikül yüzeyinin basit fonksiyonlandırılmasını içerir [34].

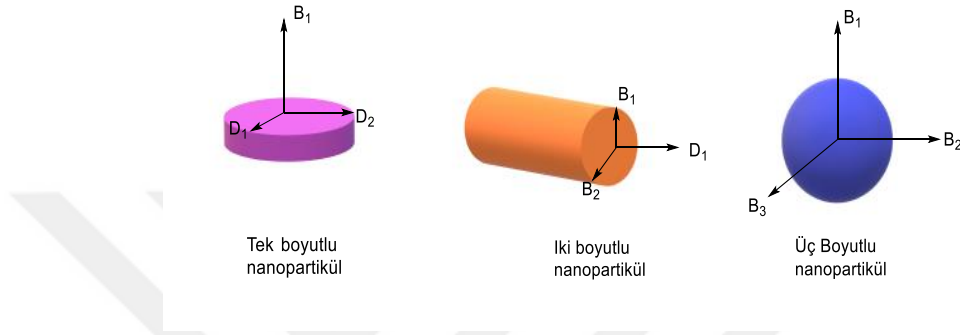
Nanopartikül yüzeyini fonksiyonlandırmak için kullanılan diğer bir yöntem ise polimer zincirleri aracılığıyla yapılmaktadır. Nanopartikül yüzeyini polimerle modifiye etmek için güçlü birer araç olarak kontrollü polimerizasyonlar (ATRP, RAFT, NMP vs.), iyonik polimerizasyonlar (anyonik ve katyonik polimerizasyon), zincirleme kondenzasyon polimerizasyonları ve kısmen de serbest radikalik polimerizasyon gibi reaksiyonlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Nanopartiküller ile polimer matrisler arasındaki ara yüzey etkileşimini geliştirmek için partikül yüzeyinin modifiye edilmesinde genel olarak “üzerine aşılama (grafting-to)”, “üzerinden aşılama (grafting from)” ve “makromoleküler yaklaşım (grafting through)” olarak isimlendirilen 3 ana yöntem uygulanmaktadır. Uygun partikül dağılımı sayesinde, nihai nanokompozitlerin özellikleri iyileştirildiğinden, elde edilen nanokompozitler geliştirilmiş performansıyla gündelik hayatımızdaki çeşitli uygulamalara kaydırılabilmektedir [34].

Geçmişten günümüze, kil [26, 35], karbon nano tüpler [36], karbon nano fiberler [37, 38] nano selüloz [39], grafen [40, 41], polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS) [2, 42-44] ve halloysit [45, 46] gibi çeşitli nanopartikül türleri, farklı polimerlerle nanokompozit hazırlamak için kullanılmıştır.

Polimerik nanokompozitler için nanodolgular boyutlarına göre i) tek boyutlu, ii) iki boyutlu ve iii) üç boyutlu nanodolgular olmak üzere üç sınıfa ayrılırlar [47, 48]. Tek boyutlu nanodolgularda, nanodolgunun en az bir boyutunun 100 nm 'den küçük olması şartı aranır [49]. Genellikle birkaç nanometre kalınlığından 100-1000 nm uzunluğunda levhalar şeklindedirler. Ayrıca nano-diskler, nano prizma, dallanmış yapılar, nano-levhalar ve nano-duvarlar şeklinde bulunurlar. Montmorillonit kil ve nano-grafen tabakaları, tek boyutlu nanodolgulara örnek verilebilir. Tek boyutlu nanodolguların üstün optik, elektriksel ve manyetik özelliklerinden dolayı mikro-elektronik, biyo-sensörler, sensörler, biyomedikal ve kaplamalar gibi birçok uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar [8].

En az iki boyutu 100 nm'den küçük olan nanodolgular ise iki boyutlu nanodolgular olarak adlandırılmaktadır [49]. İki boyutlu nanodolgular genellikle tüp, fiber ya da filament şeklindedirler [50]. Karbon nanotüpler (CNT'ler), selülozik nano-fiberler,

boron nitrür (BN) nanotüpleri, bor karbon nitrür nanotüpler, altın veya gümüş nanotüpler, 2D grafen, siyah fosfor ve kil nanotüpler iki boyutlu nanodolguların en yaygın örnekleridir. Diğer dolgu tiplerine kıyasla çok daha iyi alev geciktirilik ve yüksek mukavemet özellikleri sağladıkları bulunmuştur. İki boyutlu nanodolgular, enerji, sensörler, katalizörler, foto-katalizörler, nano-konteynırlar, nano-reaktörler, elektronik ve opto-elektronik alanlarda oldukça kullanışlıdır.

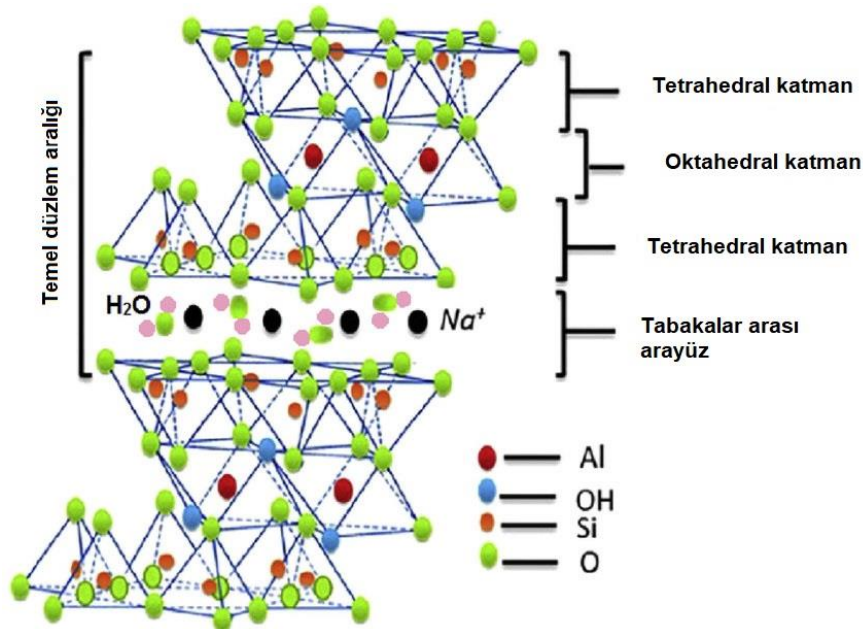


Şekil 1.1. Nanopartiküllerin boyutlarına göre sınıflandırılması şematik gösterimi

Üç boyutlu (3D) nanodolgular, nanometre ölçekte üç boyutun tümüne sahip olan nanopartiküllerdir. Genellikle küresel veya kübik şekilli olmakla birlikte eş boyutlu veya sıfır boyutlu nano parçacıklar olarak da adlandırılmaktadırlar. Üç boyutlu nanopartiküller ayrıca yaygın olarak nano-küreler, nano-granüller ve nano-kristaller olarak adlandırılır. 3D nanopartiküllerinin örnekleri arasında nano-silika, nano-alümina, nano-titanyum oksit, polihedral oligomerik silseskioksan (POSS), nano-magnezyum hidroksit, yarı iletken nano-kümeler, karbon siyahı, silikon karbür, silika ve kuantum noktaları (QD'ler) bulunur. Üç boyutlu nanopartiküller, doğal özellikleri nedeniyle polimer nanokompozitlerin formülasyonunda çok önemlidir. Bu nano parçacıklardan bazıları (TiO_2 , Ag, SiO_2 , Fe_3O_4 ve ZnO vs.) yüksek stabilite, kırılma indeksi, hidrofiliklik, ultraviyole (UV) direnci ve görünür ışığa karşı mükemmel şeffaflık, toksisite, yüksek fotokatalitik aktivite ve düşük maliyet gibi özelliklere sahiptir. Uygun polimer matris ile birleştirildiklerinde, kaplama, ayırma ve saflaştırma, ilaç vs. uygulamalarında kullanımını sağlayan özellikler kazandırmaktadırlar [8].

1.1.2.1. Montmorillonit (MMT)

Nanokiller, genellikle, eser miktarda metal oksit ve organik madde içeren katmanlı silikatlardan veya kil minerallerinden yapılmış bir malzeme sınıfına aittir. Kil mineralleri, bazen değişken miktarlarda demir, magnezyum, alkali metaller, alkalın topraklar ve diğer katyonlar içeren sulu alüminyum fillosilikatlardır. Son yıllarda, yayınlanmış birkaç çalışma, tamamıyla dağıtılmış killerin polimer içindeki dağılımının, çok düşük hacim fraksiyonundan başlayarak, sertlik, yangın geciktirme ve bariyer özelliklerinde dikkate değer bir artışa yol açtığını göstermiştir.[26] Killerin katmanlı yapısı ve yüksek spesifik yüzey alanına ($750 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olması nedeniyle polimerler için oldukça etkili bir takviye edici malzemedir.[28] Katmanlı killerin düşük maliyeti, yüksek şişme ve katyon değişim kapasiteleri nedeniyle polimer nanokompozitlerin hazırlanmasında isabetli bir seçimdir. Montmorillonit, geniş kullanılabilirliği, yüksek yüzey alanı ve reaktivitesi nedeniyle polimer nanokompozitlerde en yaygın kullanılan kil türüdür. Montmorillonit (MMT), ortasında bir alümina oktahedral tabaka (2:1 tabakalı yapı) bulunan iki tetrahedral silika tabakasından oluşur. Yüksek en-boy oranına sahip tabakalar 1nm kalınlıkta ve 100-500 nm arasında çapa sahiptir [51].



Şekil 1.2. Montmorillonit kil yapısının şematik gösterimi

Organik gruplarla modifiye edilerek tabakalarının arası kısmen açılan montmorillonit (organo-montmorillonit) çok çeşitli pazar alanları için yaygın olarak kullanılmaktadır. 1990'ların başında organo-montmorillonitin polimerlerde takviye edici faz olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceğine dair uluslararası bir farkındalık başlamıştır. Organo-montmorillonit tabakaları organik gruplarla modifikasyon sonrası tabakalar arası mesafenin polimer zincirlerine girişine müsaade etmesiyle beraber şişmeye başlar. Yaklaşık 7 nm'ye kadar tabakaların ayrımı, polimer zincirlerinin aynı anda iki tabaka ile etkileşime girmesine izin vermektedir [19]. Polimer-kil kompozitleri, kil tabakalarının ayrılma derecesine bağlı olarak; i) geleneksel kompozitler, ii) arası açılmış (interkele) nanokompozitler ve iii) tamamıyla dağıtılmış (eksfoliye) nanokompozitler şeklinde üç tipte sınıflandırılabilir. Birim katmandaki bir düzlem ile bir sonraki birim katmana karşılık gelen düzlem arasındaki mesafe, temel düzlem aralığı (d_{001}) olarak adlandırılır. Geleneksel kompozitlerde, polimer zincirleri kil tabakaları arasına giremediğinden d_{001} değeri aynı kalır. Polimer zincirleri kil tabakaları arasına girerek d_{001} değerini kısmen artırdığında arası açılmış nanokompozitler olarak adlandırılmaktadır. Tamamen dağıtılmış nanokompozitlerde ise polimer zincirlerinin araya girerek kil tabakalarını birbirinden itip tamamen ayırdığı ve düzensiz bir dizi oluşturdukları morfolojiye sahip bir nanokompozit tipidir. Temel düzlem aralığı (d_{001}) arası açılmış ve tamamen dağıtılmış kil tabakaları hakkında kanıtlayıcı bir değer olmakla beraber tamamen dağıtılmış kil tabakalar için %100 tanımlama gücüne sahip değildirler [52]. Polimer-kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında; i) Eriyik işleme, ii) çözeltiden dökme ve iii) yerinde (in-situ) polimerizasyon olmak üzere üç temel proses mevcuttur [53-56]. Son zamanlarda, polimer/kil nanokompozitler, korozyona dayanıklı kaplamalar [57], malzeme reolojisinin değiştirilmesi ve dispersiyon ajanı olarak kullanılması [58], su absorpsiyonuna dirençli malzemeler [59], sentetik reçineler için kürleme ajanları [60] vb. gibi çeşitli uygulamalarda çalışılmıştır. Polimer / kil nanokompozitlerinin hazırlanması için temel olarak üç teknik vardır; (i) Çözelti yöntemi ile eksfoliasyon, (ii) eriyik interkalasyon ve (iii) yerinde polimerizasyon 'dur. Polimer matriksi içinde kil tabakalarını tamamıyla dağıtılmış hale getirmenin en iyi yolu, yerinde polimerizasyon tekniği kullanarak kil yüzeylerine polimer zincirlerini kovalent olarak aşılaktır. Böylelikle, tüm kil tabakaları tamamen dağıtılmış olarak yüzey alanının yüksek değerlere çıkmasıyla beraber mekanik ve termal özelliklerinde ciddi

iyileşmelere ulaşılabilir. Kil tabakalarının yüzeyine polimer zincirlerini aşılacak için klick kimyasına uygun grupların etkili bir şekilde bağlanabilmesi, bu yöntemin uygulanabilirliğini daha da efektif hale getirmiştir [10].

Klick kimyası kullanılarak hazırlanan organo-kil katkılı polimerik nanokompozitlere örnek olarak daha önce Taşdelen ve ekip arkadaşları tarafından gerçekleştirilen epsilon kaprolakton'un halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen poli(ϵ -kaprolakton)'un, bakır(I) katalizörlü azit/alkin halka katılması (CuAAC) reaksiyonu ile MMT tabakalarına bağlandığı çalışma gösterilebilir [55].

Başka bir çalışmada ise, in- situ fotobaşlatıcılı serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile PMMA-MMT nanokompozit malzeme sentezlenmiştir. Çalışmada ilk olarak azit fonksiyonlu arası açılmış kil tabakaları arasına alkil fonksiyonlu metakrilat monomeri CuAAC reaksiyonu ile birbirlerine bağlandıktan sonra fotobaşlatıcı yardımıyla kil tabakaları arasında serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle polimer büyütülmüştür. XRD, TEM ve AFM analizleri sonucunda kil tabakalarının tamamıyla dağıtılmış olduğu rapor edilmiştir [54]. Literatürde kil ile nanokompoziti yaygın olarak çalışılan polimerlere örnek olarak; poli(vinil pirolidon) [61-66], poli(vinil alkol) [65-68], poligliserol [69-71], poli(ϵ -kaprolakton) [55, 56, 72], poliüretanlar [73-75] ve polyesterler [76-80] verilebilir.

1.1.2.2. Poli(hedral oligomerik silseskuioksan) (POSS)

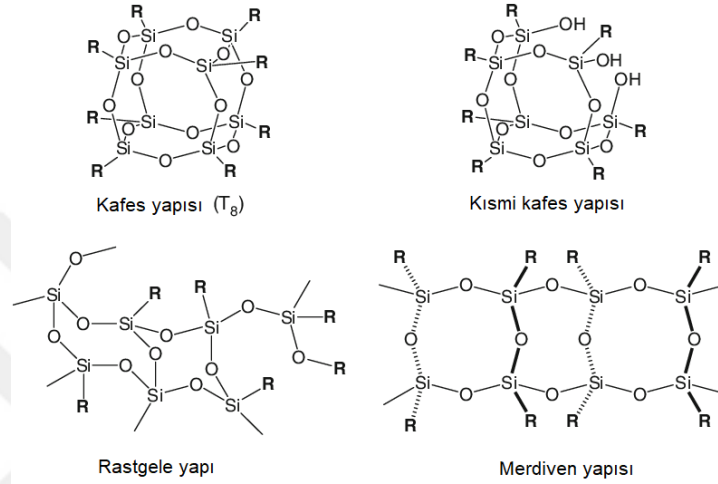
Genel olarak, poli (hedral oligomerik silseskuioksan)'lar, nano-yapı ve özelliklerin hassas bir şekilde kontrolünün gerekli olduğu benzersiz hibrit malzemeler oluşturabilen, iyi tanımlanmış, üç boyutlu nano yapı blokları olarak adlandırılabilir. Genel formül olarak $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ şeklinde ifade edilir. Formüldeki R, bir hidrojen atomu veya bir organik fonksiyonel grup (alkil, akrilat, hidroksil veya epoksit) olabilir. Sil-ses-kioksan terimi, her silikonun üç oksijen atomuna bağlı olduğunu belirtir, bu isimlendirme;

- sil – silikon;
- seski – her Si atomu ortalama bir buçuk oksijene bağlıdır;
- an – bir hidrokarbon grubuna bağlı Si atomu

şeklinde açıklanmaktadır. Diğer bazı ön ekler yaygın olarak hekza-, okta-, deka- gibi tekrar birimlerinin sayısını göstermek için kullanılır ve en yaygın olarak kullanılan

oktahedral silseskioksandır. Ayrıca POSS, merkezi bir silika kafesi ve bu kafesin köşelerine bağlı organik fonksiyonel grupları ifade etmektedir. Diğer bir deyişle, POSS nanopartikülleri organik/inorganik hibrit yapı olarak tanımlanmaktadır [3].

Polihebral oligomerik silseskuioksan kimyasal yapısı, Şekil 1.3 'de gösterildiği gibi; rastgele yapılar, kısmi kafes yapıları, merdiven yapılar ve bilinen kafes yapıları şeklinde değişkenlik gösterebilir.



Şekil 1.3. Farklı polihebral oligomerik silseskuioksanların kimyasal yapıları [2, 81]

POSS nanopartikülleri, hibrit nano boyutlu yapıları nedeniyle geniş bir yüzey alanı-hacim oranına sahiptir. Farklı organik reaksiyonlar kullanılarak çok çeşitli reaktif gruplarla kolayca işlevselleştirilebilmektedir [82, 83]. Diğer nano parçacıklarla karşılaştırıldığında, yaygın çözücülerde yüksek oranda çözünür ve basit fiziksel karıştırma veya kimyasal çapraz bağlama yoluyla polimerlerle kolayca birleştirilebilir. POSS molekülleri, yaklaşık 3-5 nm aralığında üç boyuta sahiptir. Bu büyüklükteki POSS molekülleri tüm polimer zincirlerinin arasına kolaylıkla girebilir ve polimer matrisi güçlendirilebilir [43].

Genel olarak POSS nanodolgu maddeleri, polimer matris ile uyumsuzluk nedeniyle topaklanma eğilimindedir. Polimer-POSS uyumluluğunu geliştirmek için hidrojen bağı, dipol-dipol etkileşimler, asit-baz kompleksleri ve kovalent bağ gibi bazı etkileşimlerden yararlanmak gerekmektedir. Genellikle, POSS nanodolguların ve polimerin kimyasal olarak birleştirilmesi, kopolimerizasyon veya bağlama gibi nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları ile gerçekleştirilmektedir [82]. Bu bağlamda, klik kimyası reaksiyonları ile POSS-polimer etkileşiminin iyileştirilmesine olan ilgi

artmıştır [44, 72, 84, 85]. 1990'lardan beri, bakır (I) katalizörlü alkin-azit halka birleşimi (CuAAC) ve katalizörsüz (metalsiz) versiyon, Diels-Alder (DA) reaksiyonu, radikalik ve nükleofilik tiyol-alken reaksiyonu vb. gibi tıklama reaksiyonlarının keşfiyle polimerizasyon sonrası modifikasyonda önemli ilerleme kaydedilmiştir [10].

Literatürde klik reaksiyonları aracılığıyla POSS-polimer nanokompozit hazırlanması konusunda pek çok çalışma mevcuttur. Örnek olarak, Arslan ve Taşdelen'in foto-uyarılı CuAAC klik reaksiyonu aracılığıyla hazırladıkları inorganik/organik termoset nanokompozit sentezidir. Yüksek oranda çapraz bağlı termoset elde etmek için çok fonksiyonlu bileşenler olan tri-alkin ile azito-POSS kullanılarak CuBr₂ / N, N, N', N'', N'''- Pentametildietilentriamin (PMDETA) / 2-dimetoksi-2-fenil asetofenon (DMAP) varlığında foto-uyarılı CuAAC reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir.[86] Diğer bir örnek ise, Niu ve arkadaşları, bakır katalizörlü azit-alkin halka katılması (CuAAC) reaksiyonu ile polistiren zincirleri üzerine POSS molekülünün aşılması çalışmasıdır. Alkin fonksiyonlu POSS, azit fonksiyonlu PS zincirlerine "grafting to" stratejisi üzerinden CuAAC klik reaksiyonu ile bağlanarak PS-POSS nanokompoziti elde edilmiştir [87].

1.1.3. Nanodolguların modifikasyonu

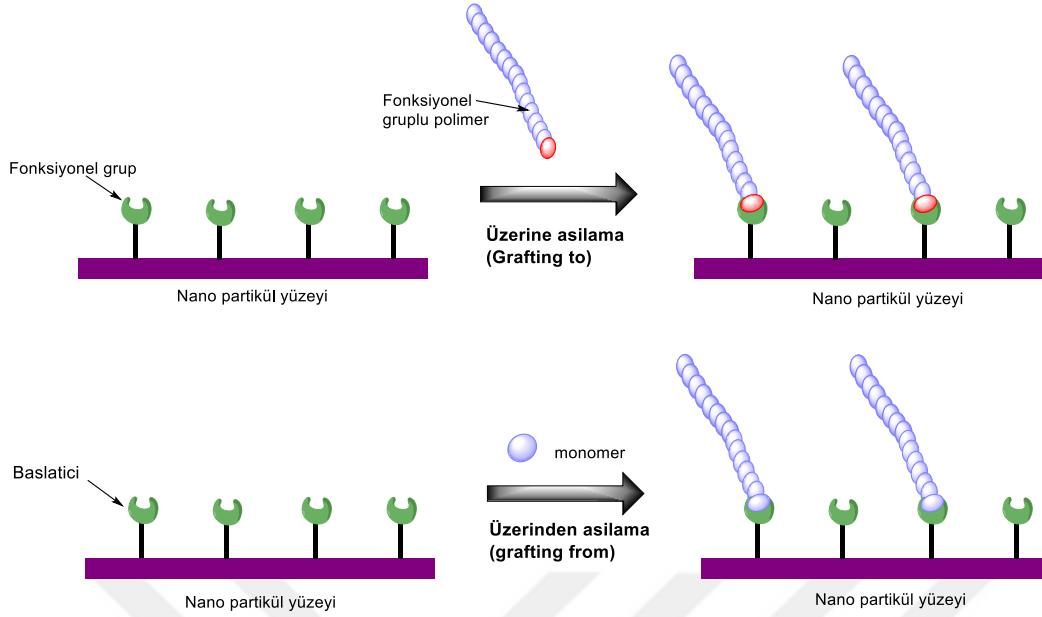
1.1.3.1. Nanodolguların fonksiyonel gruplarla modifikasyonu

Genel olarak modifikasyon stratejisi, nanopartiküllerin yüzeyinde yeni bir kimyasal fonksiyonallite kazandırılması olarak tanımlanabilir. Nanopartikül yüzeyine fonksiyonallitenin dahil edilmesi için iki ana modifikasyon yöntemi vardır. İlk yöntem, nanopartikül yüzeyine bağlanabilen reaktif grup içeren fonksiyonel bir molekül ile doğrudan fonksiyonlandırmayı içerir. Post-fonksiyonallizasyon olarak adlandırılan ikinci yöntem ise temel olarak 2 adımdan oluşur. İlk adımda, iki fonksiyonlu bir bileşenin bir reaktif grubunun nanopartikül yüzeyi ile reaksiyona girerek, reaksiyona girmeyen reaktif grubun hedeflenen fonksiyonel ligand ile reaksiyonu için nanopartikül yüzeyine tutturulmuş olur[88]. Ardından bu reaksiyona girmeyen reaktif grup hedeflenen fonksiyonalliteye sahip ligand ile fonksiyonlandırılır. İki yönteminde bazı avantajları ve sınırlandırmaları mevcuttur. Doğrudan fonksiyonlandırma tek adımda partikül yüzeyini fonksiyonlandırırken bazı

durumlarda, partikül yüzeyinde eklenecek olan fonksiyonel grup ile rekabetçi bir reaksiyon meydana gelebilir ve bu nedenle iki aşamalı modifikasyon uygulanması gerekebilmektedir. Doğrudan fonksiyonlandırma yaklaşımının bir başka sınırlaması ise yüzey aşılama yoğunluğunu etkileyebilen ligandın olası sterik engel etkisidir. Post-fonksiyonallizasyon çok daha çeşitlilik gösteren bir yöntemdir ve bu tekniğin ana avantajı, ticari olarak çok sayıda bağlayıcı ajanlarının mevcut olmasıdır [89].

1.1.3.2. Nanodolguların polimer zincirleri ile modifikasyonu

Nanopartikül yüzeyinin polimer zincirleri ile modifikasyonu, özellikle partikül yüzeyi üzerindeki aşılınmış polimer zincirlerinin doğası, polimer matrisi ile aynı veya benzer olduğunda, nanopartiküllerin polimer matrisi ile daha yüksek uyumluluğa sahip olmasını sağlamaktadır. Nanopartikül yüzeyine bağlanan polimer zincirleri, ara yüzde matris ile etkileşime girerek polimer matrisin performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Polimer aşılama, nanopartikül yüzeyindeki polimer tabakasının kalınlığının ve yapısının yanı sıra yoğunluğu ve dolayısıyla fazlar arası oranı etkili bir şekilde değiştirmeyi sağlamaktadır [34]. Nanopartikül yüzeyinde aşılama tabakaları oluşturmak için; i) üzerine aşılama (“grafting to”) ii) üzerinden aşılama (“grafting from”) ve iii) makromonomer yaklaşımı (“grafting through”) olmak üzere 3 temel metot mevcuttur. Kısaca "üzerine aşılama" yöntemi, polimer zincirlerinin nanopartikül yüzeyinde bulunan reaktif bölgelere bağlanması olarak tanımlanabilir. Bu yaklaşım, diğer polimer zincirlerinin partikül yüzeyindeki serbest reaktif bölgelere doğru difüzyonunu önleyen halihazırda aşılınmış polimer zincirlerinin oluşturduğu sterik engel nedeniyle oldukça düşük aşılama yoğunluğuna sahiptir. Bu teknikte sadece reaktif fonksiyonel gruplar içeren polimer zincirleri kullanılabilir. Genel olarak, katyonik [90], anyonik [91], halka açma [92] veya ters deaktivasyonlu radikalik polimerizasyon (RDRP) [93] dahil olmak üzere birçok polimerizasyon tekniği, daha sonra partikül yüzeyine aşılama için fonksiyonel polimerlerin hazırlanmasında uygulanabilmektedir [34].



Şekil 1.4. Üzerine aşılama ve üzerinden aşılama yaklaşım metotların şematik gösterimi

"Üzerinden aşılama" yaklaşımı, nanopartikül yüzeyine bağlı başlatıcılardan polimer büyümesine dayanır, bu nedenle genellikle yüzey başlatmalı (SI) polimerizasyon olarak adlandırılır. Katyonik, anyonik, halka açma, nitroksit aracılı radikal polimerizasyon (NMP), atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve RAFT dahil kontrollü/canlı polimerizasyon teknikleri, yüzeye aşıllı polimerin aşılama yoğunluğunun yanı sıra dispersitesi, molar kütlesi ve polimer kabuk kalınlığı üzerinde kontrole olanak sağlarlar.

"Makromonomer yaklaşımı" büyüyen polimer zincirlerinin kimyasal olarak bağlanması ve yüzeylere bağlı polimer zincir gruplarının oluşturulması için alternatif bir yaklaşımı temsil eder. Bu yöntemde polimerize olabilen monomerler partikül yüzeyine kovalent olarak bağlanır ve serbest monomerlerle kopolimerize olarak partikül yüzeyi homojen bir şekilde polimer ile kaplanır [34]. Yüzeye kovalent olarak bağlanan monomer tabakası tamamen ya da kısmen kopolimer zincirlerine dönüşerek ara yüzey özelliklerini ayarlanabilmesine imkân sunar. Partikül yüzeyine aşıllı polimer tabakasının kalınlığı, yüzeye bağlı monomerlerin yoğunluğunun ve polimerizasyon reaksiyonunun koşullarının ayarlanmasıyla kısmen yönetilebilir [94].

1.1.4. Polimerik nanokompozit hazırlama yöntemleri

Polimerik nanokompozit hazırlanırken genel itibariyle 3 temel hazırlama yönteminden bahsedilir. Bunlar; i) Eriyik harmanlama metodu, ii) Çözeltiden harmanlama yöntemi ve iii) Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi olarak sıralanabilir.

