

## HNT-Tiyol İçeren Termoset Nanokompozitlerin Serbest Radikal Fotopolimerizasyon Yöntemi ile Hazırlanması

Seda BEKİN AÇAR<sup>1\*</sup> ve Mehmet Atilla TAŞDELEN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi, Türkiye

\*(seda.acar@yalova.edu.tr)

**Özet** – Bu çalışmada, öncelikle doğal olarak bulunan haloysit kili (HNT) (3-merkaptopropil) trimetoksisilan ile modifiye edilmiş ve daha sonra farklı konsantrasyonlardaki (%0, 1, 2 ve 4) tiyol-fonksiyonlu HNT bisfenol A-diakrilat (Bis-GDA) ve trimetilolpropan trimetakrilat (TMPTMA) monomerleri varlığında nanodolgu olarak kullanılmıştır. Bu karışımın serbest radikal fotopolimerizasyonu ile HNT-Tiyol/termoset nanokompozitleri elde edilmiştir. HNT'nin termoset matrisindeki varlığı ve kovalent bağlanması FT-IR analizi ile nanodolgunun, saf termosetin ve nihai nanokompozitin karakteristik pikleri izlenerek doğrulanmıştır. Ayrıca, elde edilen nanokompozitlerin mekanik özellikleri de incelenmiştir. Buna göre, termoset matrisinde %1 oranında HNT-Tiyol bulunması durumunda mekanik özelliklerin geliştiği; saf termoset polimerin kopma dayanımı 6,14 iken, %1 HNT-Tiyol içeren termoset nanokompozitin kopma dayanımının 15,15'e yükseldiği belirlenmiştir. Matriste daha fazla nanodolgu bulunması durumunda ise olası aglomerasyonlar nedeniyle mekanik özelliklerde düşüş eğilimi gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler** – Haloysit, Fotopolimerizasyon, Nanokompozit, Termoset, Zincir Transfer

### I. GİRİŞ

HNT (1:1 katmanlı  $Al_2Si_2O_5(OH)_4.nH_2O$ ), geniş en boy oranı, doğal kullanılabilirliği, iyi biyoyumluluğu ve yüksek mekanik mukavemet özelliklerini içeren tek boyutlu yeni nesil doğal bir nanodolgudur [1]. Ayrıca HNT/polimer nanokompozitleri düşük maliyetle ve yüksek mekanik, termal ve biyolojik özelliklere sahip olarak hazırlanabilmektedir [2]. HNT aynı zamanda aktif maddelerin kontrollü salım uygulamalarında kullanım potansiyeline sahiptir. Bu benzersiz özellikleri sayesinde yüksek performanslı ve çok işlevli nanokompozitlerde kullanılan pahalı karbon nanotüplerin yerine HNT'den yararlanılabilir [3]. HNT'nin polimer kompozit uygulamalarında kullanılması birçok avantaj sağlar. Ancak tasarlanan kompozitlerin özelliklerinin iyileştirilmesi için nanotüp dağılımlarının ve yük transferinin optimize

edilmesi gerekmektedir. Nanotüp ile polimer matris arasındaki arayüz de önemlidir. Bu nedenle HNT'lerin modifikasyonu, HNT/polimer nanokompozitlerinin özelliklerinin iyileştirilmesi açısından oldukça önemlidir. Modifiye nanotüp bazlı polimer nanokompozitler gelişmiş mekanik ve termal özellikler sergiler. Modifikasyon süreci parçalanmayı ve gerilim-gerinim transferlerini iyileştirir. Kovalent ve kovalent olmayan modifikasyon olmak üzere iki önemli modifikasyon yaklaşımı vardır. Modifikasyon yöntemi, polimer matrisin türüne ve yöntemin maliyetine göre seçilmelidir. HNT'lerin en yaygın modifikasyon yöntemi, HNT yüzeyinde hidrolize silanların ve hidroksil gruplarının yoğunlaştırılmasıyla silanların HNT'lere aşılmasıdır [4].

UV kürleme, ışımaya ile iyonik veya serbest radikal başlatıcı oluşturarak oligomerlerin veya yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerin elde edildiği ultra hızlı üretim sağlayan, uygulaması kolay, zaman kontrollü ve çevre dostu bir işlemdir. Bu yöntem, çözücü kullanmadan ve eriyik oluşturmadan, ışınlama yoluyla polimer üreterek geleneksel işlemlerin bu dezavantajlarının üstesinden gelebilir. Ayrıca bu proses kil, metal, POSS, nanotüpler ve silikalar gibi çeşitli nanodolgu içeren polimer nanokompozitlerinin hazırlanmasında da kullanılabilir [5, 6].

Bu çalışmada, tiyol grupları ile modifiye edilmiş HNT nanodolgusu içeren termoset nanokompozitler, serbest radikal fotopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu proses, çözücü içermeyen ortam ve oda sıcaklığında çok işlevli metakrilatlar kullanılarak termoset nanokompozitlerin in-situ olarak hazırlanmasına olanak sağlamıştır. Tiyol grupları ile modifiye edilerek hazırlanan HNT-Tiyol nanodolgusu formülasyonların ağırlıkça %1, %2 ve %4'ü olacak şekilde formülasyonlara dahil edilmiştir. HNT'nin termoset matris içindeki yapısal karakterizasyonu Fourier dönüştürülmüş kızılötesi (FT-IR) ile incelenmiştir. HNT-Tiyol konsantrasyonunun elde edilen nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi ise çekme testi ile belirlenmiştir.

## II. MATERYAL VE YÖNTEM

HNT (Sigma-Aldrich) nanodolgu olarak, tiyol modifikasyonu için kullanılan (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (Alfa Aesar) silan bağlama ajanı olarak, bisfenol A-diakrilat (Bis-GDA, >%98, Aldrich) ile trimetilolpropan triakrilat (TMPTMA, Teknik Derece, TCI) multifonksiyonel metakrilat monomerleri olarak, 2,2-dimetoksi-2-fenilasetofenon (DMPA, Sigma-Aldrich) fotobaşlatıcı olarak kullanılmıştır. Toluen (ACS reagent, Merck) ve metanol (100%, VWR) çözücüleri, alındığı halleriyle ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