1.1.4.1. Eriyik harmanlama metodu

Eriyik harmanlama metodu, nanopartiküllerin eriyik polimere doğrudan eklenerek karıştırılması esasına dayanmaktadır. Eriyik halinde karıştırma sırasında, polimerin partiküllere uyguladığı gerilim, moleküler ağırlığına ve kütle dağılımına bağlıdır. Yüksek düzeyde kesme gerilimi (shear stress), aglomeratların boyutunu küçültmeye yardımcıdır. Eriyik harmanlama için genellikle hem tek hem de çift vidalı ekstruderler kullanılmaktadır. Ancak, bazı durumlarda yüksek sıcaklıklar modifiye nanopartiküllerin yüzeyinde olumsuz etkilere yol açabileceğinden proses şartlarının optimizasyonu oldukça önemli rol oynamaktadır. Eriyik harmanlama yönteminde polimer matris ve nanopartiküller arasındaki etkileşimin ve işleme koşullarının sıcaklık, vida tasarımı, kalma süresi vs.) kontrol edilmesi oldukça zordur. Bu gibi dezavantajlar yüzünden iyi dağılıma sahip bir nanokompozit morfolojisi elde etmek zor olabilmektedir. Literatürde, polipropilen, poli (metil metakrilat, poli (laktik asit), poli (vinil klorür) gibi farklı matris türlerine sahip polimer nanokompozitler için eriyik harmanlama yöntemi kullanılmıştır [24, 51].

1.1.4.2. Çözeltiden harmanlama yöntemi

Çözeltiden harmanlama metodu, uygun bir çözücü içerisinde kolayca çözünen polimer ile kolayca dağılan nanopartikülün ultrasonik karıştırma, manyetik karıştırma ya da kesmeli karışma (shear mixing) gibi yöntemlerle karıştırıldığı sistemi ifade etmektedir. Bu yöntemde çözücü buharlaştığında nanopartikül polimer zincirleri içinde dağılmış halde kalacaktır. Genel olarak, prosesin kolaylığı, her tür nanopartikül ve polimer için uygulanabilir olması gibi avantajlarının yanında ekonomik ve çevresel açıdan dezavantajları mevcuttur [51]. Yüksek miktarda çözücü kullanımı ve bu çözücüü uzaklaştırmak için gerekli saflaştırma prosesleri sebebiyle artan maliyet, ticari olarak fazlaca tercih edilmemesin başlıca sebepleridir. Bununla birlikte suda çözünen polimerler için oldukça kullanışlı bir yöntemdir [1, 8].

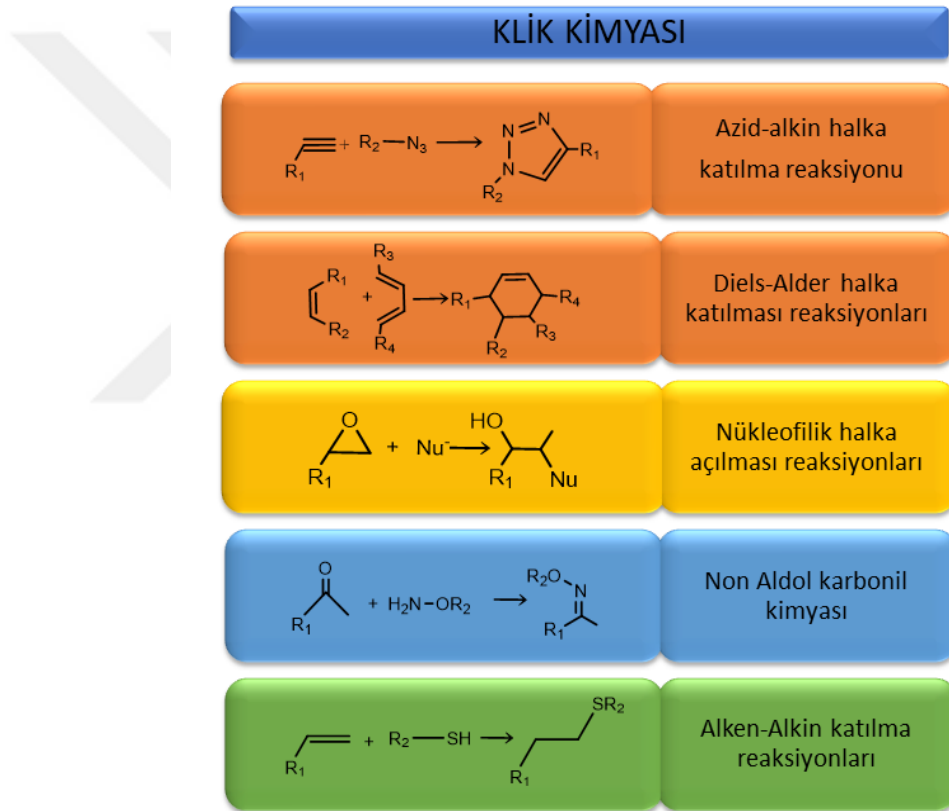
1.1.4.3. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi

Yerinde (in-situ) polimerizasyon, nanopartiküller arasına, polimerizasyonu gerçekleştirilecek olan monomerin dahil edilmesi ve sonrasında farklı polimerizasyon yöntemleriyle polimerin büyütülmesi olarak tanımlanabilir. Polimerizasyon, ısı veya radyasyon, uygun bir başlatıcının difüzyonu veya monomerin nanopartiküller arasına dahil edilme aşamasından önce nanopartikül üzerine bağlanmış organik başlatıcı veya katalizör gibi farklı yöntemlerle başlatılabilir. Partikül morfolojisinin kontrol edilebilirliği, matrisin nanopartiküllerle iyi ara yüzey etkileşimleri ve yüksek şeffaflık avantajlarından bazılarıdır. Yerinde (in-situ) polimerizasyon yöntemi kullanırken topaklanma olmadan yüksek konsantrasyonlara çıkılabilmesi, nihai ürünün daha iyi performansa sahip olmasına ve çözücüsüz şekilde hazırlanabilmesine imkân tanımaktadır. Bu yöntem hem termoplastik hem de termoset polimerler için uygun bir metottur [8, 20, 51]. Son zamanlarda, yerinde polimerizasyon yönteminde nihai üründen istenen özelliklerin kazandırılması amacıyla bileşenlere farklı kimyasal modifikasyonlar uygulamak için klik reaksiyonları oldukça popülerliğini artırmıştır. Literatürde, polimerik nanokompozit çalışmalarında yerinde polimerizasyon yöntemi ile klik kimyasının birleştirildiği birçok örnek mevcuttur [42, 53, 54, 77, 95-98].

1.2. Klik Kimyası

Polimer matriks ve nanodolgu arasındaki ara yüzey özellikleri ve her bir bileşenin kendileriyle olan etkileşimlerinin dikkatli bir şekilde analiz edilmesi gereklidir. Arzu edilen özellikleri kazandırmak için bileşenlere organik işleme ve kimyasal modifikasyon ya da üretim sonrası modifikasyonlar gerekebilir [99]. Bu anlamda, son zamanlarda geliştirilen klik kimyası reaksiyonları, polimer nanokompozitlerin özelliklerini geliştirmek için her zaman büyük ilgi görmektedir. Kantitatif verimliliğin yanı sıra, birçok fonksiyonel gruba ve reaksiyon koşullarına toleransının olması nanokompozitlerin hazırlanmasında oldukça ilgi çekici durumdadır. Klik kimyası yüksek etkili kimyasal reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar, yüksek reaksiyon verimi, ılımlı reaksiyon şartları ve oluşan yan ürünlerin kolaylıkla kaldırılabilmesi, stereospesifik reaksiyon koordinatları ve fonksiyonel grup çeşitliliği gibi avantajlara sahiptir [11]. Tamamlayıcı fonksiyonel grupların etkin bir şekilde birleştirilmesine izin vererek, klik reaksiyonları sadece organik veya tıbbi kimyada değil aynı

zamanda polimer bilimi ve malzeme mühendisliğinde kullanılıp, bu reaksiyonlar kolaylaştırılmış ve bunlar uygun, çok yönlü ve güvenilir birleştirme prosedürlerine dönüştürülmüştür [12, 100]. Klik reaksiyonları; i) halka katılması klik reaksiyonları, ii) Tiyo-en/in klik reaksiyonları, iii) gergin halkalı elektrofillerin nükleofilik halka açılması reaksiyonları, iv) Non-aldol karbonil bileşiklerinin reaksiyonları olarak dört sınıfa ayrılabilir [101, 102]. Genellikle bakır (I) katalizörlü alkin-azit halka katılması (CuAAC) ve katalizörsüz (metalsiz) versiyonu, Diels-Alder (DA) reaksiyonu, radikal ve nükleofilik tiol-en reaksiyonu nanokompozit hazırlanmasında kullanılan temel klik reaksiyonlardır [103].

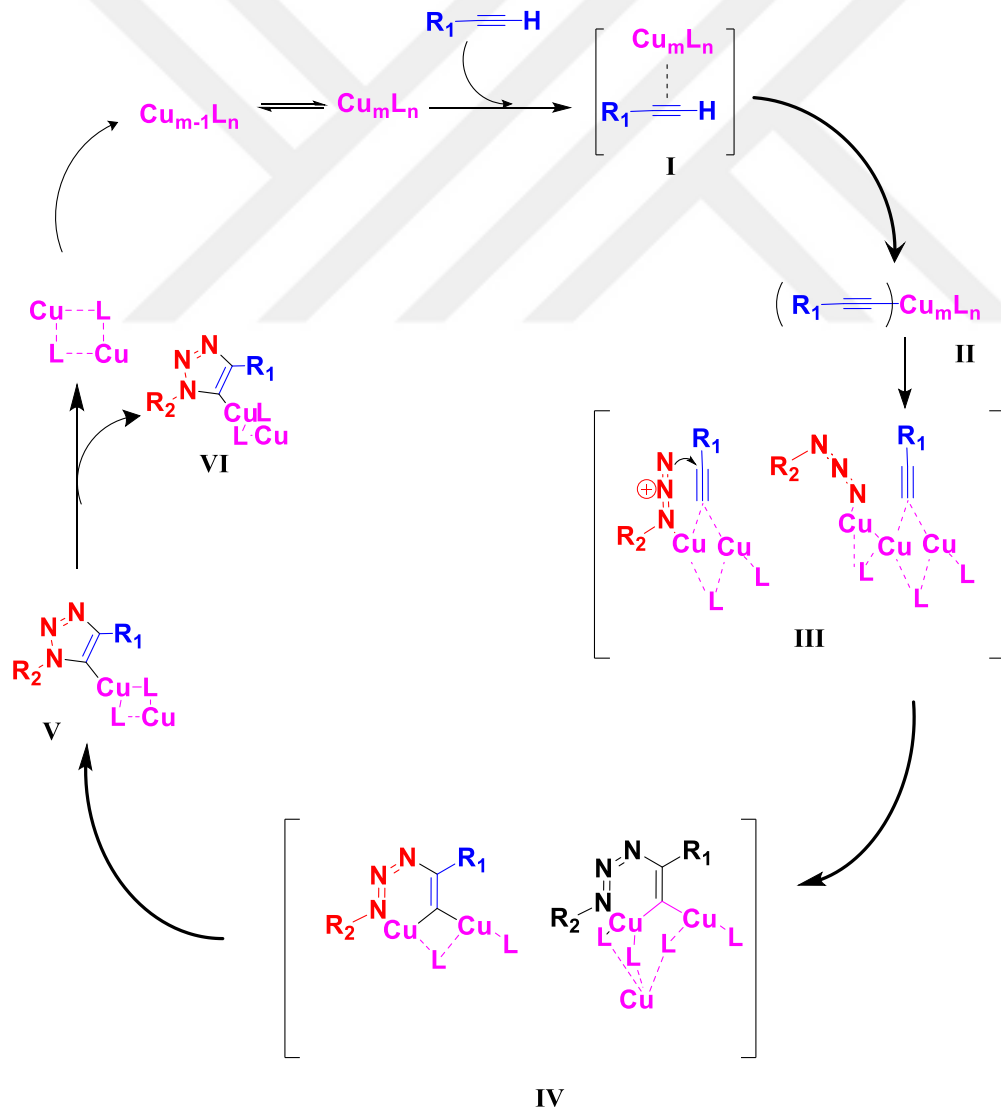


Şekil 1.5. Klik kimyası tepkimeleri

1.2.1. Bakır (I) katalizörlü Huisgen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu (CuAAC)

Bakır (I) katalizörlü Huisgen 1,3-dipolar halka katılması (CuAAC) kimyası ilk olarak birbirlerinden bağımsız olarak Meldal ve Sharpless tarafından keşfedilmiştir. Bu reaksiyonun, bir azit ve bir alkin grubu arasında bakır (I) katalizörü varlığında, ortam sıcaklığında yeterli reaksiyon hızlarında 1,2,3 triazollere seçici olarak döneşen bir

reaksiyon olarak gerçekleştiğini rapor etmişlerdir. CuAAC reaksiyonunun, kısa sürede, yüksek kantitatif verim ve zararsız yan ürün ile sentezlebilmesi gibi çeşitli avantajları vardır. Bu reaksiyonların bir diğer avantajı ise saflaştırma basamaklarının kolaylığı ve reaksiyonların stereospesifik olmasıdır. Genel olarak CuAAC mekanizmasında ilk olarak bir bakır(I) ve alkin substratın π -kompleksi oluşur (**I**), asetilit'in pK_A değerı düşer ve boylce bakır(I) asetilitin oluşumu kolaylaşır (**II**). Sonraki adımda, koordineli azit grubu ile dinükleer/ trinükleer kompleks (**III**) oluşumu, nükleofilik azit atağı ile altı üyeli halkalı yapı oluşumuna yol açan reaktif grupların bir n oryantasyonuna yol açarak ilk C-N kovalent bağını yapar (**IV**). İstenen 1,2,3-triazol ürünü (**V**), elektrofilin nihai bağlanmasıdan sonra özel 1,4 regioizomeri (**VI**) oluşturan ikinci C-N bağının oluşumu ile sağlanır.



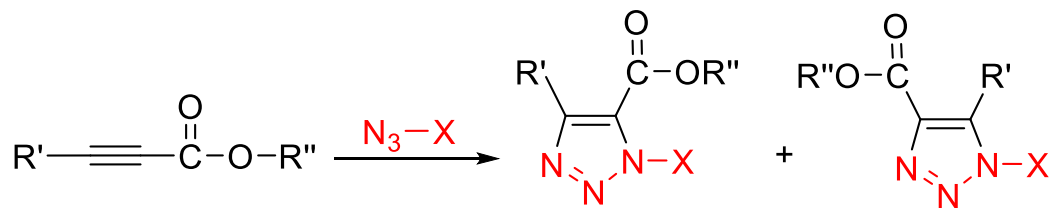
şekil 1.6. CuAAC reaksiyonun kimyasal mekanizması

CuAAC reaksiyonu ilaç uygulamaları, polimer kimyası, biyokimya, malzeme bilimi ve nano malzemeler alanlarında oldukça geniş uygulamaları vardır [10, 53-55, 104-106].

1.2.1.1. Metal katalizörsüz alkin-azit halka katılması reaksiyonu (AAC)

Klik reaksiyonları, çeşitli topolojik polimerlerin sentezi veya polimer modifikasyonu için “araç kutusu” olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, bazı uygulamalarda bazı klik kimyası reaksiyonları problem oluşturabilmektedir. Örneğin, toksik bakır katalizörlerinin gerekliliği, biyomedikal uygulamada CuAAC reaksiyonunun uygulanması için bazı problemler oluşturmaktadır. Bu bağlamda, metal katalizörlü halka katılması reaksiyonlarına ek olarak, verimli metal içermeyen azit-alkin halka katılma reaksiyonları da başarıyla geliştirilmiştir. En çok öne çıkan örnek ise biyolojik örneklerin hızlı ve verimli bir şekilde fonksiyonlandırılmasına imkan tanıyan gerilimi artırılmış azit-alkin halka katılması reaksiyonlarıdır.[107] Halka geriliminin ve alkinil grupların kimyasal modifikasyonundan faydalanarak bakırsız, oda sıcaklığında yeterli reaksiyon hızlarına ulaşılabilir. Halka gerilimi ve sübstitüye flor gruplarının elektron çekiminin kombinasyonu olan floro siklooktinler, Bertozzi ve arkadaşları tarafından katalizörsüz azit-alkin [3+2] halka katılmasını hızlı bir şekilde gerçekleştirdiklerini rapor etmişlerdir. [108] Bununla birlikte, bu yöntem yalnızca çok sınırlı bir bölgesel seçiciliğe sahiptir. Ek olarak, gerekli bileşenlerin karmaşıklığı nedeniyle, bu yöntem, doğrudan sentetik uygulamalar için nadiren uygunluk göstermektedir [107].

Düşük bölgesel seçicilik probleminin üstesinden gelmek için Jingyue Ju ve arkadaşları elektron eksikliği olan bir dahili veya terminal alkin kullanıldığında, 1,4-disübstitüye [1,2,3]-triazol elde edilen 1,3-dipolar halka katılma reaksiyonunun, oda sıcaklığında herhangi bir katalizör olmaksızın basit bir protokol kullanılarak başarıyla gerçekleştirilebileceğini rapor etmişlerdir [109].



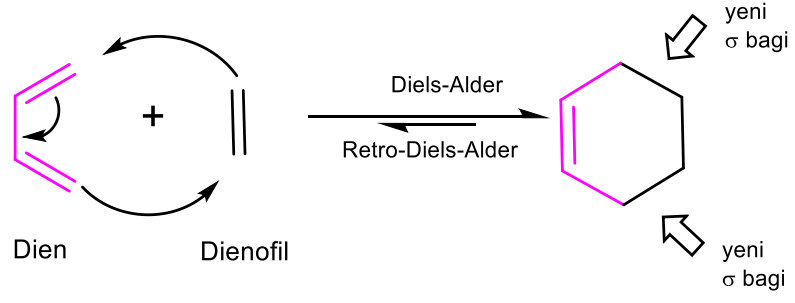
Şekil 1.7. Elektronca eksik azit-alkin 1,3- dipolar halka katılması reaksiyonu

Son zamanlarda metal katalizörsüz azit-alkin klik reaksiyonları polimer biliminde ilgi görmeye başlamıştır. Örnek olarak, Durmaz ve ark., elektronca eksik alkin grubu içeren polyeseter ile tiyol, azit ve amin ile modifiye edilmiş silika nanopartiküllerinin farklı yöntemle (sırasıyla tiyol-michael, metal katalizörsüz azit-alkin halka katılması ve aza-michael katılması reaksiyonları ile) nanokompozitlerini hazırlamışlardır. Elde edilen nanokompozit numunelerin termal, mekanik ve morfoloik özelliklerinde önemli gelişmeler kaydetmişlerdir [110]. Yine Durmaz ve ark. metal katalizörsüz azit-alkin halka katılması reaksiyonunu kullanılarak elde edilen -OH, -COOH ve -C≡CH ve piren gibi farklı fonksiyonel gruplara sahip elektronca eksik alkin grubu içeren polyester ile çok duvarlı karbon nano tüpler (MWCNT) arasında kovalent olmayan etkileşimlerle nanokompozit elde etmişlerdir [111].

1.2.2. Diels-Alder klik reaksiyonu

Diels-Alder (DA) reaksiyonu, organik kimyada kullanılan en yaygın reaksiyonlardan biridir ve buluşları nedeniyle 1950'de Nobel Ödülü alan Otto Diels ve Kurt-Alder tarafından keşfedilmiştir. DA reaksiyonları, kararlı siklo hekzen ürünü vermesi için elektronca zengin dien (furan ve türevleri) ve elektronca fakir dienofil (maleik asit ve türevleri) arasında oluşan [4+2] halka katılması reaksiyonudur. Bu reaksiyon, siklo hekzen halkası oluşturmak için çok düşük bir enerji gerektirir ve çok sayıda molekülün oluşumunu ve işlevselliğini sağlar ayrıca metal katalizörlerine ihtiyaç duymamaktadır. DA reaksiyonlarının en önemli özellikleri ise halkalı sistemlerin tersinirlik ve bozunma reaksiyonların sıcaklıkla kontrol edilebilmesidir [9]. DA klik reaksiyonu, yüksek verimliliğe ek olarak, metal katalizör olmadan ve diğer klik reaksiyonlarının gerektirebileceği uyarıcılara ihtiyaç duymadan, ortalama koşullar altında regio ve stereo kontrollü olarak gerçekleştirildiği için yeni nanokompozit malzemeler ve diğer uygulama alanları için oldukça ilgi çekici durumdadır. Örneğin, Fe₃O₄ nanopartiküller ve benzoksazin monomeri kullanılarak manyetik olarak duyarlı nanokompozitleri [112] ve siklopentadienil ile fonksiyonlandırılmış PEG ve saf fulleren kullanılarak poli (etilen glikol) (PEG) / fulleren nanokompozitleri [113] DA reaksiyonları ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Başka bir çalışmada ise furan fonksiyonlitesi kazandırılmış poliüretan'a maleimit fonksiyonlu POSS nanopartikülleri DA reaksiyonu ile aşılansarak elde edilen hibrit nanokompozit

malzemelerin kimyasal, termal ve mekanik özelliklerinde önemli gelişmeler kaydetmişlerdir [98].



Şekil 1.8. Diels-Alder reaksiyonun kimyasal mekanizmasının gösterimi



2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. Bakırsız 1,3-Dipolar Halka Katılması Reaksiyonu Aracılığıyla Alifatik Polyester/ Poli(hedral oligomerik silseskioksan) Hibrit Ağlarının Sentezi

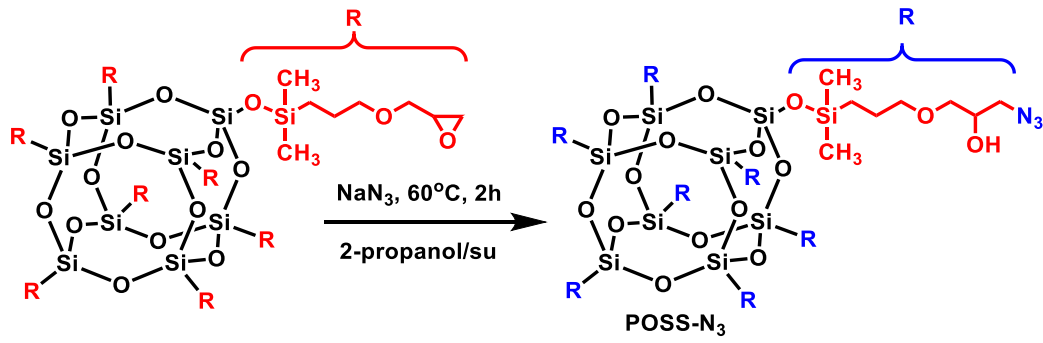
2.1.1. Malzemeler

Oktakis-glisidil POSS (EP0409, Hybrid Plastic), 2- propanol (%98, Acros), asetik asit (%99, Glacidal, Merck), sodyum azit (NaN_3 , %99, Merck), p-toluensülfonik asit monohidrat (PTSA %99, Aldrich), asetilendikarboksilik asit (ADCA, %95, Aldrich), 1,4-bütandiol (%99 Aldrich), satın alındığı gibi kullanılmıştır. Benzen (%99, Aldrich), dietil eter (%99,7, Aldrich), metanol (%99,8, Aldrich), tetrahidrofuran (THF, %99, Merck) herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Oktakis azito-POSS (viskoz sıvı olarak POSS- N_3) [72, 86, 105] ve Poli(1,4-sikloheksandimetilen asetilen dikarboksilat) (PCA) [114], literatüre göre sentezlenmiştir. ($\text{PCA}_{Mw} = 42.000 \text{ g/mol}$, $D = 4.01$, $\text{PCA}^1_{\text{H NMR}} (\text{CDCl}_3, \delta)$: 4.16 (m, 4H, CH_2CH), 4.08 (m, 4H, CH_2CH), 2.1-1.0 (m, sikloheksandan gelen alifatik protonlar); $\text{PCA}^{13}_{\text{C NMR}} (\text{CDCl}_3, \delta)$: 151.9, 74.8, 71.5, 69.4, 36.6, 34.1, 28.4, 25.0.)

2.1.2. DeneySEL yöntemler

2.1.2.1. Oktakis-azito-POSS (oktakis (3-[1-azito-2-hidroksi] propoksil] propil (dimetil) siloksi) oktasilseskioksan) [POSS-(N_3)₈] Sentezi

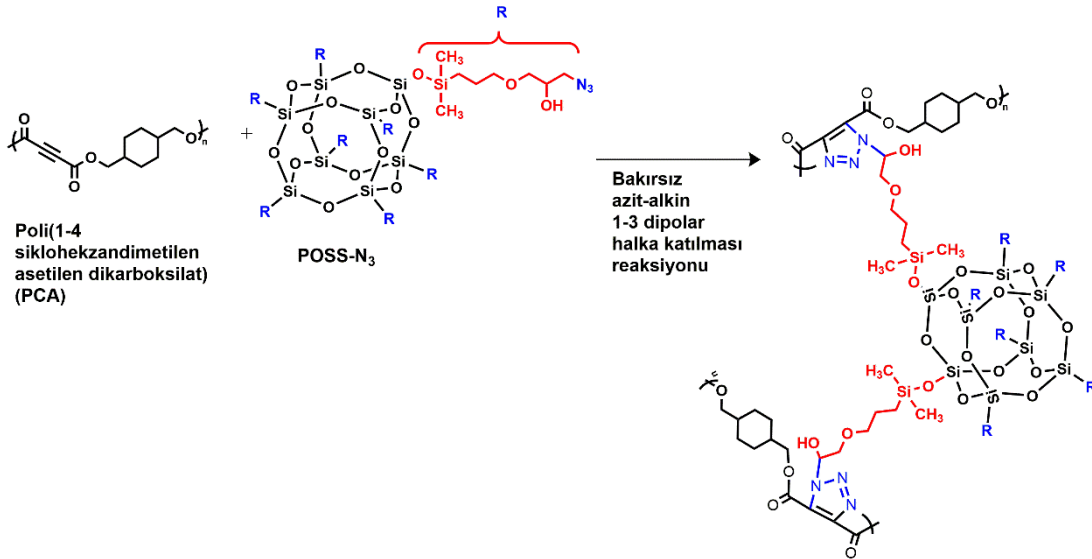
Önce oktakis-glisidil POSS (2.1 mmol, 3 gr) 2-propanol'da (25 ml) 2- boyunlu cam balonda ısıtılıp, çözüldü. Sonra üzerine fazla miktarda sodyum azit (21 mmol, 1.4 gr) eklendi ve asetik asit eklenerek pH değeri 6'ya ayarlandı. Daha sonra karışım 60 °C'deki yağ banyosunda yoğunlaştırıcı kullanılarak 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımındaki çözücüler döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı. Kalan katı kloroformda çözülerek su ile üç defa yıkandı. Son olarak kloroform döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırılarak ele geçen POSS-(N_3)₈ süzülüp vakum etüvünde kurutuldu. (Verim: %82)



Şekil 2.1. POSS-(N₃)₈ Sentezinin kimyasal mekanizması

2.1.2.2. Poli (1,4-sikloheksandimetilen asetilendikarboksilat) (PCA) / POSS-(N₃)₈ 'in metal katalizörsüz halka katılması reaksiyonu ile sentezlenmesi

İlk olarak, poli (1,4-sikloheksandimetilen asetilendikarboksilat) (PCA) (1.35 mmol, iç alkin grupları içeren 0.3 g), ultrasonik karıştırıcı ile 2 ml THF içerisinde çözündürüldü. Daha sonra çözeltiye uygun miktarlarda (ağırlıkça 10, 31 ve 40%) POSS-(N₃)₈ (azit/alkin molar oranı: 0,2:1, 0,5:1 ve 1:1)) eklendi. Bir saat boyunca ortam sıcaklığında ultrasonik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra, çözelti bir mini teflon kalıbına dökülmüş ve daha sonra çevre sıcaklığında çeker ocak içerisinde sertleşmesi için 1 gün boyunca tozsuz cam fanusta bekletilmiştir.



Şekil 2.2. Poli (1,4-sikloheksandimetilen asetilendikarboksilat) (PCA) / POSS-(N₃)₈ 'in metal katalizörsüz halka katılması reaksiyonunun kimyasal mekanizması

2.1.3. Karakterizasyon

Sentezlenen bileşik ve giriş malzemelerinin yapıları FT-IR spektroskopisi yöntemi kullanılarak aydınlatıldı. FT-IR spektrumları ATR aparatına sahip Perkin Elmer Specturm 100 FT-IR cihazında 4000-500 cm⁻¹ aralığında 4 cm⁻¹ çözünürlükte 16 kez taranarak elde edildi. Saf PCA ve POSS-(N₃)₈ ile farklı mol oralarında POSS-(N₃)₈ nanopartikül içeren nanokompozit numunelerinin ısı bozunma davranışları EXSTAR S II 6300 TG/DTA cihazında, azot ortamında 10 °C/dk ısıtma oranıyla 20 °C'den 700 °C'ye çıkarılarak analiz edildi. Numunelerin çekme dayanımları Zwick Roell Z1.0 model statik malzeme test cihazı ile belirlenmiştir. Numunelerin, DIN EN ISO 527-1 standardına göre boyutları 100 mm x 15 mm x 2 mm olacak şekilde filmleri hazırlanmıştır. Numunelerin SEM-EDAX haritalaması, 10 kV'luk bir hızlanma voltajında çalışan FEI QUANTA FEG 250 cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Hibrit ağ yapılı nanokompozit numunelerin şişme oranı, asetonitril, kloroform, N, N-dimetilformamid, dimetil sülfoksit, 1,4-dioksan, hekzan, metanol, tetrahidrofuran ve toluen gibi çeşitli protik ve aprotik çözücüler kullanılarak gravimetrik analizle ölçülmüştür. Numunelerden küçük birer parça 25 mL'lik bir beher içine alınmış ve maksimum şişme oranını elde etmek için 48 saat boyunca oda sıcaklığında çözücü içinde bekletilmiştir. Daha sonra şişmiş hibrit ağ yapılı nanokompozit numuneler, dikkatli bir şekilde beherden çıkarılıp, yüzey üzerinde kalan çözücüyü uzaklaştırmak için kurutma kâğıdı ile silinerek kuru bir petri kabı üzerinde tartımı yapılmıştır. Numunelerin şişme oranları aşağıdaki eşitlik (2.1) ile hesaplanmıştır;

$$SR_{HN} = \frac{W_t - W_d}{W_d} \quad (2.1)$$

Bu denklemde, SR_{HN} , hibrit nanokompozit numunenin şişme oranını; W_t , numunenin 48 saat çözücü içerisinde bekletildikten sonra ağırlığını; W_d , numunenin kuru ağırlığını ifade etmektedir.

2.2. Diels- Alder Klık Reaksiyonu Aracılığıyla Poli (ε-kaprolakton)/ Montmorillonit Nanokompozitlerinin Hazırlanması

2.2.1. Malzemeler

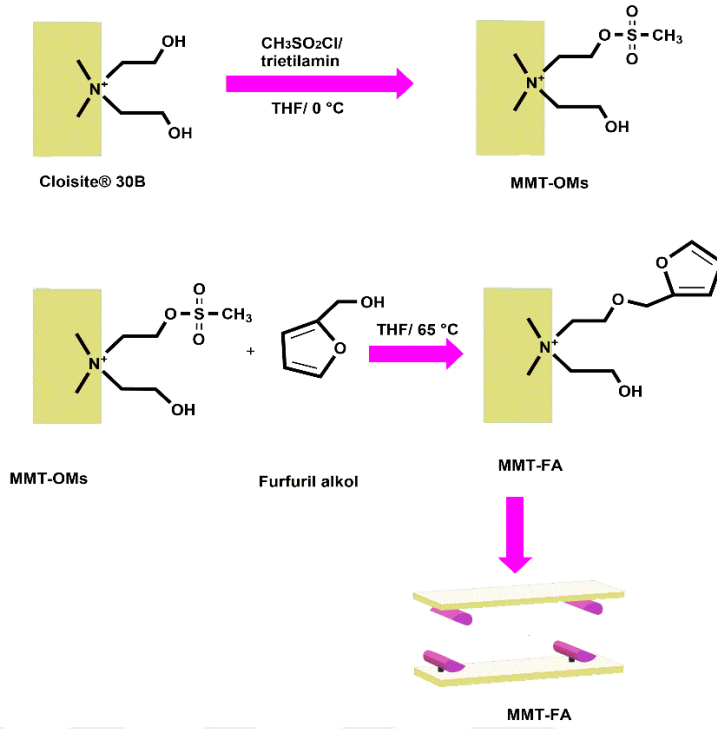
ε-kaprolakton (ε-CL, %99, Merck), Kalay oktoat (Sn (Oct)₂, Sigma-Aldrich) satın alındığı gibi kullanılmıştır. Southern Clay Products'tan temine edilen Cloisite® 30B

nanokil vakum altında 80 °C derecede 24 saat kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Metan sülfonil klorür (99.5 %, Across), furan (99%, Sigma-Aldrich), toluen (99%, Sigma-Aldrich), metanol (99%, Merck), trietilamin (99%, Sigma-Aldrich), tetrahydrofuran (THF, %99, Sigma-Aldrich), etanol (%99, Merck) alındığı gibi kullanıldı. Furan korumalı N- (3-hidroksipropil) maleimid, literatüre göre sentezlenmiştir [115].

2.2.2. DeneySEL yöntemler

2.2.2.1. Furan fonksiyonlu montmorillonit kil sentezi (MMT-FA)

Organo-modifiye kil üzerine furan gruplarını bağlamak amacıyla, kilin furan ile reaksiyona girebilmesi için uygun fonksiyonlitenin kazandırılması gerekmektedir. İlk olarak, 4.50 gr, 5.3 mmol Cloisite® 30B, 250 ml'lik cam balonda THF için dağıtılmıştır. Bu karışıma trietilamin (3,7 ml, 26,5 mmol) eklenmiştir ve daha sonra bu karışım 0 °C 'ye getirilmiştir. Metan sülfonil klorür (2,1 ml, 26,5 mmol) reaksiyon karışımına damla damla eklenerek reaksiyon sıcaklığının oda sıcaklığına yükselmesi için bırakıldı. Reaksiyon 4 saat boyunca yüksek devirde karıştırıldı. Çözücü dönerli buharlaştırıcı aracılığıyla uçurulup daha sonra 60°C 'de vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra mesillenmiş MMT (MMT-MSCl, 4g, 4,71 mmol), 50 ml THF içerisinde dağıtıldı ve daha önce NaH ile aktive edilen furfuril alkol (FA) (0.407 ml, 4.71 mmol) solüsyona ilave edildi ve karışım 16 saat süreyle kuvvetlice karıştırıldı. Reaksiyon çözeltisi 65 °C'ye kadar ısıtılıp bir gece boyunca yoğunlaştırıcı ile reaksiyona tabi tutuldu. Reaksiyon çözeltisi 500 ml metanolde çöktürölüp vakumlu filtrasyonla filtre edildi. Elde edilen çökelti 60 °C 'de vakum etüvünde 1 gece kurutuldu. (Verim: %88)

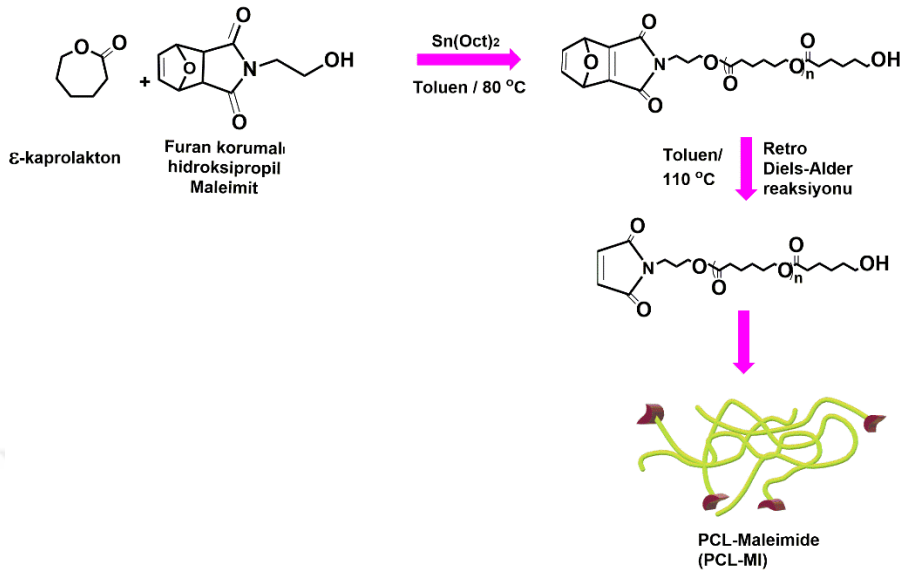


Şekil 2.3. Furan fonksiyonlu montmorillonit kil (MMT-FA) sentezinin şematik gösterimi

2.2.2.2. Furan korumalı maleimit sonlu poli (ϵ -kaprolakton) (PCL-MI)

Furan korumalı maleimit sonlu poli (epsilon kaprolakton), furan korumalı N-(3-hidroksipropil) maleimit ve kalay oktoat'ın sırasıyla başlatıcı ve katalizör olarak kullanıldığı halka açılması polimerizasyonu (ROP) ile sentezlenmiştir. Kaprolakton (8,55g, 75 mmol), N-hidroksipropil maleimit (0,419 g, 1,88 mmol) ve katalizör ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (0,0076 g, 0,19 mmol)), inert atmosfer altındaki içerisinde 30 ml toluen bulunan 2 boyunlu cam balona alınmıştır. Reaksiyon çözeltisi $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir gece boyunca hızlı bir şekilde karıştırılmıştır. Daha sonra reaksiyon çözeltisi oda sıcaklığına soğutulurak 300 ml metanol içerisinde çöktürülmüştür. Çökelti vakumlu filtrasyon yardımıyla süzildükten sonra vakum etüvünde $40\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir gün boyunca kurutulmuştur. Poli (epsilon kaprolakton), retro diels-alder reaksiyon aracılığıyla polimerin furan grubundan kurtulmak amacıyla tekrar 100 ml toluen içerisinde çözülmüştür. Çözelti yoğunlaştırma kolonu ile geri akışı sağlanarak $110\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir gece karıştırılmıştır. Daha sonra toluen, dönerli buharlaştırıcı yoluyla buharlaştırıldı; geri kalan katı, 20mL diklorometan (DCM) ile çözüldü ve 200 mL metanol içerisinde

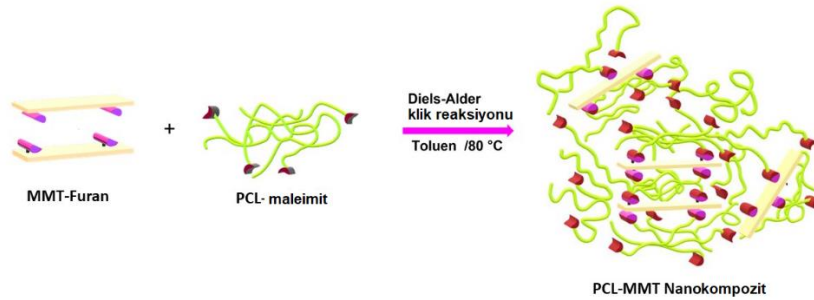
çöktürüldü. Çöken kısım, Gooch kroze ile süzüldü ve 24 saat oda sıcaklığında vakumda kurutuldu. (Verim: %87,1)



Şekil 2.4. Furan korumalı maleimit sonlu poli (ε-kaprolakton) (PCL-MI) sentezinin kimyasal mekanizması

2.2.2.3. Diels-Alder klik reaksiyonu ile PCL / MMT nanokompozitinin hazırlanması

0,5 g (0,006 mmol) PCL-MI, 10 mL tolue içinde çözüldü. Homojen polimer çözeltisi elde edildikten sonra, farklı oranlarda MMT-Furan eklenerek [(0,00125 g, 0,045 mmol, 5% w/w), (0,00375 g, 0.0135 mmol, %15 w/w), (0,0625 g, 0,0225 mmol, %25 w/w)] 80 °C’de bir gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon çözeltisi 100 ml metanol içerisinde çöktürülerek vakumlu filtrasyon aracılığıyla filtre edildi. Süzüntü 50°C de bir gün boyunca vakum etüvünde kurutuldu. (PCL/MMT %5, 15 ve 25 ‘in verimleri sırasıyla; %91,4, 94,8 ve 89,5)



Şekil 2.5. Diels-Alder klik reaksiyonu ile PCL / MMT nanokompozit sentezinin şematik gösterimi

2.2.3. Karakterizasyon

FT-IR spektrumlarının Cloisite® 30B, MMT-Furan ve PCL-MMT örnekleri, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazı ile 650-4000 cm^{-1} spektral aralıkta elde edildi. PCL-MI'nın kimyasal yapısını belirlemek amacıyla Bruker AVANCE 400 MHz marka cihazla ^1H NMR analizi yapıldı. Ortalama moleküler ağırlık ve polidispersite indeksi (PDI), kırılma indisi dedektörlü (RID-10A) jel geçirgenlik kromatografisi (GPC, (Shimadzu)) aracılığıyla karakterize edildi. Poli (metil metakrilat) 'ın dar moleküler ağırlık dağılımı, PSS Gram (uzunluk / ID 300 mm x 8 mm, 10 μm partikül boyutu) ayırma kolonunu kalibre etmek amacıyla kalibrasyon standartları olarak kullanıldı. N, N-dimetilasetamid (DMAc), 1ml / dk akış hızında çözücü olarak kullanıldı. Numunelerin ısı dayanımı, 10 $^{\circ}\text{C}$ / dk ısıtma hızıyla N_2 akışı (200 ml / dk) altında 20 $^{\circ}\text{C}$ ila 700 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkları arasında EXSTAR S II 6300 TG / DTA cihazı ile analiz edilmiştir. Erime ve kristallenme sıcaklığını belirlemek için 20ml/dk hızıyla N_2 akışı sağlayan soğutma sistemli Pyris Diamond 6 marka DSC cihazı kullanılmıştır. İlk olarak, örnek 2 dakika boyunca 0 $^{\circ}\text{C}$ tutulmuştur ve daha sonra 150 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 10 $^{\circ}\text{C}$ / dk hızla ısıtılmış ve önceki ısı geçişini silmek amacıyla 2 dk boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur. Ardından 0 $^{\circ}\text{C}$ 'ye 50 $^{\circ}\text{C}$ /dk hızla soğutulmuştur. Örnek tekrar 150 $^{\circ}\text{C}$ 'ye 10 $^{\circ}\text{C}$ /dk hızla ısıtılmıştır. Tamamıyla dağıtılmış PCL-MMT örneklerini analiz etmek amacıyla, grafit-monokromatize Cu Ka radyasyonu ($k = 1.5418 \text{ \AA}$) donanımlı Shimadzu 6000 marka X-ray difraktometresi kullanılmıştır. TEM görüntüleri, 300 kV voltajlı JEOL- JEM 2100 UHR geçirimli elektrom mikroskobu ile elde edilmiştir. PCL / MMT ince filmler, karbon kaplı Cu ızgaralar üzerinde tetrahidrofuran (THF) içinde çözülerek “çözültiden dökme” metoduyla imal edildi.

2.3. POSS hibrit nanopartiküllerin Diels-Alder klik reaksiyonu ile poli (vinil klorür) üzerine aşılma sonuçları

2.3.1. Malzemeler

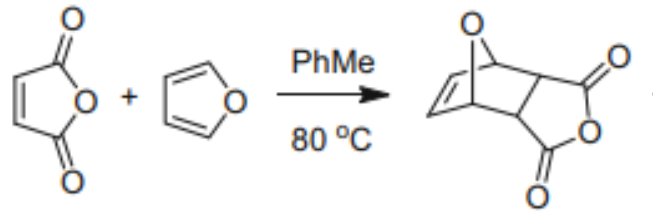
Poli (vinil klorür) (PVC, ortalama M_n : 80.000 g / mol) ve furan (%99 $\geq$) Sigma-Aldrich'ten satın alındığı gibi kullanılmıştır. Çözücü olarak toluen (%99,8 $\geq$, Merck), Dimetil formamid (% 99,8 $\geq$, DMF, Sigma Aldrich), metanol (HPLC, % 99,9 $\geq$, Sigma Aldrich) herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Maleik anhidrit

(%99≥), etil asetat (%99≥, EtAc), potasyum karbonat (K_2CO_3 , %98≥) Merck'ten satın alınmıştır. Furfuril alkol (%98≥) Alfa-Aesar'dan satın alınmıştır. Aminopropil izobütil Poli(oktahedral silseskuioksan) (A-POSS) “Hybrid Plastics” şirketinden temin edilmiştir.

2.3.2. DeneySEL Yöntemler

2.3.2.1. Furan-maleik anhidrit Diels-Alder ara ürünü sentezi

Diels-Alder ara ürününün sentezi literatürde bulunan yöntemlere dayanarak yapılmıştır [116-119]. Öncelikle maleik anhidrit (1 g, 0,01 mol) uygun mol oranında tartılıp 25 ml'lik cam balona alındı ve üzerine 10 ml toluen eklenip oda sıcaklığında çözüldü. Daha sonra maleik anhidritin mol oranına (1:1) göre uygun miktarda furan (0,925 g, 0,01 mol), alınıp çözeltiye eklendi. Reaksiyon 10 saat boyunca 80°C 'de ısıtıcıli manyetik karıştırıcı yardımıyla yüksek hızda karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon çözeltisi -18 °C 'de kristallenmesi için 4 saat bekletildi. Beyaz renkte oluşan kristalleri toluenden ve reaksiyona girmemiş reaktiflerden uzaklaştırmak amacıyla vakumlu filtrasyon ile süzüp vakum etüvünde oda sıcaklığında 1 gün kurutuldu. Beyaz toz bir ürün elde edildi. (Verim: %19,8)

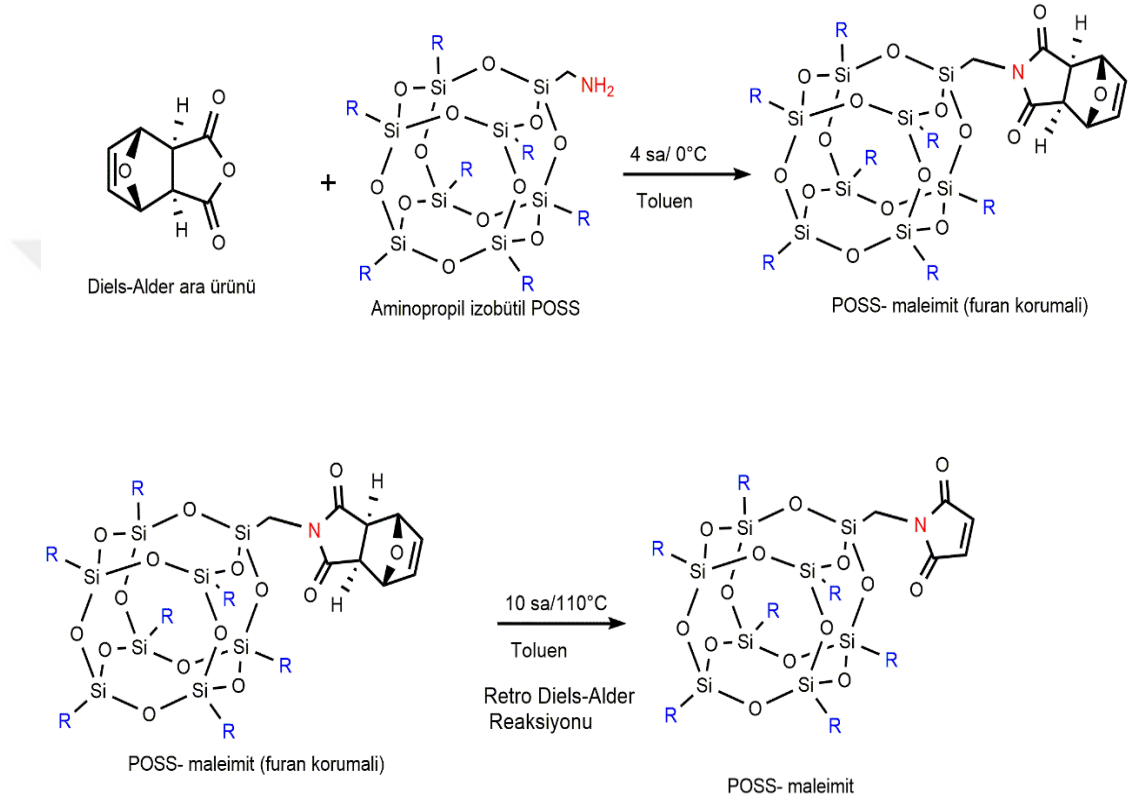


Şekil 2.6. Furan-maleik anhidrit Diels-Alder ara ürününün sentezi

2.3.2.2. Maleimit fonksiyonlu aminopropil izobütil POSS'un sentezi

Sentezlenen Diels-Alder ara ürünü (1,66 g, 0,01 mol) 10 ml toluen içerisinde çözüp, bu çözeltiye uygun oranda Aminopropil izobütil POSS (8,74 g, 0,01 mol) eklenip 4 saat boyunca 0°C'de yüksek hızda karıştırıldı. 4 saat sonunda reaksiyon koyu turuncu rengini aldı. Reaksiyon oda sıcaklığına getirildikten sonra furan korumalı maleimit-POSS'un aktif hale gelebilmesi için furan grubundan ayırma prosesine geçildi. Furan grubunu uzaklaştırmak için Retro Diels-Alder reaksiyonu yardımıyla 110 °C'de 10 saat ısıtıcıli manyetik karıştırıcıda yüksek hızda karıştırıldı. Daha sonra

reaksiyonun olduğu çözelti içindeki toluen ve furan bileşenlerini uzaklaştırmak amacıyla döner buharlaştırıcıda uçurma işlemi yapılmıştır. Elde edilen ürünün FT-IR ve ^1H -NMR analizleri yapılmıştır. (Verim: %75,9) ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 6,1 – 6,2 ppm (d, 2H, $-\text{COCH}=\text{CHCO}-$), δ 3,5 ppm (m, 2H, $-\text{SiCH}_2\text{N}(\text{CO})_2-$), δ 1,9-2 ppm (m, 2H of $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_3$), δ 1 ppm (d, 6H $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_3$), δ 0,45 ppm (m, 1H, $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{CH}_3$).

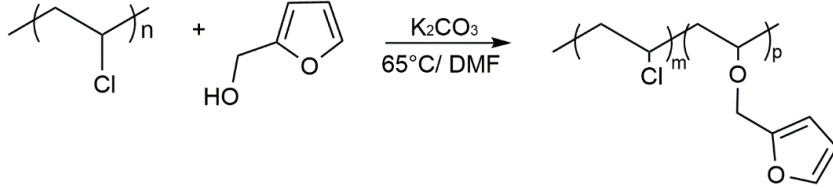


Şekil 2.7. Maleimit fonksiyonlu aminopropil izobütül POSS sentezinin kimyasal mekanizması

2.3.2.3. Furan fonksiyonlu poli (vinil klorür) sentezi

Ticari olarak satın alınan 80.000 g/mol molekül ağırlıklı PVC'den 10 g (0,125 mmol) alınıp 15 mL DMF içine çözüldü. Daha sonra uygun oranlarda potasyum karbonat (K_2CO_3 , 0,0015 mol 0,207 g) ve furfuril alkol (0,0015 mol, 130 μl) polimer çözeltisine eklenip 3 gün boyunca azot altında 65 °C'de karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözelti koyu turuncu rengini aldı. Reaksiyon çözeltisi 100 ml metanolde çöktürüldü ve vakumlu filtrasyonla süzüldü. Elde edilen süzüntü vakum etüvünde 24 saat boyunca oda sıcaklığında kurutuldu. FT-IR analizi ve elemental analiz ile kimyasal yapısı karakterize edildi. (Elemental analiz sonuçları: (C = %40,54, H =

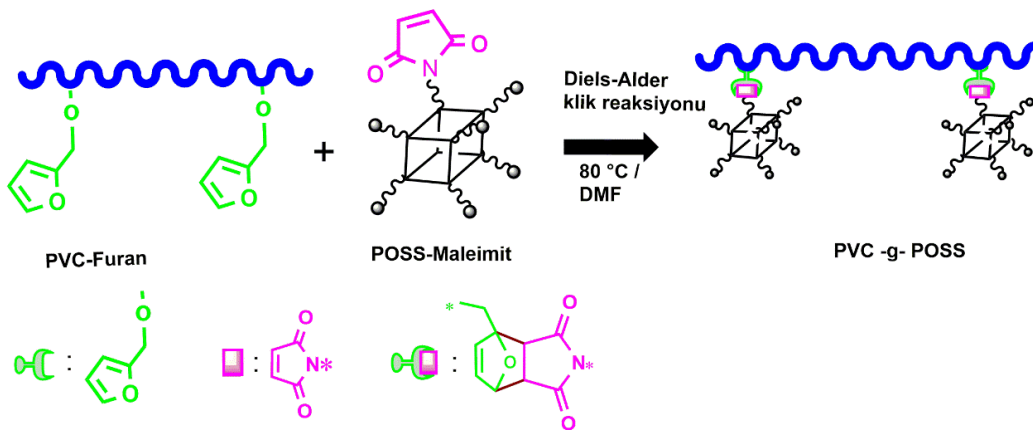
%5,21, O = %1,96, Cl = %52,29). Karbon, hidrojen ve oksijen içerikleri ölçüldü ve klor içeriği kütle farkı ile hesaplandı. (Verim=88,59%; $M_{n,GPC,PVC-F} = 54.205 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{W,GPC,PVC-F} = 149.903 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 2,76$))



Şekil 2.8. Furan fonksiyonlu poli (vinil klorür) sentezi

2.3.2.4. POSS nanopartiküllerinin PVC zinciri üzerine DA klik reaksiyonu aracılığıyla aşılınması

PVC-g-POSS-1:0,25 için, sentezlenen furan fonksiyonlu PVC ($3,04 \times 10^{-3}$ mol, 5 gr) ile maleimit fonksiyonlu POSS ($7,6 \times 10^{-4}$ mol, 0,74 gr) 20 mL DMF içinde oda sıcaklığında çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra bu çözelti 80°C ' de bir gece boyunca manyetik karıştırıcısı yardımıyla yüksek hızda karıştırıldı. Bir gecenin sonunda reaksiyonun rengi koyu kahverengini aldı. Reaksiyon çözeltisi 100 mL soğuk hekzan/metanol (1:10) karışımında yüksek hızda karıştırmada çöktürülüp vakum filtrasyonu yardımıyla süzüldü. Elde edilen süzüntü vakum etüvünde oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurutuldu. (Verim= PVC-g-POSS-1:0,25, PVC-g-POSS-1:0,5 ve PVC-g-POSS-1:1 için sırasıyla %86,04, %93,20 ve %84,35)



Şekil 2.9. POSS nanopartiküllerinin PVC zinciri üzerine DA klik reaksiyonu aracılığıyla aşılınmasının şematik gösterimi

2.3.2.5. Fiziksel karıştırma yoluyla PVC-POSS nanokompozitlerinin hazırlanması

PVC ($3,04 \times 10^{-3}$ mol, 5 gr) ile maleimit fonksiyonlu POSS ($7,6 \times 10^{-4}$ mol, 0,74 gr), oda sıcaklığında içerisinde 20 mL THF bulunan cam balona ilave edildi. Çözelti bir gece boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen çözelti, uygun kalıba dökülerek çeker ocakta 24 saat THF 'in uçması için bekletildi.

2.3.3. Karakterizasyon

FT-IR spektrumları, ATR aparatlı bir Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazında 4 cm^{-1} çözünürlükte ve $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ spektral aralıkta 16 tarama taranarak elde edildi. Var olan standart olarak tetrametilsilan ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) ile CDCl_3 içindeki ara ürünlerin ve nihai polimerlerin ağırlıkça %5-10 çözeltilerinin ^1H NMR spektrumları, oda sıcaklığında 250 MHz'de bir Bruker DPX 250 spektrometresinde kaydedildi. Saf PVC ve PVC-F'nin moleküler ağırlığı, üç adet Viscotek GPC kolonu (G2000HHR, G3000HHR ve G4000HHR), bir pompa, bir Viscotek diferansiyel kırılma indeksi (RI) dedektörü ile donanımı sağlanmış bir Viscotek GPCmax otomatik örnekleyici sistemi ile karakterize edildi. Mobil faz olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF), 30°C 'de 1.0 mL/dk akış hızına sahiptir. Termogravimetrik analiz, EXSTAR S II 6300 marka TG / DTA cihazında 200 ml/dakika N_2 akışı altında 20°C 'den 600°C 'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi, EXSTAR SII DSC 7020 marka cihazla inert atmosferde, 20°C ila 300°C arasında 10°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Numunelerin çekme mukavemeti, DIN EN ISO 527-1 standardı kullanılarak Zwick Roell Z1.0 model statik malzeme makinesi ile 5 mm/dk hız ile analiz edilmiştir. Numuneler $1 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ boyutlarında kalıplanmıştır. Numunelerin SEM-EDX haritalaması, 80.000 kat büyütme ve FEI QUANTA FEG 250 cihazıyla 5 kV'luk bir hızlanma voltajında gerçekleştirildi. TEM görüntüleri, 100 kV'luk bir hızlanma voltajı kullanılarak JEOL-JEM 1220 marka geçirimli elektron mikroskobu ile elde edildi. Karbon kaplı Cu ızgaralar üzerine THF le çözeltilerden dökme yöntemi ile PVC/POSS ince filmler hazırlandı.



3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, farklı polimerler ve farklı dolgularla literatüre önemli katkılar sağlayabilecek farklı metal katalizörsüz klik reaksiyonları kullanılarak yeni hibrit nanokompozit malzemeler sentezlenmiştir. İlk çalışmada, ana zincirinde elektronca zayıf alkin grubu içeren bir polyester ile azit fonksiyonallitesine sahip POSS nanopartikülleri bakırsız 1,3 dipolar halka katılması reaksiyonu aracılığıyla modifiye edilmiştir. Sıcaklık uygulanmadan ve katalizörsüz gerçekleştirilen bu reaksiyon ile çapraz-bağlı POSS nanodolgulu polyester hibrit nanokompozit malzeme elde edilmiştir.

İkinci çalışmada ise, maleimit sonlu poli (ϵ -kaprolakton) halka açılması polimerizasyon aracılığıyla sentezlenmiştir. Diğer yandan nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu aracılığıyla furan fonksiyonallitesine sahip MMT sentezlenmiştir. Sentezlenen maleimit sonlu PCL ve furan fonksiyonlu MMT Diels-Alder reaksiyonu aracılığıyla nanokompoziti sentezlenmiştir.

Son çalışmada ise, nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu aracılığıyla furan fonksiyonallitesine sahip PVC ve maleimit fonksiyonallitesine sahip POSS nanopartikülleri sentezlenmiştir. Sentezlenen fonksiyonel PVC zincirlerine POSS nanopartikülleri aşıl原因arak Hibrit nanokompozit malzemeler elde edilmiştir.

Tüm bu sentezlenen nanokompozit malzemelerin kimyasal, fiziksel, morfolojik ve mekanik özellikleri karakterize edilmiş ve bu bölümde tartışılmıştır.

3.1. Bakırsız 1,3-Dipolar Halka Katılması Reaksiyonu Aracılığıyla Alifatik Polyester (PCA)/ Poli(Hedral Oligomerik Silseskuioksan) Hibrit Ağlarının Sentezinin Sonuçları

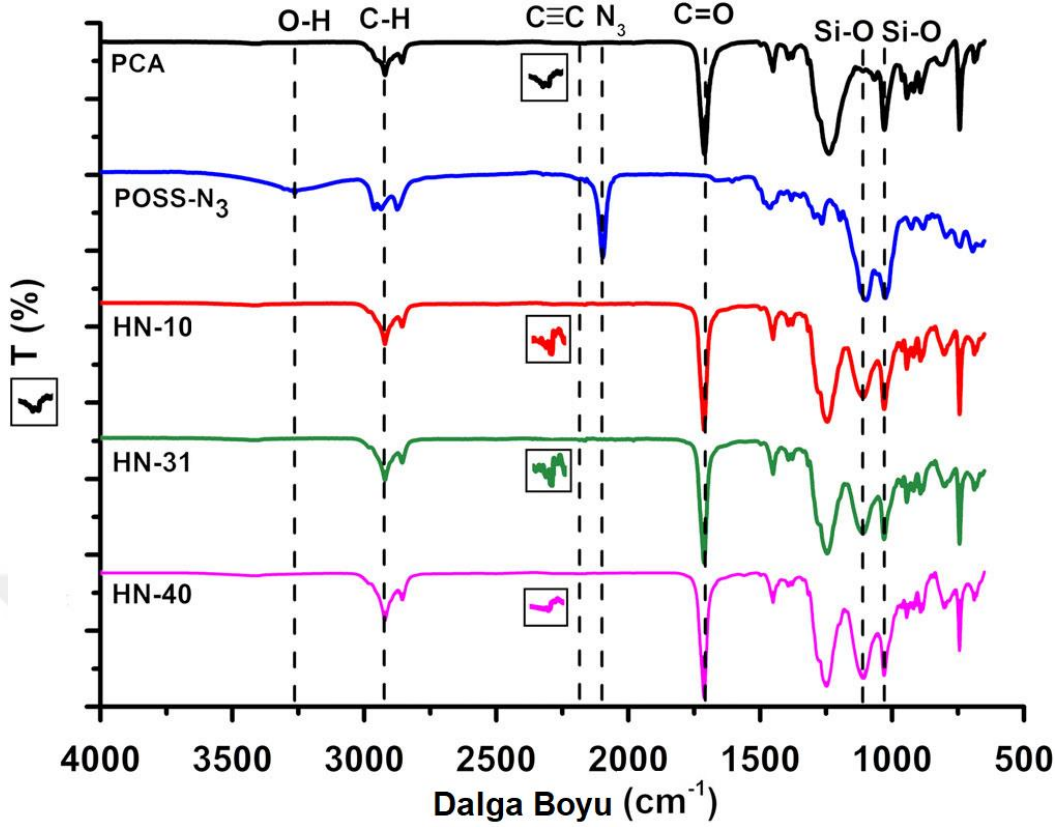
3.1.1. FT-IR analiz sonuçları

Sentezlenen malzemenin ve giriş malzemelerinin yapıları FT-IR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. FT-IR spektrumları ATR aparatına sahip Perkin Elmer Spekturm 100 FT-IR cihazında $4000-500\text{ cm}^{-1}$ aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte 16 kez taranarak elde edildi.

FT-IR spektrumunda PCA 'ya ait C=O ve alkin grupları 1710 cm^{-1} ve 2120 cm^{-1} dalga boylarında kendini göstermiştir. POSS-(N₃)₈ FT-IR spektrumunda 2080 cm^{-1}

¹'de azit, 3360 cm⁻¹ 'de geniş hidroksil bantlarının ortaya çıkması ve oktakis-glisidil POSS molekülündeki glisidil gruplarına ait 900 cm⁻¹ dalga boyundaki pikin kaybolması; glisidil gruplarının açılarak azit ve hidroksil gruplarına dönüştüğünü ispat etmiştir.

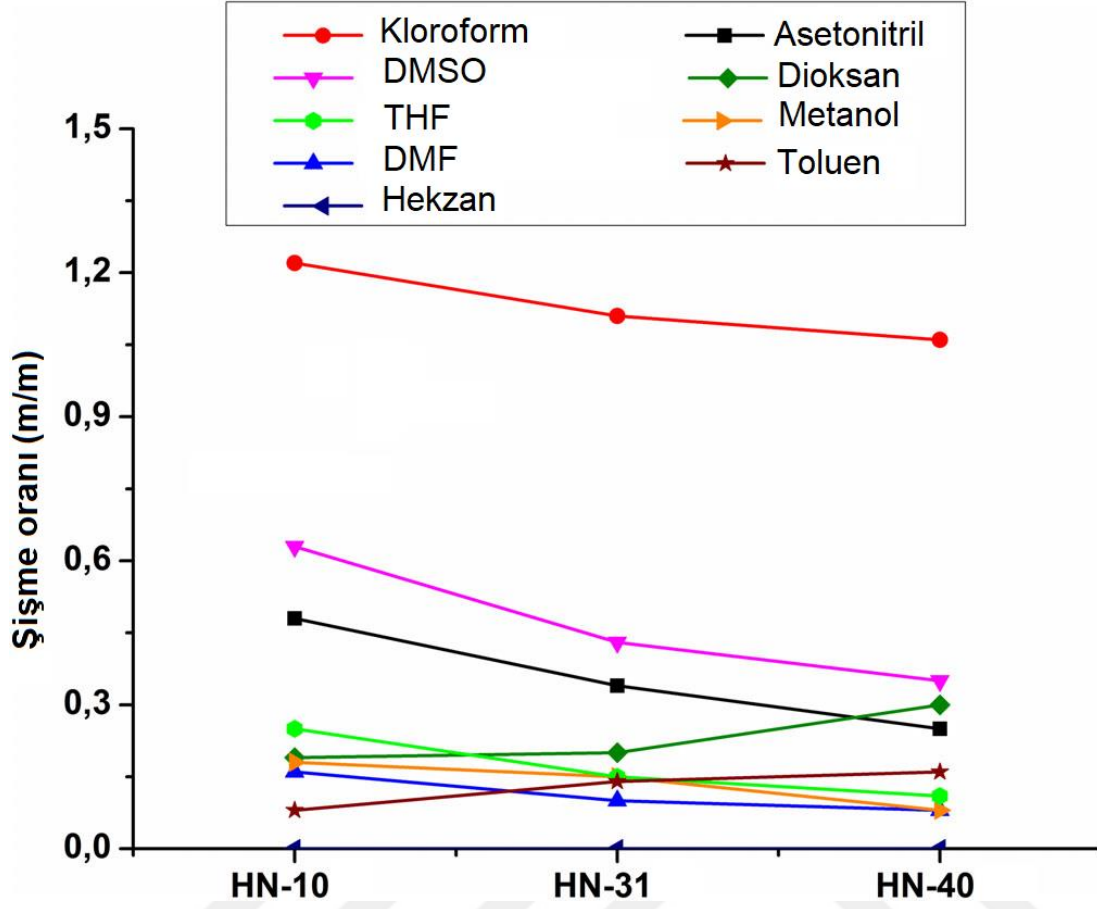
PCA ve oktakis-azito POSS'un farklı besleme oranıyla (azit/alkin molar oranı: 0,2:1, 0,5:1 ve 1:1) bakırsız 1,3 dipolar halka katılması reaksiyonu ile yüksek çapraz bağlı hibrit nanokompozitler (HN-%10, HN-%31 ve HN-%40) sentezlendi. Şekil 3.1 'de görüldüğü gibi ağ yapılı hibrit nanokompozitlerin karakteristik pikleri olan ester grubuna ait C=O (1770 cm⁻¹) ve POSS molekülüne ait Si-O-Si (1150-1050 cm⁻¹) bantları hibrit ağ yapılarının oluştuğunu doğrulamıştır. Ayrıca, PCA'ya ait 2120 cm⁻¹ 'deki asetilenik bantların yoğunluğunun, POSS-N₃ konsantrasyonun artmasıyla azaldığı görülmüştür. Bununla beraber, klik reaksiyonu boyunca in aktif kalan PCA ana zinciri üzerindeki C=O grubunun (1736 cm⁻¹) yoğunluğuyla, asetilen bandının (2120 cm⁻¹) giderek azalan yoğunluğu karşılaştırılarak dönüşüm hesaplaması yapılmıştır. HN-10, HN-31 VE HN-40 örneklerinin dönüşümleri sırasıyla, %57, 72 ve 83 oranlarında hesaplanmıştır. Bu durum, hibrit ağ yapısının sterik olarak engel oluşturmasıyla, POSS-N₃ nanopartiküllerinin, PCA 'nın asetilen molekülüne yüksek molar oranda azit/alkin eşleşmesine erişememesiyle açıklanabilir.



Şekil 3.1. PCA, POSS-N3, HN-10, HN-31 ve HN-40 numunelerinin FT-IR spektrumları

3.1.2. Şişme testi sonuçları

Belirli bir çözücüdeki şişme, çözücünün Van der Waals kuvveti, hidrofobik etkileşim, hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşim gibi polimer-polimer etkileşimlerini kesintiye uğratabilmesi olarak ifade edilmektedir. Çözücü absorbe etme yeteneği olarak tanımlanan hibrit ağların şişme davranışları, asetonitril, kloroform, N, N-dimetilformamid (DMF), dimetil sülfoksit (DMSO), 1,4-dioksan, hekzan, metanol, tetrahidrofuran (THF) ve toluen gibi çeşitli protik ve aprotik polar çözücülerle oda sıcaklığında araştırılmıştır.



Şekil 3.2. HN-10, HN-31 ve HN-40 numunelerinin şişme davranışları

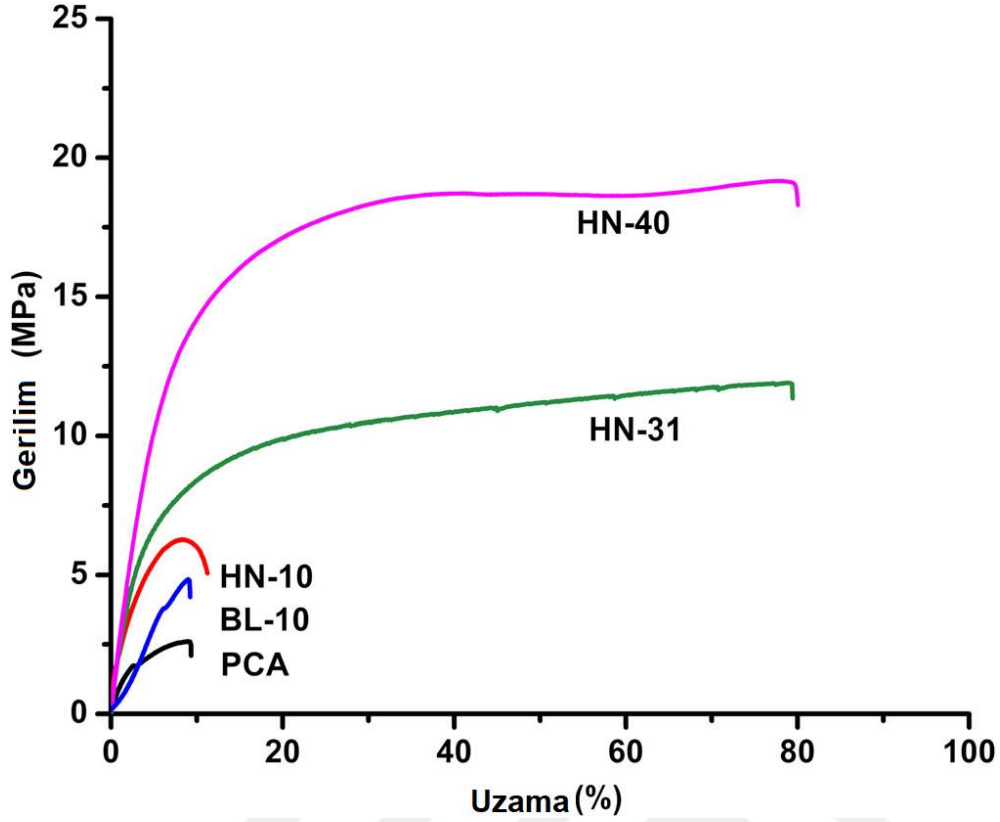
Şekil 3.2 'de de görüldüğü üzere HN-10, HN-31 ve HN-40 numunelerinin şişme oranları (SR_{HN}), POSS-N₃ konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Bu durum, bakırsız 1,3- halka katılma reaksiyonu aracılığıyla elde edilen hibrit ağ yapılarının yüksek çapraz bağ yoğunluğuyla ilişkilendirilmiştir. Jellerin şişme davranışları, büyük ölçüde ana zincire ve yan grupların kimyasal yapısına, çözücülerin polaritesine, çapraz bağlanma yoğunluğuna, ortalama zincir uzunluğuna ve jelleşme mekanizmalarına bağlıdır. Bu çalışmada ise PCA zincirlerinin ana etkileşimi ise, ester grubuyla hidrojen bağına içermektedir. Polar çözücülerde PCA zincirlerinin ester gruplarıyla çözücünün hidrojen alıcı grupları arasında hidrojen bağı oluşmuştur. Bu sebepten, polar çözücüler içindeki SR_{HN} değerleri aprotik çözücülerden daha yüksek çıkmıştır. Klorofomda ise özel bir durum olarak PCA 'nın kloroformla oluşturduğu hidrojen bağının önemli bir etkisi olduğu kaydedilmiştir [120].

3.1.3. Çekme-kopma test sonuçları

Hibrit ağ yapılı nanokompozitlerin mekanik özellikleri, çekme-kopma testi ile araştırılmış ve oktaizobütil POSS'un (fonksiyonel olmayan POSS) (%10 m/m) ile saf PCA'nın aynı koşulda hazırlanan fiziksel karışımı (BL-10) ile karşılaştırması yapılmıştır. Şekil 3.3'de görüldüğü gibi HN-10, HN-31 ve HN-40 örneklerinin mekanik özellikleri fiziksel karışımla hazırlanan PCA-POSS (BL-10) nanokompozit malzeme ve saf PCA 'ya göre çok daha yüksektir. HN-10, HN-31 ve HN-40 örneklerinin modülüs değerleri, BL-10 ve saf PCA (47,1 ve 53,2 MPa) ile karşılaştırıldığında sırasıyla %24,44 ve 69 oranında önemli bir gelişme göstermiştir. Ayrıca, BL-10%, HN-10%, HN-31 ve HN-40%'ın kopma mukavemeti değerleri de POSS-N3 konsantrasyonunun artmasıyla önemli ölçüde artış göstermiştir. BL-10 örneğinin çekme dayanımı değeri 2 MPa'dan 4 MPa'ya yükselirken, POSS-N₃'ün PCA zinciri ile kovalent olarak bağlanmasından sonra bu değerler 5, 12 ve 19 MPa 'a kaymıştır. Ek olarak, HN-31 ve HN-40% numunelerinin gerinim değeri, %9'dan %79 ve %80 değerlerine yükselmiş ve dikkate değer bir iyileşme sağlanmıştır. Bu davranış, polimer zincirlerinin yük altında hareketliliğini kısıtlayan ve modüllerini, kopma mukavemetlerini ve gerinim değerlerini iyileştiren yüksek çapraz bağlanma yoğunlukları ile açıklanmıştır.

Tablo 3.1. Hibrit ağ yapılı nanokompozit örneklerinin, Saf PCA'nın ve BL-10 örneğinin gerilim-gerinim özellikleri

Numune Adı	Modülüs (MPa)	Modülüsün artış yüzdesi (%)	Gerilim (MPa)	Uzama (%)
PCA	47	-	2	9
BL-10	53	13	4	9
HN-10	58	24	5	11
HN-31	68	44	12	79
HN-40	80	69	19	80

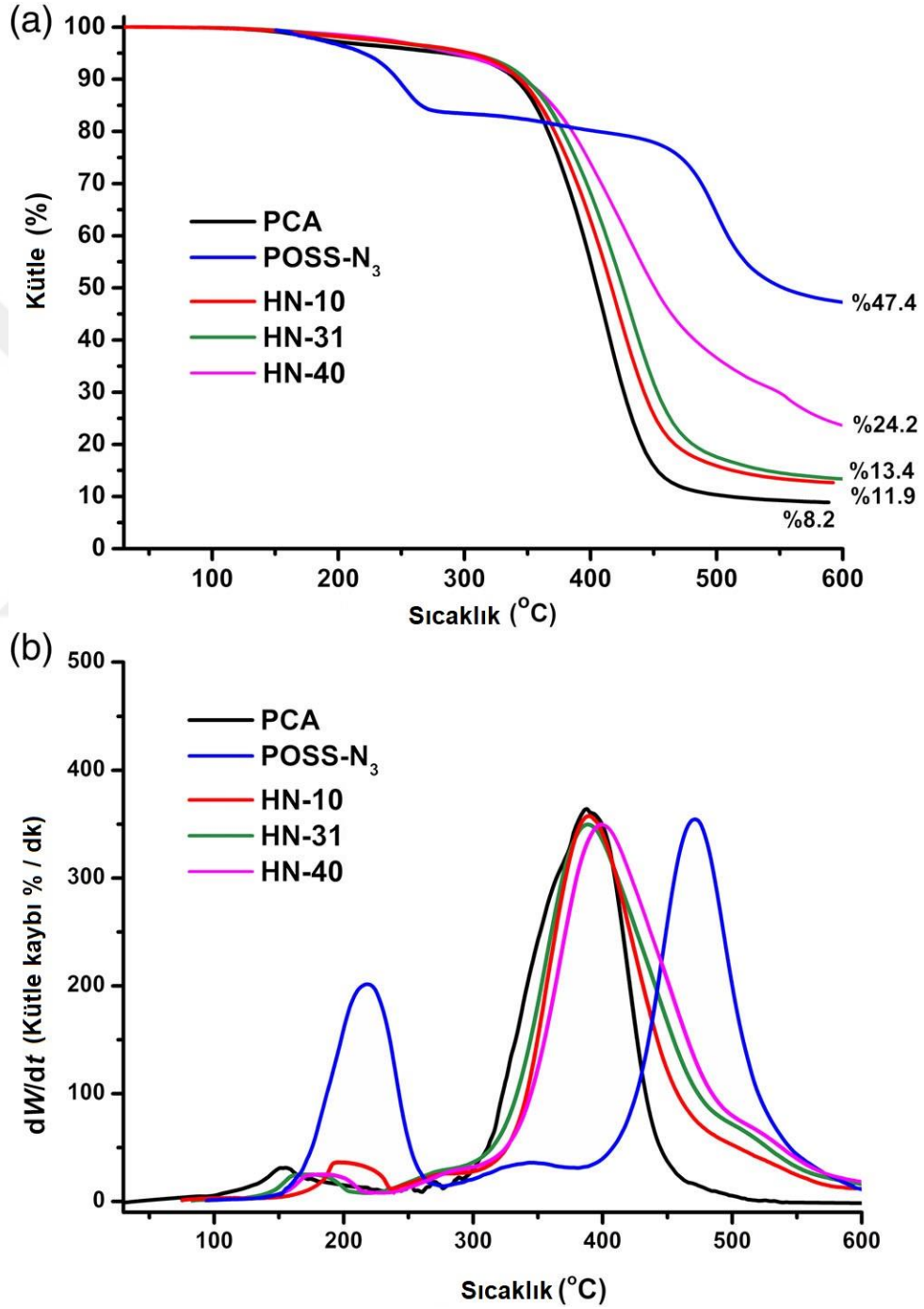


Şekil 3.3. PCA, POSS-N₃, HN-10, HN-31 ve HN-40 numunelerinin gerilim-gerinim grafiği

3.1.4. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

Hibrit ağ yapılı nanokompozit örneklerinin, saf PCA ve POSS-N₃ 'un termal stabilitesinin gösterildiği TGA ve DTG grafikleri şekil 3.4'de gösterildiği gibidir. POSS-N₃ , 148-278 °C ve 383-597 °C aralıklarında, azit gruplarının parçalanması ve alifatik ara zincir bağlantılarının zincir kırılmasıyla ilişkili olarak iki farklı bozunma adımı sergilemiştir. Saf PCA ve tüm hibrit ağ yapılı nanokompozit örnekler, 277-585 °C aralığında tek bozunma piki sergilemiştir. POSS-N₃'ün eklenmesiyle (ağırlıkça %10-40), ağırlıkça %50 kayıp seviyesinde, saf PCA'ya kıyasla bozunma sıcaklığında hafif bir artış (45 °C) gözlemlenmiştir. Bozunma sıcaklığındaki bu artışın sebebi, POSS-N₃ nanopartikülündeki Si atomlarının ısıyla beraber seramik bir tabaka oluşturarak hibrit ağ yapısına ısı transferini engellemesinden kaynaklıdır. Saf PCA'nın maksimum kütle kaybının yaşandığı sıcaklık (T_{dmax}) DTG aracılığıyla 386 °C olarak ölçülmüştür. Hibrit ağ yapılı nanokompozit örneklerinde ise T_{dmax} POSS-N₃ konsantrasyonu (%10-40) ile beraber 2-14 °C arasında değişen sıcaklık artışları sergilemiştir.

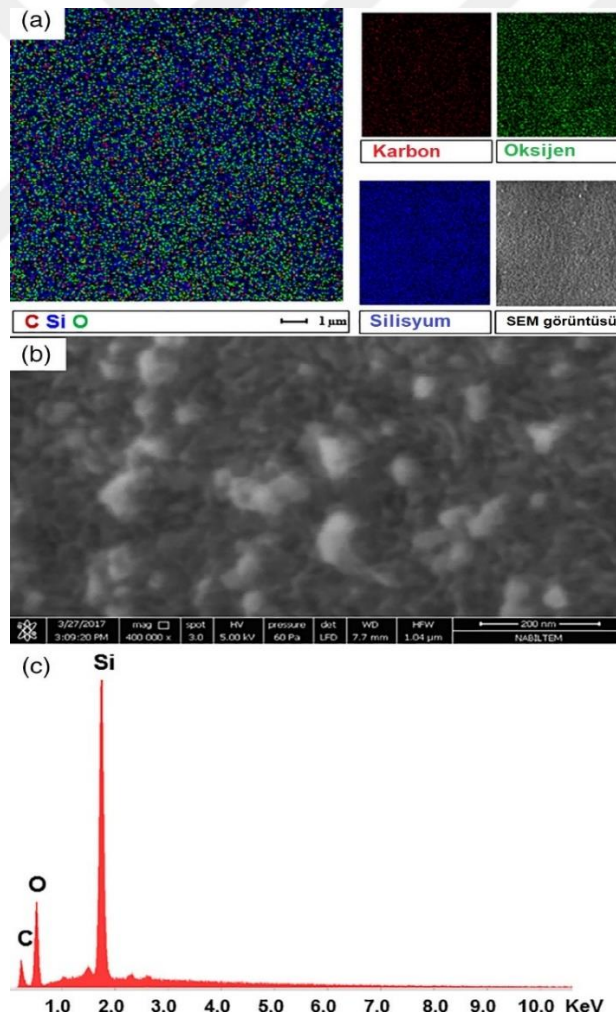
Bununla birlikte Saf PCA ve nanokompozit örneklerinin kül miktarı sırasıyla %8,2, 11,9, 13,4 ve 18,1 oranlarındadır. Hibrit ağ yapılı nanokompozit içeriğinde POSS-N₃ arttıkça kül miktarında artış olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, POSS-N₃ konsantrasyonu arttıkça hibrit ağ yapılı nanokompozitlerin termal kararlılığında artış gözlemlenmiştir.



Şekil 3.4. PCA, POSS-N₃, HN-10, HN-31 ve HN-40 numunelerinin a) TGA ve b) DTG termogramları

3.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analiz sonuçları

POSS nanoparçacıklarının termoset hibrit ağı yapısı içindeki dağılımı, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) aracılığıyla tespit edildi. Hibrit ağ yapılı nanokompozit örneğinde karbon, oksijen ve silisyum elementleri EDX ile sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi olarak ifade edilmiştir. Si-haritalama mikrograflarında gösterildiği gibi, POSS nanoparçacıkları hibrit ağ yapılı nanokompozit filmlerinde homojen bir şekilde dağılmıştır. POSS-N₃'ün PCA zincirlerine kimyasal olarak bağlanmasının POSS topaklanmasını azaltmaya yardımcı olduğunu ve hibrit ağ yapısında homojen bir silisyum dağılımı ile sonuçlandığı görülmüştür. Hibrit ağ yapılı nanokompozitler içindeki silisyum konsantrasyonunun belirlenmesindeki benzer sonuçları Gnanasekaran ve arkadaşlarının çalışmasında da rapor edilmiştir [121].



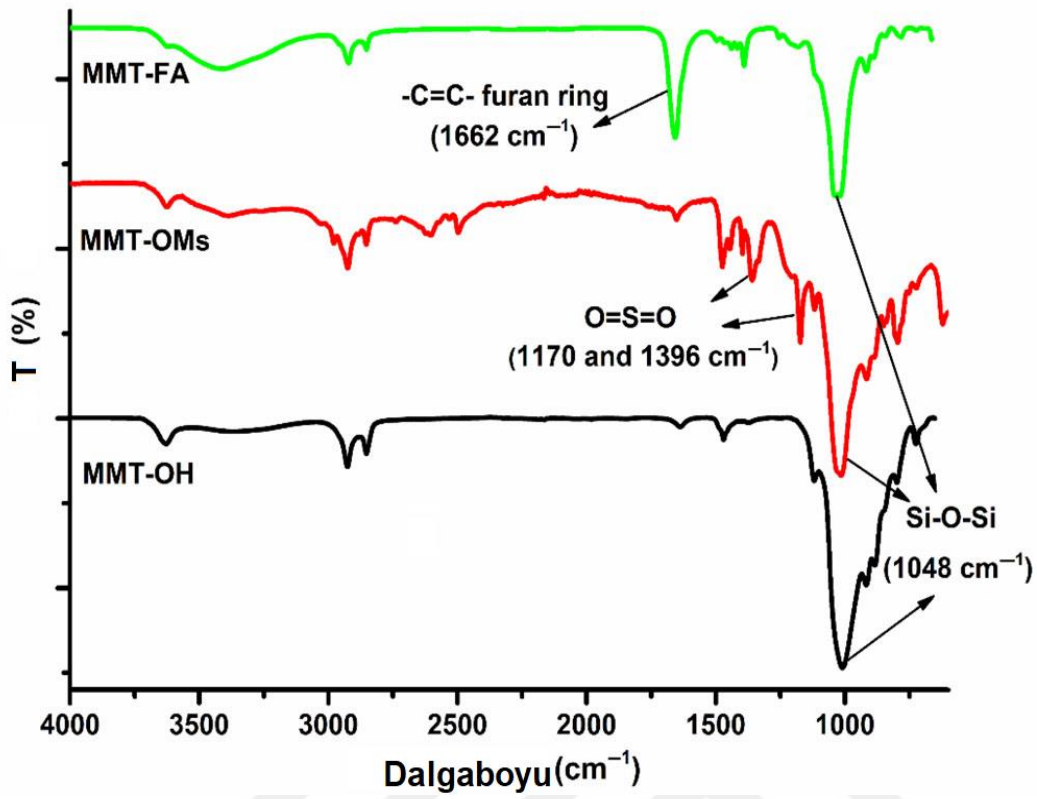
Şekil 3.5. HN-31 örneğinin düşük (a) ve yüksek (b) çözünürlüklü ve EDX spektrumlu (c) SEM görüntüleri

3.2. Diels- Alder klik reaksiyonu aracılığıyla Poli (ϵ -kaprilakton)/montmorillonit nanokompozitlerinin hazırlanması

Bu çalışmada, “üzerine aşılama” yaklaşımı ile DA klik reaksiyonu ve halka açılması polimerizasyonunun (ROP) kombinasyonu ile kavramsal olarak farklı bir polimer nanokompozit üretim stratejisi geliştirilmiştir. Bu amaçla, MMT-OH ‘ın hidroksil grubu, sırasıyla önce mesil klorür ile 0 °C’de nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile fonksiyonlandırılmıştır. Ardından, mesil klorür ile fonksiyonlandırılan MMT ‘ye, furfuril alkol ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu üzerinden DA klik reaksiyonuna uygun furan fonksiyonallitesi (MMT-FA) kazandırılmıştır. Diğer bir yandan, DA reaksiyonunun tamamlayıcı grubu maleimit sonlu Poli (ϵ -kaprolakton) (PCL-MI), başlatıcı olarak furan korumalı N-(3-hidroksipropil) maleimit ve katalizör olarak Sn(Oct)₂ kullanılarak 80 °C’de ϵ -kaprolakton’un halka açılması polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen furan korumalı maleimit sonlu PCL, 110 °C de toluen içinde geri yoğunlaştırıcı kullanılarak retro-DA reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve PCL-MI elde edilmiştir. Daha sonra, PCL/MMT nanokompozit numuneleri, sentezlenen PCL-MI ve MMT-FA 80 °C’de toluen içerisinde gerçekleştirilen DA reaksiyonu ile elde edilmiştir.

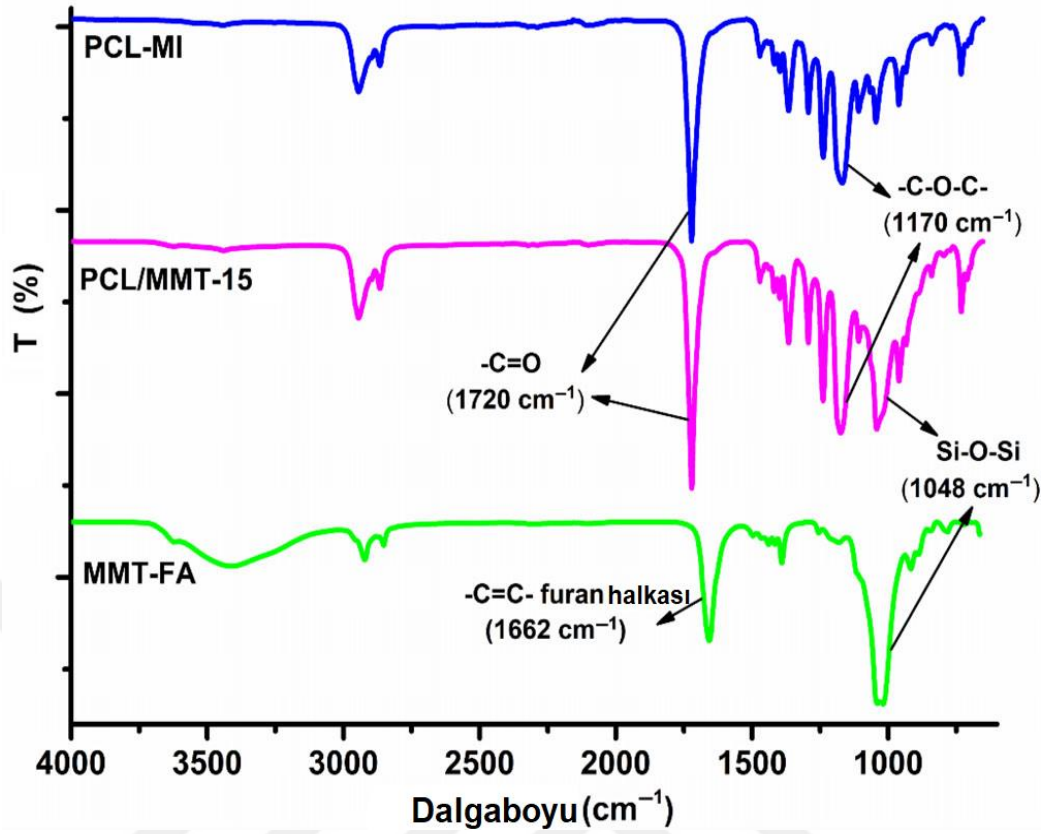
3.2.1. FT-IR analiz sonuçları

MMT-OH, MMT-MSCl, MMT-FA, PCL-MI ve PCL-MMT'nin FT-IR spektrumları şekil 3.6 ve şekil 3.7 'de gösterilmektedir. Mesillenmiş MMT (MMT-MSCl)'nin FT-IR spektrumunda, asimetrik ve simetrik O = S = O gerilme absorpsiyon pikleri 1170 cm⁻¹ ve 1396 cm⁻¹ dalga boylarında görülmektedir. MMT-FA spektrumunda, 1662 cm⁻¹ bandında furan halkasının -C = C- pikinin görülmesi ve 1170 cm⁻¹ ve 1396 cm⁻¹'de asimetrik ve simetrik O = S = O gerilim piklerinin kaybolması MMT 'nin furanla fonksiyonlandığını kanıtlar niteliktedir. Ayrıca organo-modifiye silikatların (MMT-OH), MMT-MSCl 'nin ve MMT-FA 'nın hidroksil grubunun gerilimi ve -Si-O-Si bağları sırasıyla 3639 cm⁻¹, 3345 cm⁻¹ ve 1010 cm⁻¹ bantlarında görülmüştür.



Şekil 3.6. MMT-OH, MMT-MSCl ve MMT-FA'ya ait FT-IR spektrumları

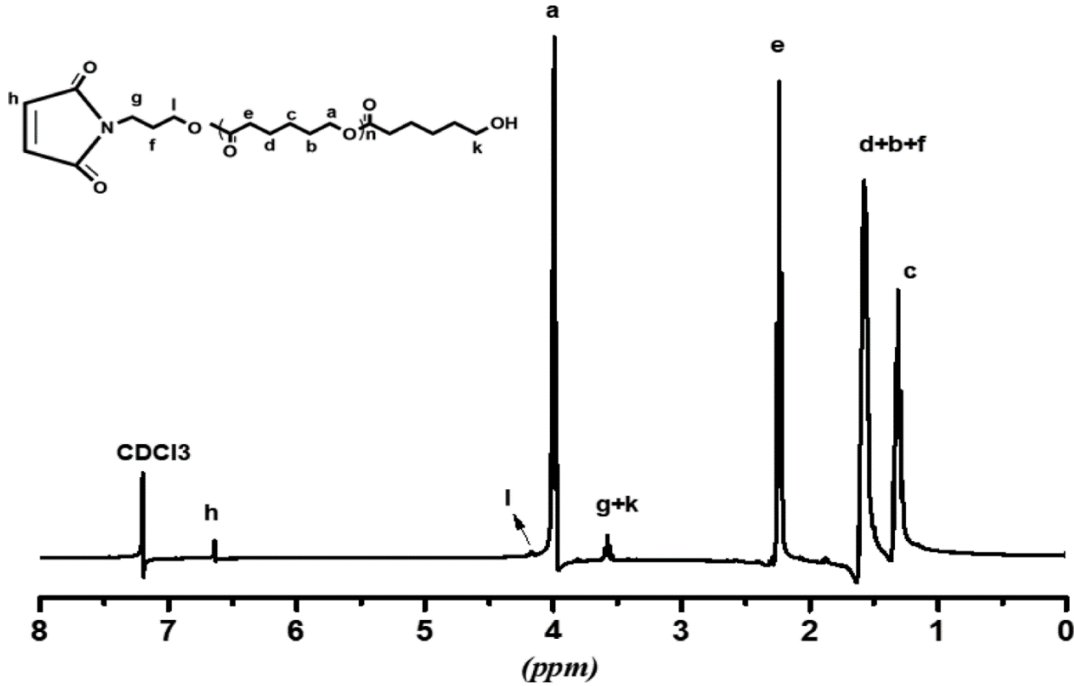
Şekil 3.7'de PCL-MI ve MMT-FA arasındaki DA reaksiyonu ile elde edilen PCL-MMT-%15 nanokompozit malzemenin kimyasal yapısı FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. PCL-MI ve PCL-MMT-15'e ait C=O ve C-O-C ester gruplarının karakteristik bantları sırasıyla 1170 ve 1720 cm^{-1} dalga boylarında gözlemlenmiştir. PCL-MMT-15 FT-IR spektrumunda DA reaksiyonundan sonra furan halkasından gelen -C=C- piki 1662 cm^{-1} 'de kaybolmuş ve MMT 'den gelen Si-O-Si piki 1048 cm^{-1} 'de açık bir şekilde tespit edilmiştir. Tüm bu bulgular ışığında furan fonksiyonlandırması ve PCL-MI ile MMT-FA arasındaki DA reaksiyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.7. MMT-FA, PCL-MI ve PCL-MMT-15'e ait FT-IR spektrumları

3.2.2. ^1H -NMR analizi sonuçları

Maleimit son gruplarının PCL ana zincirine bağlandığı ^1H -NMR spektroskopisi aracılığıyla, 6,62 ppm'deki çift bağ ($\text{CH}=\text{CH}$) sinyalinin belirlenmesi ile doğrulanmıştır. Ek olarak şekil 3.8 'de, PCL ana zincir protonlarının karakteristik sinyalleri 4,0 (a), 1,56 (b), 1,30 (c), 1,57 (d) ve 2,20 (e) ve $\text{CH}_2\text{-OH}$ protonları (k) da 3.56 ppm'de görülmüştür. PCL-MI 'nin moleküler ağırlığı, (a) ve (h) protonlarının integral alanı kullanılarak ^1H -NMR spektrumu ile 8900 g/mol olarak hesaplandı. Ayrıca sentezlenen polimerin molekül ağırlığı ve PDI sayısı GPC analizine göre 6900 g/mol ve 1,56 olarak belirlendi.

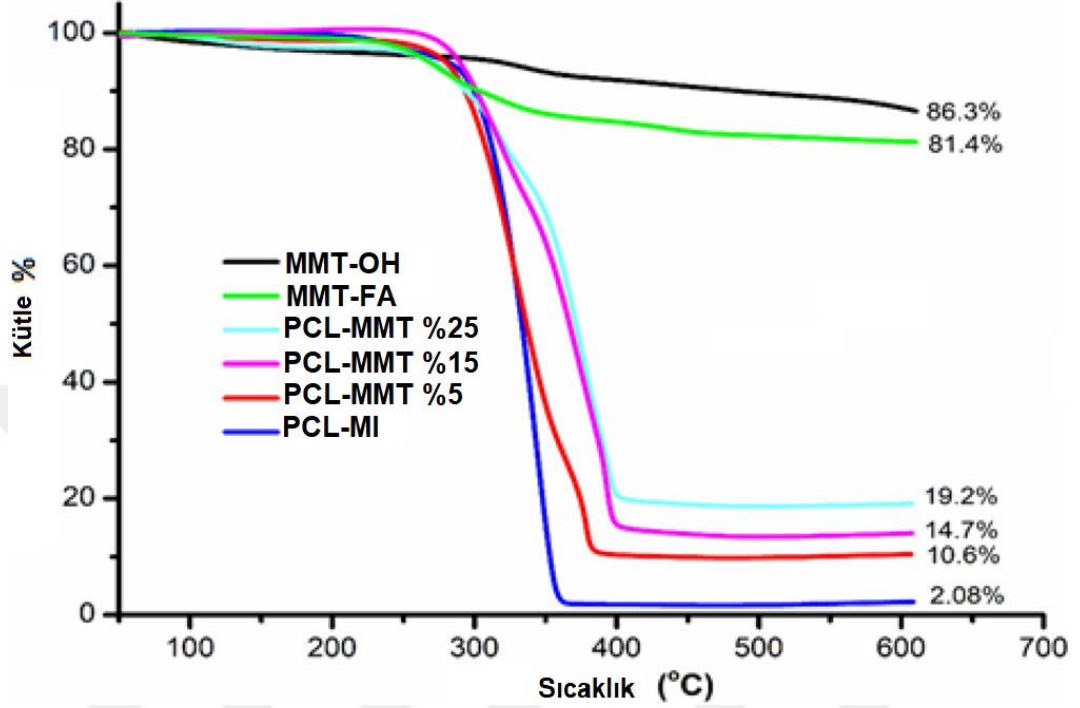


Şekil 3.8. PCL-MI'nın ^1H -NMR grafiği

3.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları

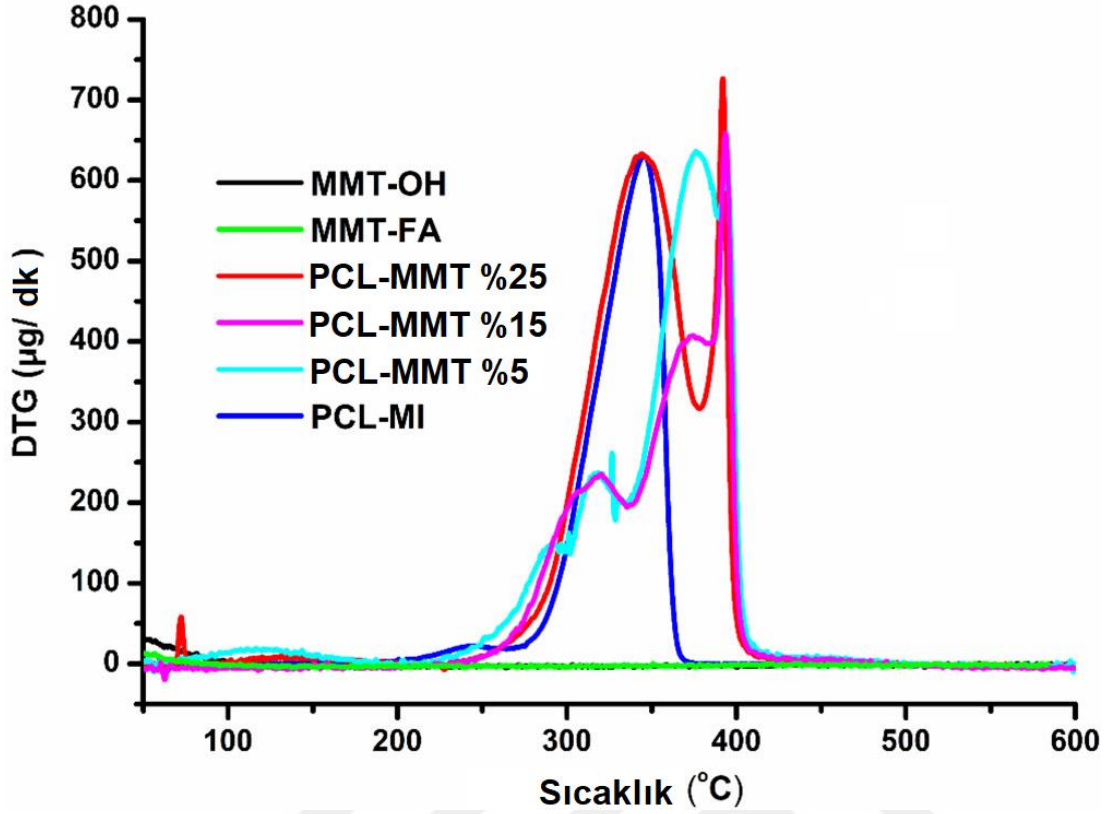
Nanokompozitlerin ve bileşenlerinin (PCL-MI ve MMT-FA) termal kararlılıkları ve bozunma davranışları TGA ve DTG analizleri ile araştırılmıştır. TGA ölçümleri azot atmosferi altında $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiş ve elde edilen termogramlar ve kül miktarı oranları Şekil 3.9 'daki gibi gösterilmiştir. Organo-modifiye MMT-FA ve PCL-MI'nin kül miktarı oranları sırasıyla %81,4 ve %2,08 'dir. Nanokompozit numunelerin kül miktarı oranları saf PCL-MI 'den daha yüksek olduğu ve MMT-FA konsantrasyonunun artışıyla beraber artan bir trend gözlemlenmiştir. Nanokompozit örneklerinin termal bozunma ve buna bağlı kütle değişikliklerinin, saf PCL-MI'ye göre daha dirençli olduğu görülmüştür ve bu eğilimin PCL-MMT-15% ve PCL-MMT-25% numunelerinde daha baskın olduğu belirlenmiştir. Şekil 3.9 'da görüldüğü gibi, PCL-MI tek adımlı bozulma profili gösterirken, tüm nanokompozitler iki bozulma adımı göstermiştir. Karakteristik PCL bozunma adımı, MMT-FA konsantrasyonu kademeli olarak artırıldığında daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. PCL-MMT nanokompozit örneklerindeki $320\text{--}335\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki ilk bozunma adımı, nanokompozit oluşumundaki tamamlanmamış reaksiyon nedeniyle kil tabakalarına tutunamayan polimer zincirlerinin degradasyonu olduğunu rapor etmişlerdir.[53] İkinci bozunma adımının ise kil tabakalarına

aşılannış polimer zincirleri olduğu görölmüşdür . %5, 15 ve 25 katkılı PCL-MMT nanokompozit numunelerinin ikinci piklerinin sıcaklıkları sırasıyla 378 ° C, 393 ° C ve 394 ° C 'de olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3.9. PCL-MMT %5, 15 ve 25 nanokompozitlerin ve Cloisite 30B'ye ait TGA eğrileri

Örneklerin bozunma sıcaklıklarının MMT-FA konsantrasyonu arttıkça yüksek sıcaklıklara kayma davranışı Şekil 3.10'daki DTG termogramları tarafında da doğrulanmıştır. İkinci bozunma pikleri MMT-FA konsantrasyonunun arttıkça açıkça daha yüksek sıcaklıklara çıktığı görölmüşdür.

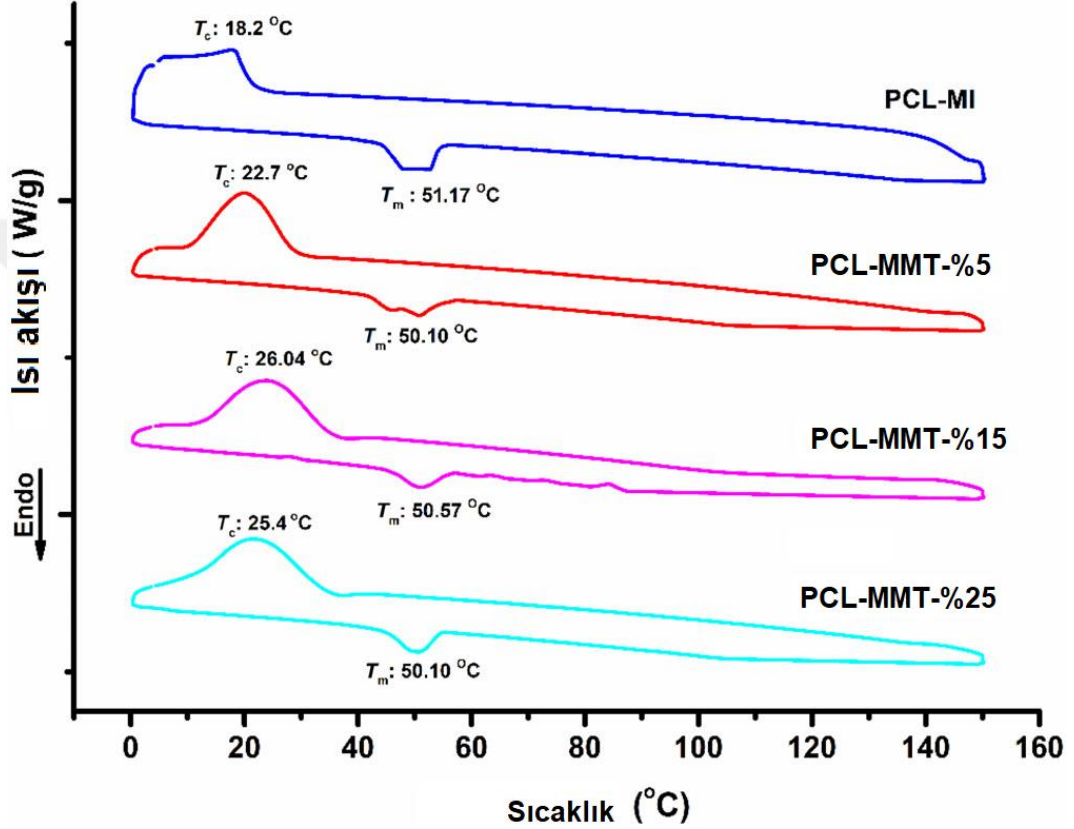


Şekil 3.10. %5, 15 ve 25 katkılı PCL-MMT nanokompozit, PCL-MI ve Cloisite 30B bozunma hızı grafiği

3.2.4. DSC analiz sonuçları

MMT konsantrasyonunun erime ve kristallenme sıcaklığına etkisi DSC analizi ile karakterize edilmiştir. Şekil 3.11’de gösterildiği gibi kil miktarı arttıkça kristallenme sıcaklığı (T_c) artmıştır (T_c %5, 15 ve 25 PCL-MMT sırasıyla 22,7, 26,04 ve 25, 4 °C). Öte yandan, MMT konsantrasyon oranı, nanokompozit numunelerin erime sıcaklığını etkilememiş ancak PCL-MI numunesine göre (53,17 °C) daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir (PCL-MMT-5,15 ve 25’in T_m sıcaklıkları sırasıyla 50,10, 50,57, ve 50,10 °C). Şekil 3.10 'a göre, tüm nanokompozit örnekleri birbirine yakın T_m değerleri (yaklaşık 50 °C 'de) sergilemiştir. Bilindiği üzere, artan kil miktarı ile kristallik derecesinin ve kristallenme hızı artış göstermektedir. Bu davranış, daha yüksek seviyedeki kil konsantrasyonunun çekirdeklenmeyi etkili bir şekilde geliştirmesi ve sonuç olarak kristallenme davranışını teşvik etmesiyle açıklanmaktadır [122-125]. Diğer taraftan PCL-MMT-25 için kristallenme sıcaklığında düşük kil konsantrasyonlu nanokompozit örneklerine göre hafif bir düşüş gözlenmiştir. Bu durum, kil tabakalarının yüzeyindeki aktif gruplar ile polimer

zincirleri üzerindeki fonksiyonel grup arasındaki güçlü etkileşimin, tabakalara bağlı polimer zincirlerinin hareketliliklerinin, diğer polimer zincirleri üzerinden akmasını ve dolayısıyla kristalleşme sürecine katılımını engellenmesiyle açıklanabilir [126, 127]. MMT konsantrasyonunun nanokompozitlerin erime sıcaklığını etkilemede belirgin olmadığı belirlendi, ancak genel olarak saf PCL-MI numunesinden (51,17 °C) daha düşük sıcaklıklar sergilemişlerdir.

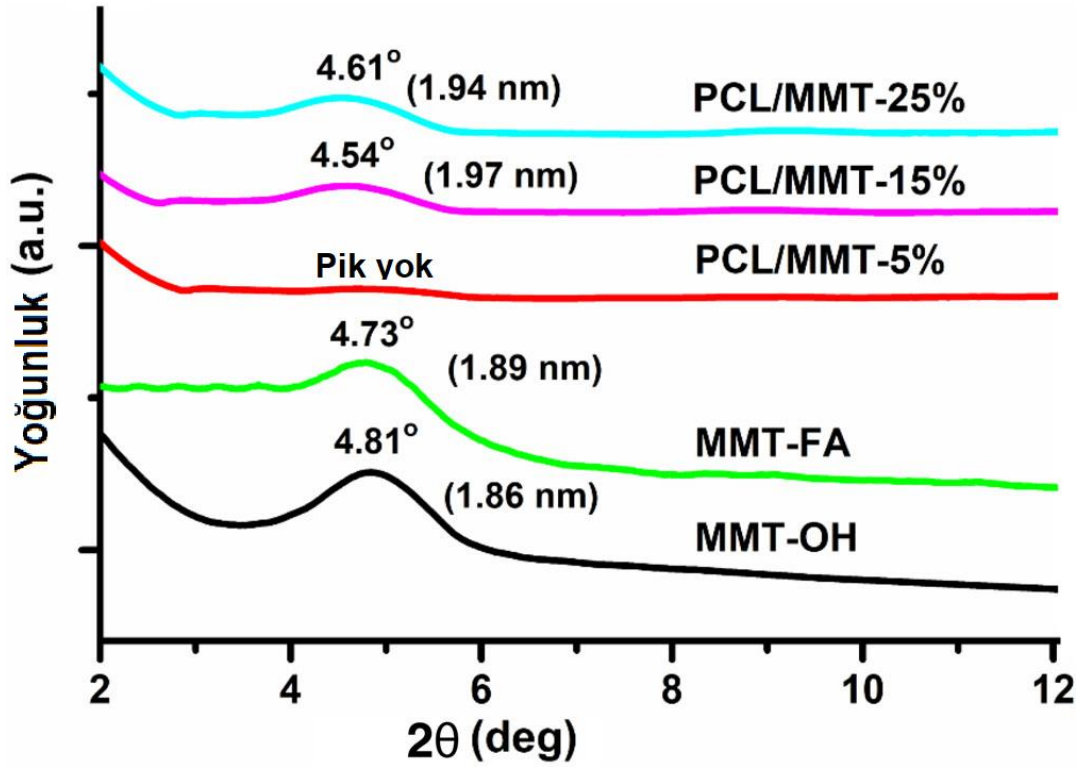


Şekil 3.11. %5, 15 ve 25 PCL-MMT nanokompozit ve PCL-MI numunelerinin diferansiyel taramalı kalorimetri analizi

3.2.5. X ışığı kırınımı (XRD) analiz sonuçları

PCL-MI matrisinde fonksiyonel MMT dağılımı XRD analizi ile karakterize edildi. PCL-MMT (MMT oranı %5, 15, 25) numunelerinin ve Cloisite 30B'nin XRD desenleri karakterize edildi. Cloisite 30B'nin ara katman alanı (d001), Bragg Yasası ile 1,86 nm olarak belirlenmiştir: “ $d = \lambda / 2 (\sin\theta)$ ” ($\lambda = 0,154 \text{ Å}$). %15 ve %25 PCL-MMT numunelerinin d001 aralığı sırasıyla 1,97 nm ve 1,94 nm olarak tanımlandı. Literatürde, nanokompozit içeriğindeki kil tabakaları arasındaki iyonik etkileşimin parçalanması zordur çünkü kil miktarı arttıkça kil tabakalarının interkelasyonu

zorlaşır [128, 129]. Bu bilgilerden hareketle kil tabakaları arasındaki d001 boşluğunun, Şekil 3.12 'de %15 ve %25 PCL-MMT nanokompozit örneklerinde kil miktarının artması nedeniyle azaldığı ve katmanlar arasında daha güçlü iyonik etkileşime neden olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, ağırlıkça PCL-MMT %5 'in XRD desenini, bazal aralığın (d001) tamamen görünmez olduğunu göstermektedir, bu da katmanların tamamen dağıtıldığını işaret etmektedir.

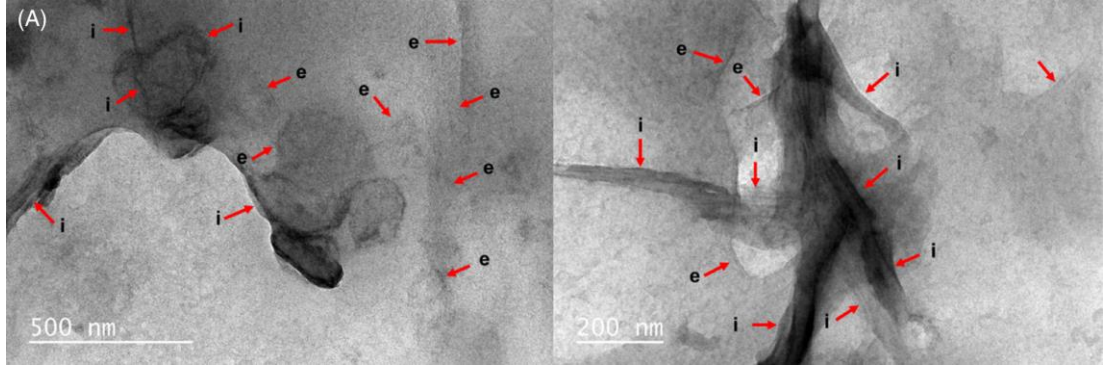


Şekil 3.12. %5, 15 ve 25 PCL-MMT nanokompozitlere ve Cloisite 30B'ye ait XRD kırınım deseni

3.2.6 Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi sonuçları

Diels-Alder tıklama reaksiyonu tarafından üretilen kısmen tamamıyla dağıtılmış/arası açılmış PCL-MMT nanokompozit yapıları, Şekil 9'da gösterildiği gibi TEM aracılığıyla doğrulanmıştır. TEM görüntüsüne göre kil katmanları PCL matrisinde rastgele dağılmış olarak görülmektedir. Koyu ve parlak bölgeler sırasıyla kil katmanlarını ve PCL matrisini temsil eder. Mikron boyutunda kil kümeleri bulunmamasına rağmen, Van Der Waals kuvvetleri ve kolumbik etkileşimler nedeniyle farklı nano ölçekli kil galerilerinin birbirine tutunduğu bulunmuştur. Ayrıca kil miktarı arttıkça silikat tabakaları polimer matris içinde homojen olarak

dağılmak yerine topaklanma eğilimindedir. Bu nedenle kil tabakalarının tamamen tamamıyla dağıtılmış olması zordur.[56]



Şekil 3.13. 5% PCL-MMT nanokompozit örneğinin TEM görüntüsü

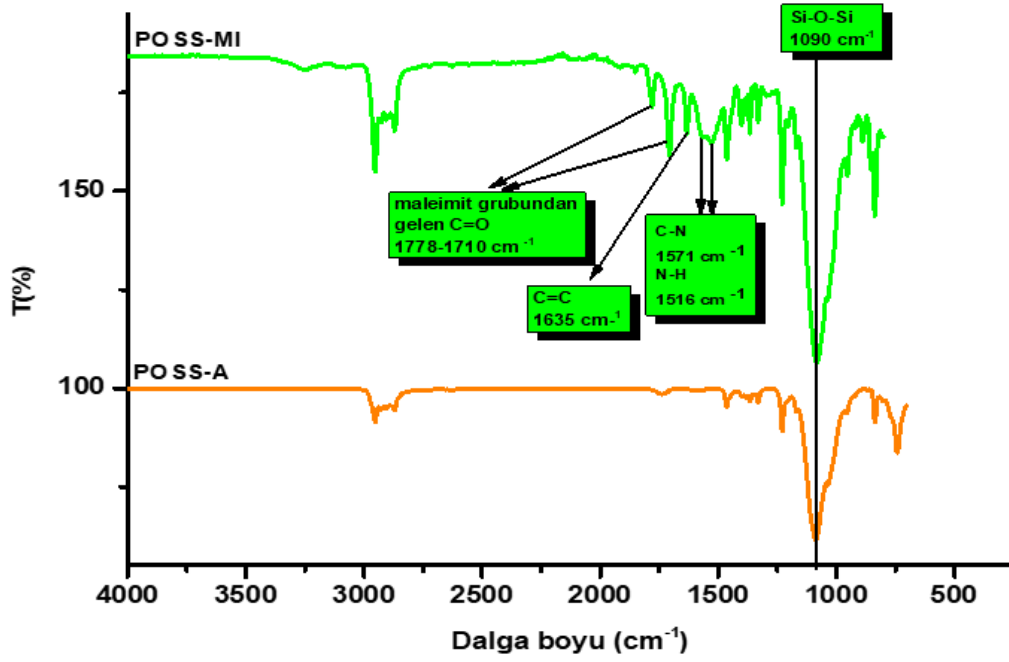
3.3. POSS hibrit nanopartiküllerin Diels-Alder klik reaksiyonu ile poli (vinil klorür) üzerine aşılınması sonuçları

PVC-Fur ve POSS-MI, deneysel kısımda bahsedilen prosedür izlenerek DA reaksiyonunun karşılıklı bileşenleri, bağımsız olarak hazırlandı. Daha sonra, PVC-g-POSS örnekleri, çözücü olarak DMF kullanılarak 80 °C'de katalizör olmadan DA reaksiyonu ile verimli bir şekilde sentezlendi.

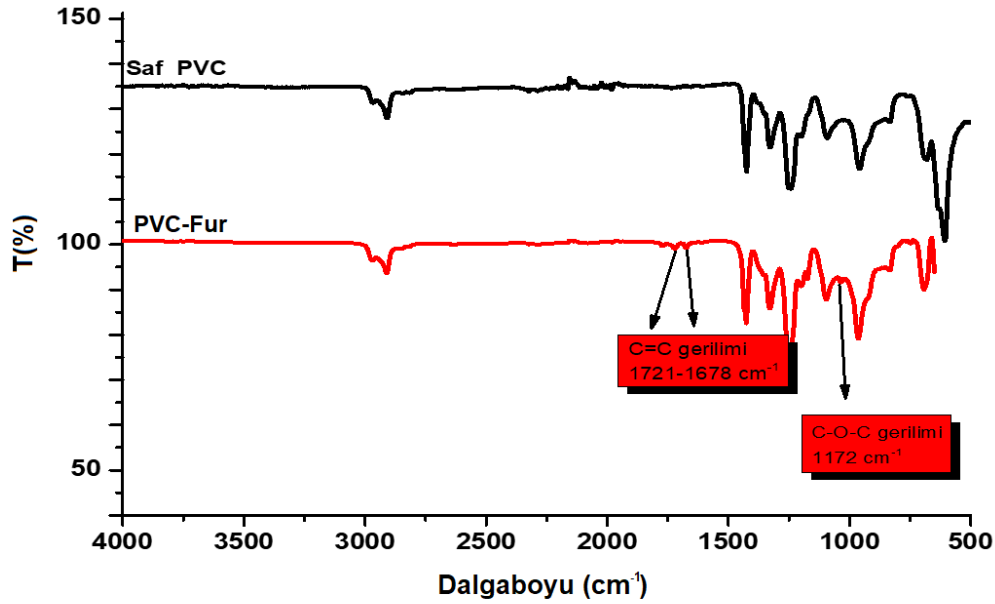
3.3.1. FT-IR analizi sonuçları

Maleimit POSS (POSS-MI) spektrumunda 1781 cm^{-1} ve 1710 cm^{-1} dalga boylarında imit grubuna ait C=O bağı asimetrik simetrik absorpsiyonu görülmüştür. Ayrıca, maleimit grubuna ait C=C geriliminin 1635 cm^{-1} dalga boyunda ortaya çıkışı [130] ve 1571 cm^{-1} ve 1516 cm^{-1} de sırasıyla C-N absorpsiyonu ve N-H eğilmesinin görülmesi [131], POSS-A'nın yapısındaki amin gruplarının maleimit gruplarına bağlandığını kanıtlar niteliktedir (Şekil 3.14). PVC-Furan'a ait furan gruplarının C=C gerilmesini temsil eden 1678 cm^{-1} ve 1721 cm^{-1} 'de karakteristik bir absorpsiyon bandı görülmüştür [132]. Yine PVC-Furan spektrumunda furan grubuna ait C-O-C gerilimin 1172 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. PVC-POSS spektrumunda, saf PVC'ye ait $2940\text{--}2911\text{ cm}^{-1}$ 'de CH_2 asimetrik gerilme, $1423\text{--}1323\text{ cm}^{-1}$ 'de CH gerilme, 1250 cm^{-1} 'de CH 'a yakın Cl eğilme ve 690 cm^{-1} 'de C-Cl gibi ana PVC piklerinin absorpsiyonları gözlenmiştir (Şekil 3.15). Ayrıca, PVC-g-POSS spektrumunda, 1741 cm^{-1} bandında C=O ve 1090 cm^{-1} 'de Si-O-Si absorpsiyonun görülmesi PVC-

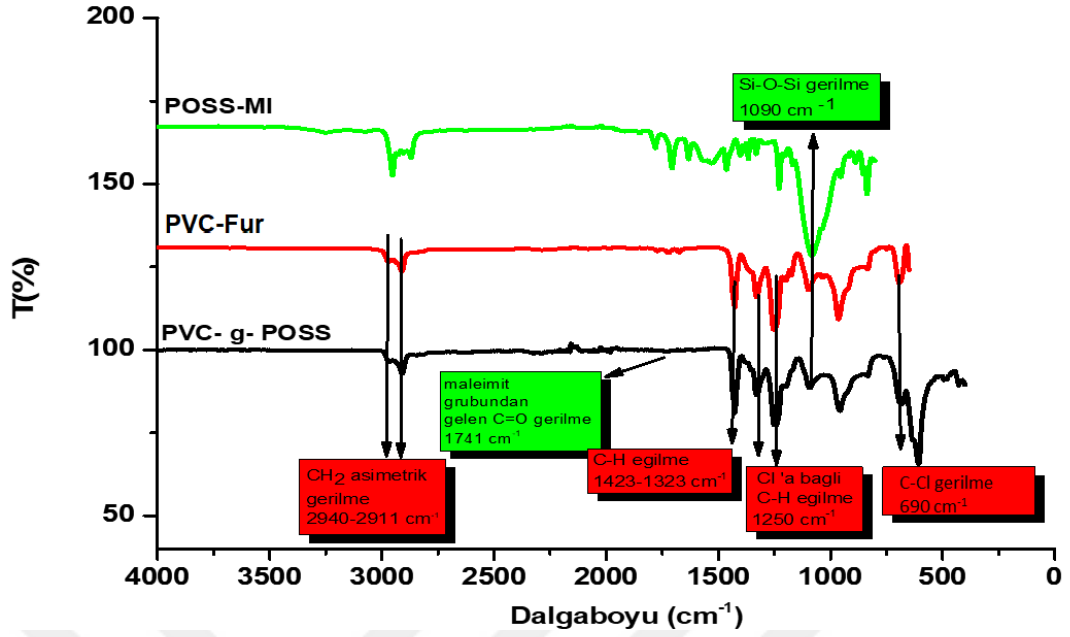
POSS nanokompozit yapısı içerisinde POSS-MI nanopartiküllerinin varlığını göstermektedir (Şekil 3.16).



Şekil 3.14. POSS-A ve POSS-MI 'ya ait FT-IR spektrumu



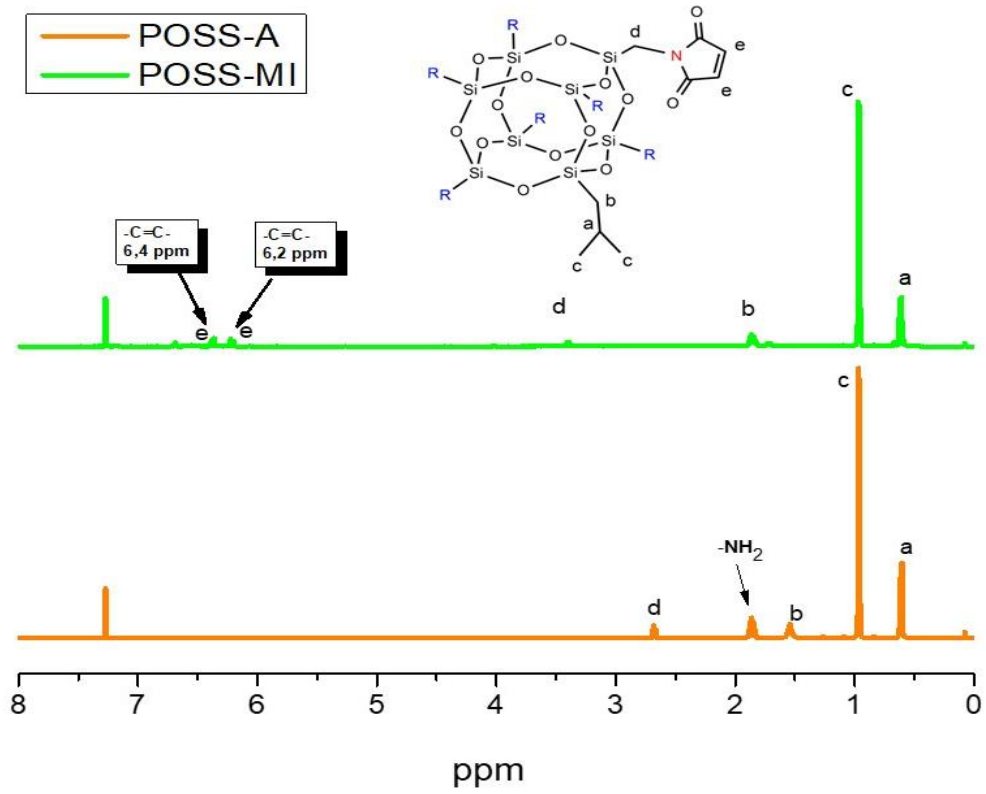
Şekil 3.15. Saf PVC ve PVC-Fur 'a ait FT-IR spektrumu



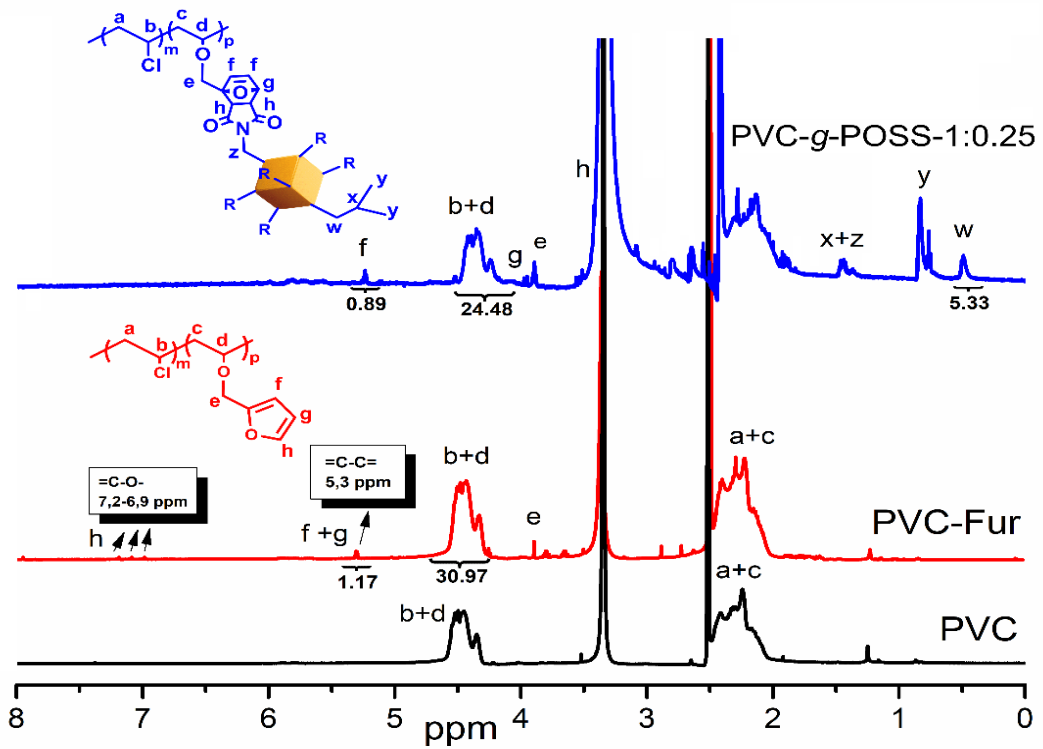
Şekil 3.16. POSS-MI, PVC-Fur, PVC-g-POSS-1:0,25 'a ait karşılaştırmalı FT-IR spektrumu

3.3.2. ¹H-NMR analiz sonuçları

POSS-MI ve PVC-Furan'ın kimyasal yapıları da ¹H-NMR spektroskopisi ile doğrulandı. Şekil 3.17'de görüldüğü gibi 6,4 ve 6,2 ppm'de C=C pikinin görülmesi ve 1,9 ppm'de amin pikinin kaybolması ile amin grubunun başarılı bir şekilde maleimit grubuna dönüştürüldüğü kanıtlanmıştır. Şekil 3.18'de saf PVC ve PVC-Furan spektrumları karşılaştırıldığında, furan halkasının =C-C= (f ve g) ve =C-O-(h) proton pikleri sırasıyla 5,3 ppm ve 6,9-7,2 ppm 'de görülmüştür.



Şekil 3.17. POSS-A ve POSS-MI 'ya ait ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.18. PVC, PVC-Furan ve PVC-g-POSS-1:0,25'e ait ¹H-NMR spektrumları

PVC-Furan'ın fonksiyonlanma derecesi, $^1\text{H-NMR}$ verileri kullanılarak furan protonlarının (f+g) integral değerinin, ana zincirin metin protonlarına (b+d) integral değerine bölünerek hesaplandı ve fonksiyonlanma derecesi %3,64 olarak bulundu. Bu sonucu doğrulamak amacıyla saf PVC ve PVC-Furan örneklerinin elemental analizleri yapılmış ve CHN/O dataları belirlenmiştir. Elemental analiz sonuçlarına göre saf PVC'nin ve PVC-Furan'ın değerleri sırasıyla; C:39,17, H:5,21, Cl: 55,71 ve C:40,54, H:5,21, O: 1,96, Cl: 52,29 (Cl oranı kütle farkı ile hesaplanmıştır) olarak belirlenmiştir. [133, 134] Elemental analizler sonucunda PVC-Furan'ın furan fonksiyonlitesinin molar oranı %3,98 olarak tespit edilmiştir. Literatürde, düşük fonksiyonlanma derecesi, PVC'nin zincir dolaşıklığı, konfigürasyonu, yapısı veya zincir uzunluğu özelliklerinden kaynaklandığı ifade edilmektedir.[135, 136] PVC-Furan ve POSS-MI arasındaki DA reaksiyonu ilk olarak Furan : MI = 1:1 molar oranı ile denendi. Elde edilen PVC-g-POSS-1:1'in döteryumlu çözücülerde (DMSO-d_6 , aseton- d_6 ve CDCl_3) çözünmemesi nedeniyle, sonraki DA tıklama reaksiyonları 1:0,5 ve 1:0,25 molar oranında yapıldı. PVC-g-POSS-1:0,25'in DMSO-d_6 içinde çözünür olduğu tespit edildikten sonra ve diğer $^1\text{H-NMR}$ analizi için kullanılmıştır. POSS-MI 'nin metil (y), metilen (w ve z) ile metin protonlarına ait yeni pikler ve DA ara ürününe ait metin protonunun (g + h) kayması sırasıyla 0,56-1,22, 3,9 ve 3,2 ppm 'de görüldü. POSS-MI'nin PVC-Furan üzerine aşılama derecesi de POSS-MI 'nin metilen protonlarının (w) integral değerinin, polimer ana zinciri üzerindeki metin protonlarının (b+d) integral değerine bölünmesiyle hesaplanmış ve %3,13 olarak bulunmuştur. $^1\text{H-NMR}$ verileri üzerinden hesaplanan bu iki fonksiyonlanma derecesini $(3,13/3,64 \times 100)$ oranlayarak, PVC-g-POSS-1:0,25 için DA tıklama reaksiyon verimi %85,88 olarak hesaplanmıştır.

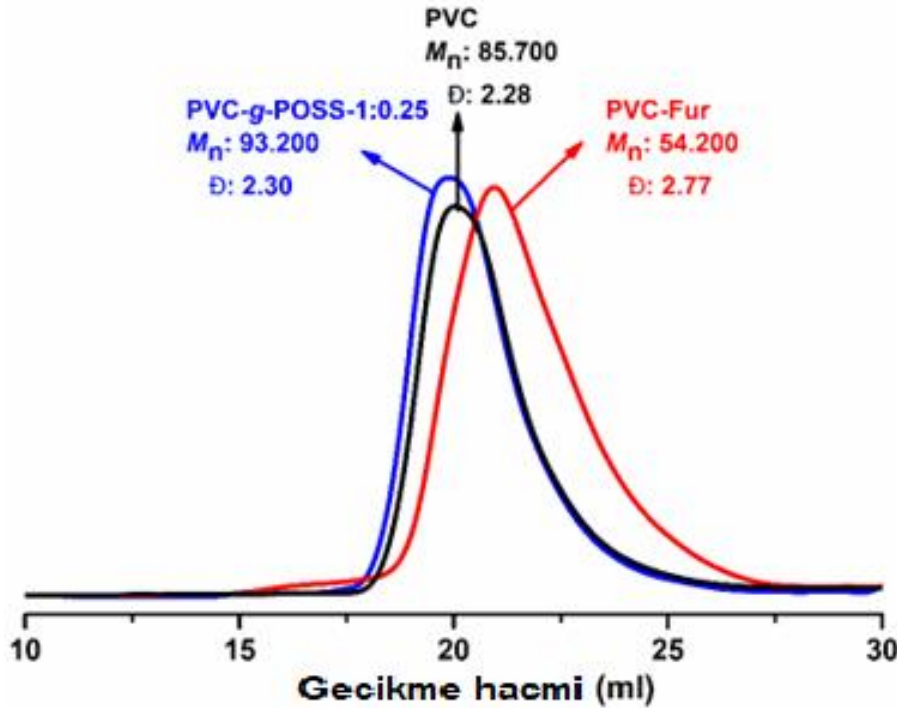
3.3.3. GPC analiz sonuçları

Saf PVC, PVC-F, PVC-POSS-1:0,25 nanokompozitinin moleküler ağırlığı, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile tanımlanmıştır. PVC-F'nin GPC eğrisi, fonksiyonlandırma reaksiyonu sırasında hidroklorik asit (HCl) ortaya çıkmasının bir sonucu oluşan zincir kırılmaları nedeniyle saf PVC'ye göre 85.000 g/mol 'den 54.200 g/mol moleküler ağırlıklı bölgeye kaymıştır [137]. PVC/POSS-1'un GPC grafiği saf PVC ve PVC-F grafiğiyle kıyaslandığında, POSS moleküllerinin ana zincire aşılmasından kaynaklı daha yüksek moleküler ağırlıklı bölgeye (93.200 g/mol)

kaydđı gör÷lmektedir. Saf PVC, PVC-F ve PVC/POSS-1:0,25 örneklerinin PDI değeri sırasıyla 2,28, 2,77, 2,30 olarak gözlemlenmiştir. Furan fonksiyonlandırma reaksiyonundan sonra, PVC'nin HCl salarak kontrolsüz zincir kesilmesi nedeniyle PDI değeri hafif bir artış gözlenmiştir. Tüm eğriler, Şekil 3.19 'da gösterildiğı gibi GPC karakterizasyonuna göre tek pikli molek÷ler ağırlık dağılımını göstermektedir. M_w , M_n , tutulma hacmi ve polidispersite indeksi (PDI) değeri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Saf PVC, PVC-F ve PVC-POSS-1:0,25 örneklerinin GPC değeri

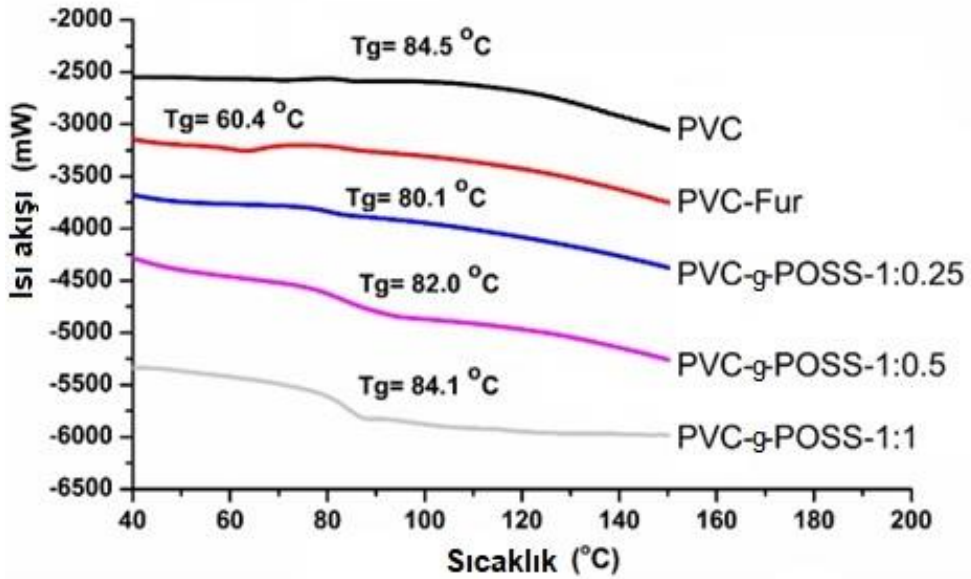
Numune ismi	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	Gecikme hacmi (mV)	Polidispersite indeksi (PDI)
Neat PVC	196.200	85.700	19,97	2,28
PVC-F	149.900	54.200	20,7	2,77
PVC-POSS-1	214.700	93.200	19,87	2,30



Şekil 3.19. Saf PVC, PVC-Fur ve PVC-g-POSS-1:0.25 örneklerine ait GPC grafikleri

3.3.4. DSC analiz sonuçları

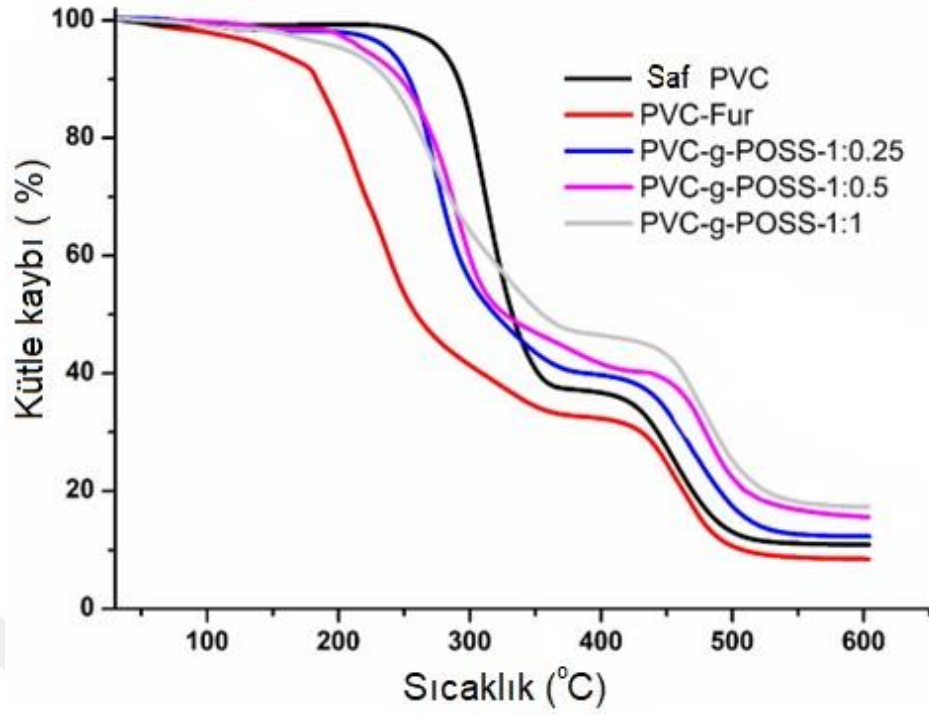
Saf PVC, PVC-Fur, PVC-g-POSS-1:0,25, PVC-g-POSS-1:0,5 ve PVC-g-POSS-1:1 örneklerinin camsı geçiş sıcaklığındaki (T_g) değişimleri DSC yöntemi ile incelenmiştir. Şekil .20’de görüldüğü üzere saf PVC’nin T_g değeri 84,5 °C iken furan ile fonksiyonlandırıldıktan sonra T_g değeri 60,35 °C ’ye düşmüştür [138]. Bunun sebebi, daha önce GPC analizinde bahsedildiği gibi zincir kırılmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle, PVC-Furan zincirlerinin segmental hareketliliği daha erken sıcaklıkta başlamıştır. Farklı oranlarda POSS nanopartiküllerinin aşılama sonrası PVC-g-POSS-1:0,25, PVC-g-POSS-1:0,5 ve PVC-g-POSS-1:1 örneklerinin T_g değerleri sırasıyla 80,04, 82,01 ve 84,01 °C olarak tespit edilmiştir. PVC-g-POSS-1:0,25 ile karşılaştırıldığında, POSS-1:0,5 ve PVC-g-POSS-1:1’in T_g değerleri daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. POSS-MI’nin PVC’ye dahil edilmesi, POSS moleküllerinin birbirleri arasındaki ikincil etkileşimlerden dolayı topaklanma yapması nedeniyle zincir hareketliliğinin azaltılmasına katkıda bulunmuştur. Zincir hareketliliğinin azalması serbest hacmi kısıtladığından dolayı T_g değerlerinde artış gözlemlenmiştir [139].



Şekil 3.20. Saf PVC, PVC-Fur, PVC-g-POSS Hibrit nanokompozitler ’in (1:0.25, 1:0.50, 1:1) DSC grafikleri

3.3.5. TGA sonuçları

Elde edilen polimerlerin ve nanokompozit malzemelerin termal stabilitesini daha fazla araştırmak için, 20°C'den 600°C'ye kadar 10°C/dk'lık bir ısıtma hızıyla inert atmosfer altında termogravimetrik analizleri yapılmıştır. T_d5 , T_d50 , T_g değerleri ve kül verimi Tablo 2'de özetlenmiştir. Şekil 3.21'de görüldüğü üzere, TGA termogramları, PVC-POSS nanokompozitlerinin, saf PVC, PVC-F'nin ve POSS-MI'nin bozunma sıcaklığı, kül miktarı ve bozunma hızlarını göstermiştir. Saf PVC'nin TGA grafiğinde iki termal bozunma aşaması sergilenmiştir. İlk termal bozunma aşaması, PVC ayrışmasının dehidroklorinasyon aşamasında ortaya çıkan HCl 'nin uçmasıyla, 211°C ile 360°C arasında ortaya çıkmıştır. İkinci bozunma aşaması, aromatik ürünler ve türevlerinin bozunmasıyla 400°C ile 570°C arasında gözlemlenmiştir [140]. Bu bozunma davranışına paralel olarak PVC-Fur 'un $T_{5\%}$, $T_{50\%}$ ve karbon verimi saf PVC'ye göre önemli ölçüde azalmıştır. Bu durum, daha kararlı halojen grubunun furan grubuyla yer değiştirmesi ve nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu sırasında polimerin zincir kırılması ile açıklanabilir. Ayrıca PVC-POSS nanokompozitlerin grafiklerinde POSS nanopartiküllerinin miktarı arttıkça termal kararlılığın (T_d5 ve T_d50) ve kül miktarı değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Tablo 2'de POSS içeriği %4'e ulaştığında T_d5 değeri 221,5 °C, T_d50 değeri 369,1 °C ve kül miktarı %16,7 olup, en yüksek değerlere sahip olduğunu belirlenmiştir. Termal bozunma sıcaklıklarının daha geç gerçekleşmesi, POSS nanodolgununun ilavesiyle polimer zincirlerinin segmental hareketini önlenmiş ve nanokompozit malzemedeki inorganik içeriği artırarak dehidroklorinasyonun stabilizasyonu artırmasıyla ilişkilendirilmiştir [138].



Şekil 3.21. Saf PVC, PVC-Fur, PVC-g-POSS (furan:maleimit ; 1:0.25, 1:0.50, 1:1) nanokompozit örneklerinin TGA termogramları

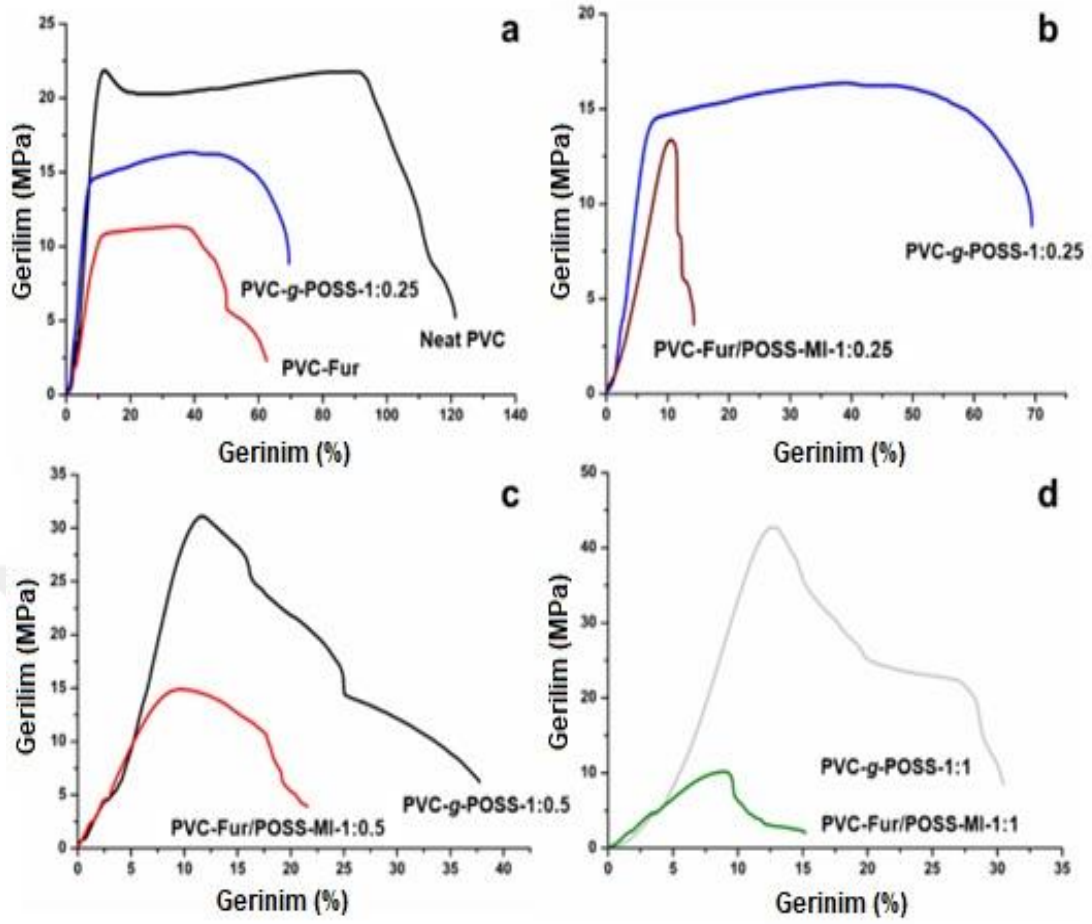
Tablo 3.3. Saf PVC, PVC-F, POSS-MI, PVC-g-POSS (Furan:Maleimit ; 1:0,25, 1:0,50, 1:1) numunelerinin termal özellikleri

Numune adı	T_g (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Kül miktarı (%)
POSS-MI	-	259,96	444,60	15,63
Saf PVC	84,5	280,74	333,49	11,6
PVC-Fur	60,4	151,45	254,02	9,27
PVC-g-POSS-1:0,25	80,1	237,03	220,14	12,44
PVC-g-POSS-1:0,50	82,0	228,65	323,24	14,17
PVC-g-POSS-1:1	84,1	221,88	362,11	16,7

3.3.6. Çekme kopma testi sonuçları

Saf PVC, PVC-Furan, PVC-g-POSS-1:0,25, PVC-g-POSS-1:0,50 ve PVC-g-POSS-1:1 örneklerinin, PVC-Fur ve POSS-MI ile fiziksel karıştırma ile elde edilen örneklerle karşılaştırmalı çekme-kopma testi analiz sonuçları Şekil 3.22 ve Tablo 3.3’de gösterilmiştir. PVC-Fur’un uzama ve elastik modülüsü saf PVC’ye göre kıyaslandığında reaksiyon sırasında ortaya çıkan HCl’in zincir kırılmasına sebep

olmasından dolayı, sırasıyla 21,85, 121,3 ve 178,9'dan 17,03, 63,3 ve 151,1'e düştüğü gözlemlenmiştir [141, 142]. POSS-MI 'nin PVC-Furan üzerine kovalent olarak aşılması, PVC-Fur 'a kıyasla kopma uzamasında önemli bir artış sergilemesini sağlamıştır. Bu durum, polimer matris içinde nanopartiküllerin iyi dağılımını sağlayan, POSS-MI ile PVC-Fur arasındaki kimyasal etkileşim ile açıklanabilir [143]. POSS nanopartikül oranı arttığında, kendi aralarındaki etkileşimler nedeniyle topaklanma artar, bu nedenle, kümelenen POSS nanopartikülleri sert dolgu gibi davranarak polimer matrisinin esnekliğini kaybetmesine neden olmuştur [143, 144]. PVC-g-POSS-1:0,25 ile karşılaştırıldığında, PVC-g-POSS-1:0,5 ve PVC-g-POSS-1:1'in kopma uzaması sırasıyla %69,47'den %37,75'e ve %30,48'e düşmüştür. Öte yandan, PVC-g-POSS-1:0,5 ve PVC-g-POSS-1:1 numunelerinin akma gerilimi ve elastik modülü, elastikiyetin azalması nedeniyle 16,37 MPa'dan 31,17 MPa'ya ve 42,76 MPa'ya yükseltilmiştir. Genellikle, POSS-polimer etkileşimleri, düzenli geometrik yapısından kaynaklı kendi aralarında topaklanma ya da kristalizasyon yoluyla polimer matris içerisinde mikron boyutlara varan bloklar oluşturmaya meyilli olmasından dolayı zayıftır [145]. Bu sebeple, Tablo 3.3 ve Şekil 3.22'ye göre fiziksel karışımla hazırlanan PVC/POSS-A nanokompozitleri, aşılınmış PVC-POSS nanokompozitlere göre çok daha kırılğan davranış sergilemiştir.



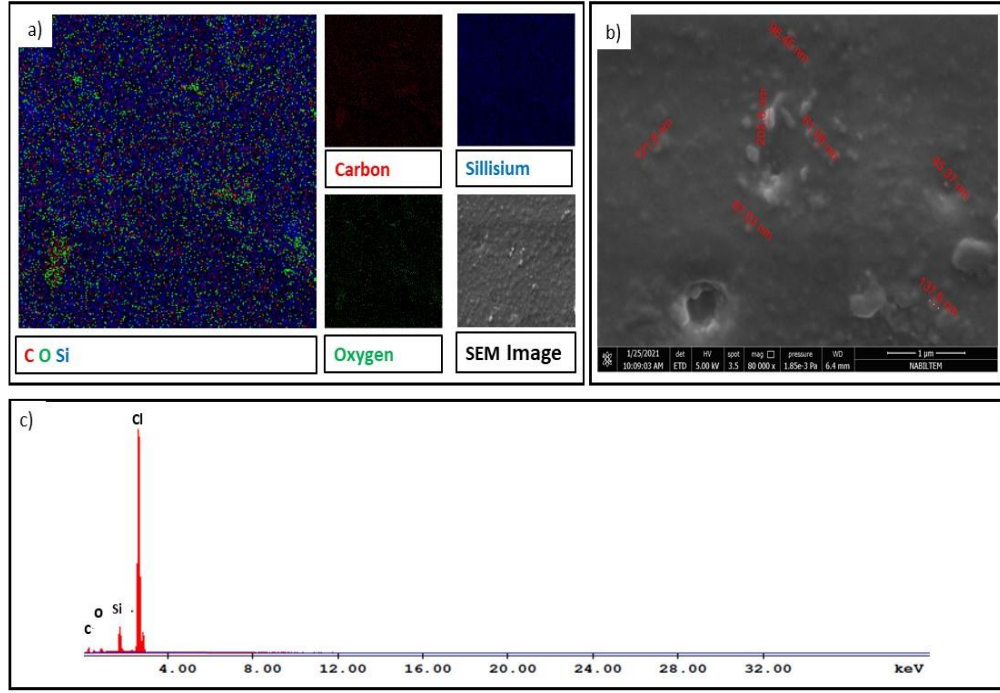
Şekil 3.22. a) Saf PVC, PVC-Fur ve PVC-g-POSS-1:0,25 numunelerinin b) PVC-g-POSS-1:0,25 ve PVC-Fur/POSS-MI-1:0,25 numunelerinin c) PVC-g-POSS-1:0,50 ve PVC-Fur/POSS-MI-1:0,50 numunelerinin d) PVC-g-POSS-1:1 ve PVC-Fur/POSS-MI-1:1 numunelerinin gerilim-gerinim grafiği

Tablo 3.4. Saf PVC, PVC-Fur, PVC-g-POSS (1:0.25, 1:0.50 ve 1:1) ve PVC-Fur/PVC-MI (1:0.25, 1:0.50 ve 1:1) örneklerinin çekme mukavemeti test sonuçları

Numune adı	Akma gerilimi (MPa)	Kopma uzaması (%)	Elastik modül (MPa)
Saf PVC	21,9	121,3	178,9
PVC-Fur	11,8	62,4	151,1
PVC-g-POSS-1:0,25	14,2	69,4	300,6
PVC-g-POSS-1:0,50	31,1	37,8	233,3
PVC-g-POSS-1:1	42,8	30,5	234,0
PVC-Fur/POSS-MI-1:0,25	13,3	14,8	202,8
PVC-Fur/POSS-MI-1:0,50	14,9	21,2	231,9
PVC-Fur/POSS-MI-1:1	10,2	15,2	170,0

3.3.7. SEM analiz sonuçları

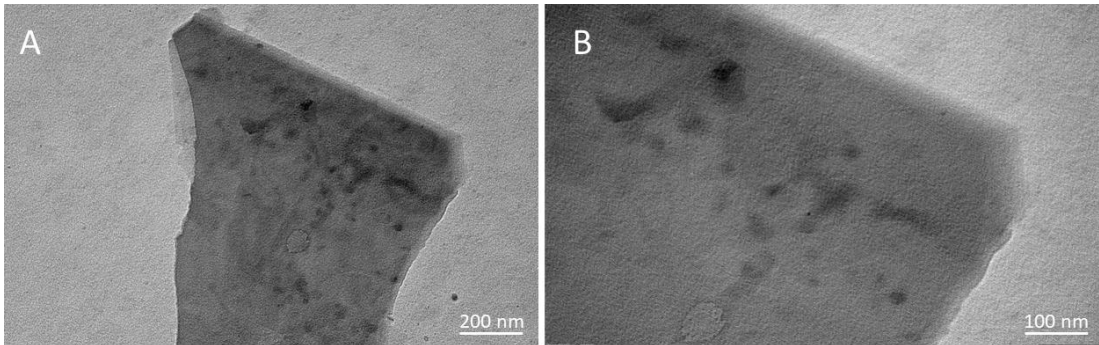
Elde edilen polimer nanokompozitlerde nano parçacıkların dağılımı, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) yöntemiyle taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir, elde edilen veriler Şekil 5'te gösterilmektedir. Nanokompozit numunede karbon, oksijen ve silikon elementlerinin varlığı EDX ile analiz edildi ve sırasıyla kırmızı, yeşil ve mavi ile temsil edilmektedir. Si-haritalama mikrografları, POSS nano parçacıklarının dağılımının nanokompozit numunede homojen olduğunu göstermektedir. Bu homojen dağılımın, POSS moleküllerinin polimer zincirine kimyasal olarak bağlanmasıyla agregasyonun önlendiğini göstermektedir [146]. POSS nanopartiküllerinin boyutu SEM analizi ile belirlenmiştir. Parlak bölgeler POSS nanopartikülleri temsil etmektedir ve bu partiküllerin boyutları nanometre boyutundan birkaç mikrometre boyutuna kadar değişkenlik göstermektedir.



Şekil 3.23. PVC-g-POSS-1:0,25 SEM-EDX görüntüsü

3.3.8. TEM analiz sonuçları

POSS nanopartiküllerinin dağılımı hakkında daha fazla ayrıntı elde etmek için PVC-g-POSS-1:0,25 numunesi için TEM analizi yapılmıştır. TEM görüntülerine dayalı olarak, POSS nanopartikülleri hem yüksek hem de düşük büyütmelerde koyu küresel noktalar olarak gözlemlenmiştir. Çapları 10 ila 100 nm arasında değişen bu noktalar PVC matrisinde iyi bir dağılım sergilemiştir ve özellikle bu noktalar daha yüksek büyütmede açıkça görülebilmektedir [86]. Sonuç olarak, hem SEM hem de TEM incelemeleri sonucunda PVC matrisinde POSS nanopartiküllerinin varlığını ve rastgele dağılımı doğrulamıştır.



Şekil 3.23. PVC-g-POSS-1:0,25 TEM görüntüsü



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Sonuç olarak, tezin ilk çalışması olan “Bakırsız 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu aracılığıyla alifatik polyester/ poli (hedral oligomerik silseskuioksan) hibrit ağlarının sentezin” adlı çalışmada, yüksek çapraz bağlı hibrit ağ yapılı nanokompozitler, iç alkinler içeren alifatik polyesterin ve çok işlevli POSS-N₃'ün hafif koşullar altında bakır içermeyen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Elde edilen hibrit ağ yapılı nanokompozitlerde POSS 'un hibrit bileşimi ve homojen dağılımı, FT-IR spektroskopisi ve SEM-EDS analizi ile doğrulanmıştır. Saf PCA ve fiziksel harmanlama örnekleriyle karşılaştırıldığında, hibrit ağların termal ve mekanik özellikleri, POSS-N₃ konsantrasyonunun arttırılmasıyla açıkça geliştirilmiştir. Ek olarak, mekanik özelliklerdeki iyileşme, termal özelliklerden önemli ölçüde daha yüksek olarak gözlemlenmiştir. Bu çok yönlü bakır içermeyen 1,3-dipolar halka katılması reaksiyonu sadece karmaşık makromoleküler mimarilerin sentezine değil, aynı zamanda organik-inorganik hibrit yapıların inşasına da uygulanabilir.

Tez çalışmasının ikinci çalışması olan DA klik reaksiyonu aracılığıyla Poli(ϵ -kaprilakton)/montmorillonit nanokompozitlerinin hazırlanması'nda, PCL / MMT nanokompozit numuneleri, halka açılması polimerizasyonu ve Diels-Alder tıklama reaksiyonu birleştirilerek “üzerine aşılama” yaklaşımı ile sentezlenmiştir. Halka açılması polimerizasyonu ile sentezlenen PCL 'nin kimyasal yapısı NMR ve FT-IR ile doğrulanmıştır. PCL-MMT 'nin TGA grafiği, maleimit uçlu PCL 'nin, saf PCL 'ye göre iki farklı bozunma aşaması göstermesi nedeniyle kil tabakalarına aşılınmış olduğunu göstermiştir. Ek olarak, nanokompozitlerin termal kararlılığının, saf PCL 'ye göre artma eğiliminde olduğu gösterilmiştir. Modifiye edilmiş kilin polimer matriks içindeki dağılımı TEM ve XRD analizi ile doğrulanmıştır. Bu sonuçlara göre, MMT 'nin tamamen dağıtılması/arasının açılması, DA klik reaksiyonu aracılığıyla PCL zincirlerinin kil tabakalarına kovalent olarak bağlanarak aşılınması yoluyla net bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca DA klik reaksiyonları, ticari polimerik nanokompozitleri kolayca ve yan ürün olmadan sentezlenebilmesine ışık tuttuğunda farklı uygulamalar için yol açmıştır.

Tezin üçüncü çalışması olan, POSS hibrit nanopartiküllerin DA klik reaksiyonu ile poli(vinil klorür) üzerine aşılınmasında, ticari olarak temin edilebilen PVC'nin

POSS nanopartikülleri ile metal katalizörsüz DA klik reaksiyonu aracılığıyla yaklaşık 80 °C gibi ortalama bir sıcaklıkta başarılı bir şekilde modifiye edilmiştir. Furan ve maleimide grupları sırasıyla PVC ve amino propil izobütil POSS'a birbirlerinden bağımsız olarak nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu aracılığıyla bağlanmıştır. DA reaksiyonu bileşenleri ve PVC-g-POSS numunelerinin kimyasal yapıları FT-IR, ¹H-NMR, GPC ve elemental analiz ile doğrulanmıştır. PVC'nin furan ile fonksiyonlandırılması sırasında açığa çıkan HCl'in polimer zincirlerinin kırıldığı GPC analizi ile tespit edilmiştir. Bunun sonucunda, elde edilen PVC-Fur 'un moleküler ağırlığı kademeli olarak düşüş göstermiş ve saf PVC'ye kıyasla düşük mekanik ve termal özellikler sergilemiştir. Öte yandan, PVC'nin furan fonksiyonlanma derecesi, ¹H-NMR spektroskopisi ve element analiz ile sırasıyla %3,64 ve %3,98 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca DMSO-d₆'da çözünebilen tek numune olan PVC-g-POSS-1:0.25 için aşılama derecesi ve DA tıklama reaksiyon verimi sırasıyla %3,13 ve %85,88 olarak bulunmuştur. POSS-MI'nin PVC-Fur üzerine aşılama, PVC-Fur'un sadece mekanik özelliklerde değil, aynı zamanda termal özelliklerinde de iyileşmeye yol açmıştır. POSS hibrit nanopartiküllerinin PVC matris içindeki homojen dağılımı ve boyutu, SEM-EDX ve TEM analizleri ile doğrulanmıştır. DA tıklama reaksiyonunun sahip olduğu yüksek verim, katalizörsüz olması, hafif reaksiyon koşulları ve yan ürünlerin oluşmaması gibi özellikleri sayesinde, ticari polimerlerin modifikasyonunda yaygın olarak kullanılacaktır. Tüm sonuçların ışığında, inorganik-organik hibrit yapıların sentezlenmesinde DA klik reaksiyonu yaklaşımının alternatif bir yol olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] S. N. Bahadur and A. Sonal, "Nanocomposites: an overview," vol. 5, no. 1, pp. 5-43, 2016.
- [2] A. Kausar, "Design and Synthesis of Hybrid Materials with POSS," in *Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials: Preparation, Properties, Applications*, S. Kalia and K. Pielichowski, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 27-44.
- [3] E. Boccaleri and F. Carniato, "Synthesis routes of poss," in *Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials*: Springer, 2018, pp. 1-26.
- [4] M. R. Rahman, J. L. Chang Hui, and S. b. Hamdan, "1 - Introduction and reinforcing potential of silica and various clay dispersed nanocomposites," in *Silica and Clay Dispersed Polymer Nanocomposites*, M. R. Rahman, Ed.: Woodhead Publishing, 2018, pp. 1-24.
- [5] J. H. Koo, *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, And Applications*. McGraw Hill Professional, 2010, p. 289.
- [6] B. Pukánszky, "Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future," *European Polymer Journal*, vol. 41, no. 4, pp. 645-662, 2005/04/01/ 2005.
- [7] F. Dong and C.-S. Ha, "Silsesquioxane-Based Hierarchical and Hybrid Materials," in *New Polymeric Materials Based on Element-Blocks*, Y. Chujo, Ed. Singapore: Springer Singapore, 2019, pp. 95-120.
- [8] E. I. Akpan, X. Shen, B. Wetzal, and K. Friedrich, "2 - Design and Synthesis of Polymer Nanocomposites," in *Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles*, K. Pielichowski and T. M. Majka, Eds.: Elsevier, 2019, pp. 47-83.
- [9] M. Joshi and B. S. Butola, "Polymeric Nanocomposites—Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) as Hybrid Nanofiller," *Journal of Macromolecular Science, Part C*, vol. 44, no. 4, pp. 389-410, 2004/12/30 2004.
- [10] M. Arslan and M. A. Tasdelen, "Polymer Nanocomposites via Click Chemistry Reactions," (in en), *Polymers*, vol. 9, no. 10, p. 499, 2017/10// 2017.

- [11] H. C. Kolb, M. Finn, and K. B. J. A. C. I. E. Sharpless, "Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions," vol. 40, no. 11, pp. 2004-2021, 2001.
- [12] C. W. Tornøe and M. Meldal, "Peptidotriazoles: Copper (I)-catalyzed 1, 3-dipolar cycloadditions on solid-phase," in *Peptides: The Wave of the Future*: Springer, 2001, pp. 263-264.
- [13] V. K. Tiwari, B. B. Mishra, K. B. Mishra, N. Mishra, A. S. Singh, and X. Chen, "Cu-Catalyzed Click Reaction in Carbohydrate Chemistry," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 5, pp. 3086-3240, 2016/03/09 2016.
- [14] K. Li, D. Fong, E. Meichsner, and A. Adronov, "A Survey of Strain-Promoted Azide–Alkyne Cycloaddition in Polymer Chemistry," vol. 27, no. 16, pp. 5057-5073, 2021.
- [15] S. Wang *et al.*, "Strain-promoted azide-alkyne cycloaddition “click” as a conjugation tool for building topological polymers," *Polymer*, vol. 55, no. 19, pp. 4812-4819, 2014/09/15/ 2014.
- [16] Z. Geng, J. J. Shin, Y. Xi, and C. J. Hawker, "Click chemistry strategies for the accelerated synthesis of functional macromolecules," vol. 59, no. 11, pp. 963-1042, 2021.
- [17] B. KARAGÖZ, "Surface Tailoring Of Micro And Nano Beads With Functional Hairy Grafts," PhD Thesis, Institute Of Science and Technology-Polymer Science and Technology, Istanbul Technical University, 2010.
- [18] R. K. Goyal, *Nanomaterials and nanocomposites: synthesis, properties, characterization techniques, and applications*. CRC Press, 2017.
- [19] G. W. Beall and C. E. Powell, *Fundamentals of polymer-clay nanocomposites*. Cambridge University Press, 2011.
- [20] S. N. Bhattacharya, R. K. Gupta, and M. R. J. H. Kamal, Munich, "Polymeric nanocomposites," 2008.
- [21] T. A. Saleh, P. Parthasarathy, and M. Irfan, "Advanced functional polymer nanocomposites and their use in water ultra-purification," *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, vol. 24, p. e00067, 2019/10/01/ 2019.
- [22] F. Gao, *Advances in polymer nanocomposites: types and applications*. Elsevier, 2012.

- [23] R. Krishnamoorti and R. A. J. J. o. P. S. P. B. P. P. Vaia, "Polymer nanocomposites," vol. 45, ed: Wiley Online Library, 2007, pp. 3252-3256.
- [24] J. H. Koo, *Polymer nanocomposites*. McGraw-Hill Professional Pub. New York, NY, USA, 2006.
- [25] V. Mittal, J. K. Kim, and K. Pal, *Recent advances in elastomeric nanocomposites*. Springer, 2011.
- [26] F. Zaïri, J.-M. Gloaguen, M. Naït-Abdelaziz, A. Mesbah, and J.-M. J. A. M. Lefebvre, "Study of the effect of size and clay structural parameters on the yield and post-yield response of polymer/clay nanocomposites via a multiscale micromechanical modelling," vol. 59, no. 10, pp. 3851-3863, 2011.
- [27] K. Müller *et al.*, "Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields," vol. 7, no. 4, p. 74, 2017.
- [28] N. Bitinis, M. Hernández, R. Verdejo, J. M. Kenny, and M. A. J. A. M. Lopez-Manchado, "Recent advances in clay/polymer nanocomposites," vol. 23, no. 44, pp. 5229-5236, 2011.
- [29] J. B. Hooper and K. S. J. M. Schweizer, "Theory of phase separation in polymer nanocomposites," vol. 39, no. 15, pp. 5133-5142, 2006.
- [30] J. Hooper, K. Schweizer, T. Desai, R. Koshy, and P. J. T. J. o. c. p. Koblinski, "Structure, surface excess and effective interactions in polymer nanocomposite melts and concentrated solutions," vol. 121, no. 14, pp. 6986-6997, 2004.
- [31] J. B. Hooper and K. S. J. M. Schweizer, "Contact aggregation, bridging, and steric stabilization in dense polymer– particle mixtures," vol. 38, no. 21, pp. 8858-8869, 2005.
- [32] R. A. Sperling, W. J. J. P. T. o. t. R. S. A. M. Parak, Physical, and E. Sciences, "Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles," vol. 368, no. 1915, pp. 1333-1383, 2010.
- [33] B. Kim, S. L. Tripp, and A. J. M. O. P. L. Wei, "Tuning the optical properties of large gold nanoparticle arrays," vol. 676, 2001.
- [34] K. Mosnáčková, J. Kollár, Y.-S. Huang, C.-F. Huang, and J. Mosnáček, "1 - Synthesis Routes of Functionalized Nanoparticles," in *Polymer Composites*

- with Functionalized Nanoparticles*, K. Pielichowski and T. M. Majka, Eds.: Elsevier, 2019, pp. 1-46.
- [35] A. Oliveira, N. Larocca, D. Paul, L. J. P. E. Pessan, and Science, "Effects of mixing protocol on the performance of nanocomposites based on polyamide 6/acrylonitrile–butadiene–styrene blends," vol. 52, no. 9, pp. 1909-1919, 2012.
- [36] G. Maron *et al.*, "Carbon fiber/epoxy composites: Effect of zinc sulphide coated carbon nanotube on thermal and mechanical properties," vol. 75, no. 4, pp. 1619-1633, 2018.
- [37] Z. Luo and J. J. M. I. Koo, "Quantitative study of the dispersion degree in carbon nanofiber/polymer and carbon nanotube/polymer nanocomposites," vol. 62, no. 20, pp. 3493-3496, 2008.
- [38] M. H. Al-Saleh, U. J. C. P. A. A. S. Sundararaj, and Manufacturing, "Review of the mechanical properties of carbon nanofiber/polymer composites," vol. 42, no. 12, pp. 2126-2142, 2011.
- [39] A. Sonia and K. P. J. J. o. F. E. Dasan, "Celluloses microfibrils (CMF)/poly (ethylene-co-vinyl acetate)(EVA) composites for food packaging applications: A study based on barrier and biodegradation behavior," vol. 118, no. 1, pp. 78-89, 2013.
- [40] C. C. N. de Melo, C. A. G. Beatrice, L. A. Pessan, A. D. de Oliveira, and F. M. J. T. a. Machado, "Analysis of nonisothermal crystallization kinetics of graphene oxide-reinforced polyamide 6 nanocomposites," vol. 667, pp. 111-121, 2018.
- [41] H. Gómez, M. K. Ram, F. Alvi, P. Villalba, E. L. Stefanakos, and A. J. J. o. P. S. Kumar, "Graphene-conducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors," vol. 196, no. 8, pp. 4102-4108, 2011.
- [42] M. Niu, T. Li, R. Xu, X. Gu, D. Yu, and Y. Wu, "Synthesis of PS-g-POSS hybrid graft copolymer by click coupling via "graft onto" strategy," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 129, no. 4, pp. 1833-1844, 2013.
- [43] E. Ayandele, B. Sarkar, and P. Alexandridis, "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites," vol. 2, no. 4, pp. 445-475, 2012.

- [44] S. Yang, W. Wu, Y. Jiao, H. Fan, and Z. Cai, "Poly(ethylene glycol)–polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel plasticizer and thermal stabilizer for poly(vinyl chloride) nanocomposites," vol. 65, no. 10, pp. 1172-1178, 2016.
- [45] J. Marini, E. Pollet, L. Averous, and R. E. S. J. P. Bretas, "Elaboration and properties of novel biobased nanocomposites with halloysite nanotubes and thermoplastic polyurethane from dimerized fatty acids," vol. 55, no. 20, pp. 5226-5234, 2014.
- [46] Z. Terzopoulou, D. G. Papageorgiou, G. Z. Papageorgiou, and D. N. J. J. o. m. s. Bikiaris, "Effect of surface functionalization of halloysite nanotubes on synthesis and thermal properties of poly (ϵ -caprolactone)," vol. 53, no. 9, pp. 6519-6541, 2018.
- [47] M. R. Vengatesan, V. Mittal, J. Spherical, and f. f. composites, "Nanoparticle-and nanofiber-based polymer nanocomposites: an overview," vol. 1, no. 1, pp. 1-38, 2016.
- [48] M. J. M. Bhattacharya, "Polymer nanocomposites—a comparison between carbon nanotubes, graphene, and clay as nanofillers," Review vol. 9, no. 4, p. 262, 2016.
- [49] R. Verdejo, M. M. Bernal, L. J. Romasanta, F. J. Tapiador, and M. A. J. C. p. Lopez-Manchado, "Reactive nanocomposite foams," vol. 30, no. 2, pp. 45-62, 2011.
- [50] F. Telesio *et al.*, "Hybrid nanocomposites of 2D black phosphorus nanosheets encapsulated in PMMA polymer material: new platforms for advanced device fabrication," vol. 29, no. 29, p. 295601, 2018.
- [51] A. D. de Oliveira and C. A. G. J. N.-r. e. Beatrice, "Polymer nanocomposites with different types of nanofiller," pp. 103-104, 2018.
- [52] B. J. B. C. T. Chen, "Polymer–clay nanocomposites: an overview with emphasis on interaction mechanisms," vol. 103, no. 6, pp. 241-249, 2004.
- [53] M. A. Tasdelen, W. Van Camp, E. Goethals, P. Dubois, F. Du Prez, and Y. Yagci, "Polytetrahydrofuran/Clay Nanocomposites by In Situ Polymerization and “Click” Chemistry Processes," *Macromolecules*, vol. 41, no. 16, pp. 6035-6040, 2008/08/01/ 2008.

- [54] A. Oral, M. A. Tasdelen, A. L. Demirel, and Y. Yagci, "Poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites by photoinitiated free radical polymerization using intercalated monomer," *Polymer*, vol. 50, no. 16, pp. 3905-3910, 2009/07/31/ 2009.
- [55] M. A. Tasdelen, "Poly(epsilon-caprolactone)/clay nanocomposites via "click" chemistry," *European Polymer Journal*, vol. 47, no. 5, pp. 937-941, 2011/05/01/ 2011.
- [56] M. Arslan, M. A. Tasdelen, T. Uyar, and Y. Yagci, "Poly(epsilon caprolactone)/clay nanocomposites via host-guest chemistry," *European Polymer Journal*, vol. 71, pp. 259-267, 2015/10/01/ 2015.
- [57] A. C. Lima, L. M. Jou, O. E. Barcia, and I. C. P. Margarit-Mattos, "Montmorillonite as corrosion protective pigment," *Corrosion Science*, vol. 141, pp. 182-194, 2018/08/15/ 2018.
- [58] Y.-T. Tsai, J.-Y. Chiou, C.-Y. Liao, P.-Y. Chen, S.-H. Tung, and J.-J. Lin, "Organically modified clays as rheology modifiers and dispersing agents for epoxy packing of white LED," *Composites Science and Technology*, vol. 132, pp. 9-15, 2016/08/23/ 2016.
- [59] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, "Sorption of water in nylon 6-clay hybrid," (in en), *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 49, no. 7, pp. 1259-1264, 1993/08/15/ 1993.
- [60] M. Lipińska and M. Imiela, "Morphology, rheology and curing of (ethylene-propylene elastomer/hydrogenate acrylonitrile-butadiene rubber) blends reinforced by POSS and organoclay," *Polymer Testing*, vol. 75, pp. 26-37, 2019/05/01/ 2019.
- [61] V. Krasinskyi and S. Onysko, "Investigation of the Effect of Montmorillonite on the Thermal Properties of Polyvinylpyrrolidone."
- [62] D. Mondal *et al.*, "Effect of poly (vinyl pyrrolidone) on the morphology and physical properties of poly (vinyl alcohol)/sodium montmorillonite nanocomposite films," vol. 23, no. 6, pp. 579-587, 2013.
- [63] M. Zabska *et al.*, "Spontaneous exfoliation and self-assembly phenomena in polyvinylpyrrolidone/synthetic layered silicate nanocomposites," vol. 80, no. 10, pp. 1125-1128, 2011.

- [64] V. Krasinskyi, O. Suberlyak, L. Dulebová, and V. Antoniuk, "Nanocomposites on the basis of thermoplastics and montmorillonite modified by polyvinylpyrrolidone," in *Key Engineering Materials*, 2017, vol. 756, pp. 3-10: Trans Tech Publ.
- [65] S. Mallakpour, M. J. C. Khani, and P. Science, "Thermal and morphological studies of poly (vinyl alcohol)/poly (vinyl pyrrolidone)/organoclay nanocomposites containing L-leucine moiety," vol. 294, no. 3, pp. 583-590, 2016.
- [66] S. Choudhary, P. Dhatarwal, R. J. I. J. o. P. Sengwa, and A. Physics, "Study on crystalline phases and degree of crystallinity of the melt compounded PVA/MMT and PVA/PVP/MMT nanocomposites," vol. 59, no. 2, pp. 92-102, 2021.
- [67] M.-C. Corobea *et al.*, "Variable morphologies of poly (vinyl acetate)–montmorillonite nanocomposites obtained by emulsion polymerization in the presence of poly (vinyl pyrrolidone)," vol. 6, no. 1, 2006.
- [68] R. Sengwa and P. J. M. L. Dhatarwal, "PVA/MMT and (PVA/PVP)/MMT hybrid nanocomposites for broad-range radio frequency tunable nanodielectric applications," vol. 299, p. 130081, 2021.
- [69] S. Liu, X. Mo, C. Zhang, D. Sun, C. J. J. o. D. S. Mu, and Technology, "Swelling inhibition by polyglycols in montmorillonite dispersions," vol. 25, no. 1, pp. 63-66, 2004.
- [70] S. Işçi, N. Güngör, A. Alemdar, and Ö. J. J. o. c. m. Isik Ece, "Influence of clay surface modification on morphology and rheology of polyethylene glycol/montmorillonite nanocomposites," vol. 41, no. 12, pp. 1521-1533, 2007.
- [71] P. Sathiyarayanan, J. Karunakaran, T. Gomathi, and P. J. I. J. O. N. T. I. P. S. Sudha, "Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/polyethylene glycol/montmorillonite clay blends," vol. 5, no. 2, pp. 36-41, 2015.
- [72] E. Doganci, M. A. Tasdelen, and F. Yilmaz, "Synthesis of Miktoarm star-shaped polymers with POSS core via a combination of CuAAC click chemistry, ATRP, and ROP techniques," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 216, no. 17, pp. 1823-1830, 2015.

- [73] J. Xiong, Y. Liu, X. Yang, X. J. P. D. Wang, and Stability, "Thermal and mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier," vol. 86, no. 3, pp. 549-555, 2004.
- [74] S.-Y. Moon, J.-K. Kim, C. Nah, and Y.-S. J. E. P. J. Lee, "Polyurethane/montmorillonite nanocomposites prepared from crystalline polyols, using 1, 4-butanediol and organoclay hybrid as chain extenders," vol. 40, no. 8, pp. 1615-1621, 2004.
- [75] D. Sun, R. Li, X. Li, W. Wang, J. J. C. C. Hu, and H. T. Screening, "Fabrication of functional waterborne polyurethane/montmorillonite composites by click chemistry method," vol. 15, no. 7, pp. 522-528, 2012.
- [76] S. T. Lim, Y. H. Hyun, H. J. Choi, and M. S. J. C. o. m. Jhon, "Synthetic biodegradable aliphatic polyester/montmorillonite nanocomposites," vol. 14, no. 4, pp. 1839-1844, 2002.
- [77] O. Purut Koc, S. Bekin Acar, T. Uyar, and M. A. J. P. B. Tasdelen, "In situ preparation of thermoset/clay nanocomposites via thiol-epoxy click chemistry," vol. 75, no. 11, pp. 4901-4911, 2018.
- [78] D. Romanzini, A. A. Silva, B. G. Soares, A. J. Zattera, and S. C. J. J. o. C. M. Amico, "Effect of sonication and clay content on the properties of unsaturated polyester/montmorillonite nanocomposites," vol. 51, no. 2, pp. 187-197, 2017.
- [79] X. Kornmann, L. A. Berglund, J. Sterte, E. J. P. e. Giannelis, and science, "Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester," vol. 38, no. 8, pp. 1351-1358, 1998.
- [80] Y. Zhang, Q. Cai, Z. Jiang, and K. J. J. o. a. p. s. Gong, "Preparation and properties of unsaturated polyester–montmorillonite intercalated hybrid," vol. 92, no. 3, pp. 2038-2044, 2004.
- [81] G. Kickelbick, "Silsesquioxanes," in *Functional Molecular Silicon Compounds I: Regular Oxidation States*, D. Scheschkewitz, Ed. Cham: Springer International Publishing, 2014, pp. 1-28.
- [82] S.-W. Kuo and F.-C. J. P. i. p. s. Chang, "POSS related polymer nanocomposites," vol. 36, no. 12, pp. 1649-1696, 2011.

- [83] J. Kong, B. H. Tan, X. Lu, Z. Li, and C. J. S. C. H. C. He, "Hybrid POSS Nanocomposites: An Overview of Material Toughening and Fire Retardancy," pp. 201-237, 2020.
- [84] E. Doganci, A. Uner, B. Canimkurbey, R. Ozdogan, and M. A. Tasdelen, "Star-shaped hybrid polymers as insulators for organic field effect transistors," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 29, no. 12, pp. 3020-3026, 2018.
- [85] W. Zhang and A. H. Müller, "Synthesis of tadpole-shaped POSS-containing hybrid polymers via "click chemistry"," *Polymer*, vol. 51, no. 10, pp. 2133-2139, 2010.
- [86] I. Arslan and M. A. Tasdelen, "POSS-based hybrid thermosets via photoinduced copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition click chemistry," *Designed Monomers and Polymers*, vol. 19, no. 2, pp. 155-160, 2016/02/17 2016.
- [87] M. Niu, T. Li, R. Xu, X. Gu, D. Yu, and Y. J. J. o. a. p. s. Wu, "Synthesis of PS-g-POSS hybrid graft copolymer by click coupling via" graft onto" strategy," vol. 129, no. 4, pp. 1833-1844, 2013.
- [88] M.-A. Neouze and U. J. M. f. C.-C. M. Schubert, "Surface modification and functionalization of metal and metal oxide nanoparticles by organic ligands," vol. 139, no. 3, pp. 183-195, 2008.
- [89] M. Mazur *et al.*, "Iron oxide magnetic nanoparticles with versatile surface functions based on dopamine anchors," vol. 5, no. 7, pp. 2692-2702, 2013.
- [90] B. Zhao, W. J. Brittain, W. Zhou, and S. Z. J. J. o. t. A. C. S. Cheng, "Nanopattern formation from tethered PS-b-PMMA brushes upon treatment with selective solvents," vol. 122, no. 10, pp. 2407-2408, 2000.
- [91] E. Hübner, J. r. Allgaier, M. Meyer, J. r. Stellbrink, W. Pyckhout-Hintzen, and D. J. M. Richter, "Synthesis of polymer/silica hybrid nanoparticles using anionic polymerization techniques," vol. 43, no. 2, pp. 856-867, 2010.
- [92] M. Joubert, C. Delaite, E. Bourgeat-Lami, and P. J. J. o. P. S. P. A. P. C. Dumas, "Ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide from silica nanoparticles surface," vol. 42, no. 8, pp. 1976-1984, 2004.
- [93] C. Li and B. C. J. M. Benicewicz, "Synthesis of well-defined polymer brushes grafted onto silica nanoparticles via surface reversible addition–

- fragmentation chain transfer polymerization," vol. 38, no. 14, pp. 5929-5936, 2005.
- [94] P. Datta and J. J. J. o. P. S. P. A. P. C. Genzer, "'Grafting through" polymerization involving surface-bound monomers," vol. 54, no. 2, pp. 263-274, 2016.
- [95] R. Ozdogan, O. Daglar, H. Durmaz, and M. A. Tasdelen, "Aliphatic polyester/polyhedral oligomeric silsesquioxanes hybrid networks via copper-free 1, 3-dipolar cycloaddition click reaction," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 57, no. 22, pp. 2222-2227, 2019.
- [96] K. Yang, X. Huang, M. Zhu, L. Xie, T. Tanaka, and P. Jiang, "Combining RAFT polymerization and thiol-ene click reaction for core-shell structured polymer@ BaTiO₃ nanodielectrics with high dielectric constant, low dielectric loss, and high energy storage capability," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 6, no. 3, pp. 1812-1822, 2014.
- [97] J. Chen, N. Lin, J. Huang, and A. Dufresne, "Highly alkynyl-functionalization of cellulose nanocrystals and advanced nanocomposites thereof via click chemistry," *Polymer Chemistry*, 10.1039/C5PY00367A vol. 6, no. 24, pp. 4385-4395, 2015.
- [98] P. K. Behera, P. Mondal, and N. K. Singha, "Self-Healable and Ultrahydrophobic Polyurethane-POSS Hybrids by Diels-Alder "Click" Reaction: A New Class of Coating Material," *Macromolecules*, vol. 51, no. 13, pp. 4770-4781, 2018/07/10 2018.
- [99] S. Anandhan, S. J. N. Bandyopadhyay, and p. w. a. methods, "Polymer nanocomposites: from synthesis to applications," vol. 1, pp. 1-28, 2011.
- [100] M. A. Tasdelen, B. Kiskan, and Y. J. P. i. P. S. Yagci, "Externally stimulated click reactions for macromolecular syntheses," vol. 52, pp. 19-78, 2016.
- [101] M. Atilla Tasdelen, "Diels-Alder "click" reactions: recent applications in polymer and material science," (in en), *Polymer Chemistry*, vol. 2, no. 10, pp. 2133-2145, 2011 2011.
- [102] M. A. Tasdelen and Y. Yagci, "Light-Induced Click Reactions," vol. 52, no. 23, pp. 5930-5938, 2013.

- [103] S. Neumann, M. Biewend, S. Rana, and W. H. Binder, "The CuAAC: Principles, Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, and Novel Developments and Applications," vol. 41, no. 1, p. 1900359, 2020.
- [104] D. Döhler, P. Michael, and W. H. Binder, "CuAAC-based click chemistry in self-healing polymers," *Accounts of Chemical Research*, vol. 50, no. 10, pp. 2610-2620, 2017.
- [105] H. B. Tinmaz, I. Arslan, and M. A. J. J. o. P. S. P. A. P. C. Tasdelen, "Star polymers by photoinduced copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition click chemistry," vol. 53, no. 14, pp. 1687-1695, 2015.
- [106] E. Doganci, M. A. Tasdelen, and F. Yilmaz, "Synthesis of Miktoarm Star-Shaped Polymers with POSS Core via a Combination of CuAAC Click Chemistry, ATRP, and ROP Techniques," vol. 216, no. 17, pp. 1823-1830, 2015.
- [107] F. Kloss, U. Köhn, B. O. Jahn, M. D. Hager, H. Görls, and U. S. Schubert, "Metal-Free 1,5-Regioselective Azide–Alkyne [3+2]-Cycloaddition," vol. 6, no. 10, pp. 2816-2824, 2011.
- [108] N. J. Agard, J. A. Prescher, and C. R. Bertozzi, "A Strain-Promoted [3 + 2] Azide–Alkyne Cycloaddition for Covalent Modification of Biomolecules in Living Systems," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 46, pp. 15046-15047, 2004/11/01 2004.
- [109] Z. Li, T. S. Seo, and J. Ju, "1,3-Dipolar cycloaddition of azides with electron-deficient alkynes under mild condition in water," *Tetrahedron Letters*, vol. 45, no. 15, pp. 3143-3146, 2004/04/05/ 2004.
- [110] O. Daglar, E. Çakmakçi, U. S. Gunay, G. Hizal, U. Tunca, and H. Durmaz, "All in one: The preparation of polyester/silica hybrid nanocomposites via three different metal-free click reactions," *European Polymer Journal*, vol. 154, p. 110532, 2021/07/05/ 2021.
- [111] P. S. Omurtag, B. Alkan, H. Durmaz, G. Hizal, and U. Tunca, "Indirect functionalization of multiwalled carbon nano tubes through non-covalent interaction of functional polyesters," *Polymer*, vol. 141, pp. 213-220, 2018/04/11/ 2018.
- [112] C.-S. Wu, T.-H. Kao, H.-Y. Li, and Y.-L. Liu, "Preparation of polybenzoxazine-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles through in situ Diels–

- Alder polymerization for high performance magnetic polybenzoxazine/Fe₃O₄ nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 72, no. 13, pp. 1562-1567, 2012/08/22/ 2012.
- [113] N. Leena and B.-K. Christopher, "Functionalization of Fullerenes with Cyclopentadienyl and Anthracenyl Capped Polymeric Building Blocks via Diels–Alder Chemistry," *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 31, no. 14, pp. 1298-1305, 2010/07/15/ 2010.
- [114] M. Cetin *et al.*, "1,3-Dipolar and Diels–Alder cycloaddition reactions on polyester backbones possessing internal electron-deficient alkyne moieties," *Polymer Chemistry*, 10.1039/C6PY01827K vol. 7, no. 46, pp. 7094-7100, 2016.
- [115] B. J. Neubert and B. B. Snider, "Synthesis of (±)-Phloeodictine A1," *Organic Letters*, vol. 5, no. 5, pp. 765-768, 2003/03/01 2003.
- [116] R. C. Clevenger and K. D. Turnbull, "Synthesis on N-Alkylated Maleimides," *Synthetic Communications*, vol. 30, no. 8, pp. 1379-1388, 2000/04/01 2000.
- [117] M. W. Lee and W. C. Herndon, "Stereochemistry of the furan-maleic anhydride cycloaddition," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 43, no. 3, pp. 518-518, 1978/02/01 1978.
- [118] A. Gandini, A. J. Silvestre, and D. J. P. C. Coelho, "Reversible click chemistry at the service of macromolecular materials," vol. 2, no. 8, pp. 1713-1719, 2011.
- [119] A. Gandini, "The furan/maleimide Diels–Alder reaction: A versatile click–unclick tool in macromolecular synthesis," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 1, pp. 1-29, 2013/01/01/ 2013.
- [120] M. V. Martinez, M. Molina, and C. A. Barbero, "Poly(N-isopropylacrylamide) Cross-Linked Gels as Intrinsic Amphiphilic Materials: Swelling Properties Used to Build Novel Interphases," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 122, no. 38, pp. 9038-9048, 2018/09/27 2018.
- [121] D. Gnanasekaran, A. Shanavas, W. W. Focke, and R. J. R. A. Sadiku, "Polyhedral oligomeric silsesquioxane/polyamide bio-nanocomposite membranes: structure-gas transport properties," vol. 5, no. 15, pp. 11272-11283, 2015.

- [122] L. N. Luduena, V. A. Alvarez, and A. Vazquez, "Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 460, pp. 121-129, 2007.
- [123] M. Kennedy, G. Turturro, G. Brown, and L. St-Pierre, "Silica retards radial growth of spherulites in isotactic polystyrene," *Nature*, vol. 287, no. 5780, pp. 316-317, 1980.
- [124] M. Kennedy, G. Brown, and L. St-Pierre, "Crystallization of isotactic (D, L) poly (propylene oxide) in the presence of fine-particle silica. I: Radial growth rates of spherulites," *Polymer engineering and science*, vol. 30, no. 13, pp. 769-775, 1990.
- [125] M. Kennedy, G. Brown, and L. St-Pierre, "The effect of silica on the crystallization of isotactic poly (propylene oxide)," *Polymer Composites*, vol. 5, no. 4, pp. 307-311, 1984.
- [126] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, and L. Nicolais, "Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay," *Journal of polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 41, no. 7, pp. 670-678, 2003.
- [127] X. Liu and Q. Wu, "PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation," *Polymer*, vol. 42, no. 25, pp. 10013-10019, 2001.
- [128] B. Lepoittevin *et al.*, "Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties," *Polymer*, vol. 43, no. 14, pp. 4017-4023, 2002/06/01/ 2002.
- [129] C. Altinkok, T. Uyar, M. A. Tasdelen, and Y. Yagci, "In situ synthesis of polymer/clay nanocomposites by type II photoinitiated free radical polymerization," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 49, no. 16, pp. 3658-3663, 2011/08/15 2011.
- [130] M. G. Mohamed, K.-C. Hsu, J.-L. Hong, and S.-W. J. P. C. Kuo, "Unexpected fluorescence from maleimide-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes: nanoparticle and sequence distribution analyses of polystyrene-based alternating copolymers," vol. 7, no. 1, pp. 135-145, 2016.
- [131] P. Mison and B. Sillion, "Thermosetting oligomers containing maleimides and nadimides end-groups," in *Progress in Polyimide Chemistry I*: Springer, 1999, pp. 137-179.

- [132] Y. Jiang, A. J. Woortman, G. O. A. van Ekenstein, and K. J. P. C. Loos, "A biocatalytic approach towards sustainable furanic–aliphatic polyesters," vol. 6, no. 29, pp. 5198-5211, 2015.
- [133] A. Mehrdad, N. J. S. Noorani, and P. Technology, "Permeability behavior of polyvinyl chloride-ionic liquid ionomer for CO₂/CH₄ separation," vol. 226, pp. 138-145, 2019.
- [134] M. Edraki, M. Sheydaei, E. Alinia-Ahandani, and E. J. J. o. S. C. Nezhadghaffar-Borhani, "Polyvinyl chloride: chemical modification and investigation of structural and thermal properties," vol. 42, no. 4, pp. 397-409, 2021.
- [135] G. Martínez, E. de Santos, J. L. J. M. C. Millán, and Physics, "Synthesis of PVC-graft-PMMA Through Stereoselective Nucleophilic Substitution on PVC," vol. 202, no. 11, pp. 2377-2386, 2001.
- [136] H. J. Salavagione, G. Martínez, and C. J. M. Ballesteros, "Functionalization of multi-walled carbon nanotubes by stereoselective nucleophilic substitution on PVC," vol. 43, no. 23, pp. 9754-9760, 2010.
- [137] S. Yang, W. Wu, Y. Jiao, H. Fan, and Z. Cai, "Poly (ethylene glycol)–polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel plasticizer and thermal stabilizer for poly (vinyl chloride) nanocomposites," *Polymer International*, vol. 65, no. 10, pp. 1172-1178, 2016.
- [138] K. Chrissafis and D. Bikiaris, "Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers," *Thermochimica Acta*, vol. 523, no. 1, pp. 1-24, 2011/08/20/ 2011.
- [139] N. Amir, A. Levina, and M. S. Silverstein, "Nanocomposites through copolymerization of a polyhedral oligomeric silsesquioxane and methyl methacrylate," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* vol. 45, no. 18, pp. 4264-4275, 2007.
- [140] Y.-K. Wang, F.-C. Tsai, C.-C. Ma, M.-L. Wang, and S.-W. J. P. Kuo, "Using Methacryl-polyhedral oligomeric silsesquioxane as the thermal stabilizer and plasticizer in poly (vinyl chloride) nanocomposites," vol. 11, no. 10, p. 1711, 2019.

- [141] N. Bicak, D. C. Sherrington, and H. Bulbul, "Vinylamine polymer via chemical modification of PVC," *European Polymer Journal*, vol. 37, no. 4, pp. 801-805, 2001/04/01/ 2001.
- [142] S. Yang, W. Wu, Y. Jiao, H. Fan, and Z. J. P. I. Cai, "Poly (ethylene glycol)–polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel plasticizer and thermal stabilizer for poly (vinyl chloride) nanocomposites," vol. 65, no. 10, pp. 1172-1178, 2016.
- [143] E. Ayandele, B. Sarkar, and P. Alexandridis, "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites," *Nanomaterials*, vol. 2, no. 4, pp. 445-475, 2012.
- [144] J.-c. Huang, C.-b. He, Y. Xiao, K. Y. Mya, J. Dai, and Y. P. Siow, "Polyimide/POSS nanocomposites: interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties," *Polymer*, vol. 44, no. 16, pp. 4491-4499, 2003/07/01/ 2003.
- [145] M. Grala, Z. Bartczak, and M. Pracella, "Morphology and mechanical properties of polypropylene-POSS hybrid nanocomposites obtained by reactive blending," *Polymer composites*, vol. 34, no. 6, pp. 929-941, 2013.
- [146] R. Ozdogan, O. Daglar, H. Durmaz, and M. A. J. J. o. P. S. P. A. P. C. Tasdelen, "Aliphatic Polyester/polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Hybrid Networks via Copper-free 1, 3-dipolar Cycloaddition Click Reaction," vol. 57, no. 22, pp. 2222-2227, 2019.



ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Bursa’da tamamladı. 2009 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümünden 2014 yılında mezun oldu. 2016 yılında Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği ana bilim dalı yüksek lisans programından mezun oldu. 2016 yılında Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği ana bilim dalında doktora programına başladı. 2018 yılında Bursa Teknik Üniversitesi Polimer Malzeme Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak başladığı göreve halen devam etmektedir.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

- [1] R. Ozdogan, O. Daglar, H. Durmaz, and M. A. Tasdelen, "Aliphatic polyester/polyhedral oligomeric silsesquioxanes hybrid networks via copper-free 1, 3-dipolar cycloaddition click reaction," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 57, no. 22, pp. 2222-2227, 2019.
- [2] R. Ozdogan Tasci, M. Arslan, and M. A. Tasdelen, "Poly(ϵ -caprolactone)/montmorillonite nanocomposites via Diels–Alder click reaction," *Polymer composites*, vol. 43, no. 2, pp. 1168-1176, 2022.

DİĞER YAYIN VE ESERLER

- [1] Doganci, E, Uner, A, Canimkurbey, B, Ozdogan, R, Tasdelen, MA. “Star-shaped hybrid polymers as insulators for organic field effect transistors.” *Polym Adv Technol*. vol. 29, pp. 3020– 3026,2018
- [2] El-Khalidi, R. M., Pasaoglu, M.E., Guclu, S., Menciloglu, Y., Ozdogan, R., Celebi, M., Kaya, M.A., Koyuncu, İ., “Fabrication of high-performance nanofiber-based FO membranes.”, *Desalination and Water Treatment*, vol:147, pp.56-72, 2019.
- [3] S. Bekin Acar, R. Ozdogan, and M. A. Tasdelen, "Chapter 11-POSS-based hybrid nanocomposites," *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymer Nanocomposites*, S. Thomas and L. Somasekharan, Eds.: Elsevier, 2021, pp. 205-216.
- [4] El-Khalidi, R. M., Pasaoglu, M.E., Guclu, S., Menciloglu, Y., Ozdogan, R., Celebi, M., Kaya, M.A., Koyuncu, İ., “Application of high performance FO nanofibers based membrane for model and real seawater desalination”, vol:205, pp. 53-62, 2020.
- [5] M. Celebi, R. Ozdogan, M. A. Kaya, H. Okay, "Optimization and Removal Efficiency of Basic Textile Dyestuffs with Using Perfluorosulfonic Acid-Based Polymer," *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2022.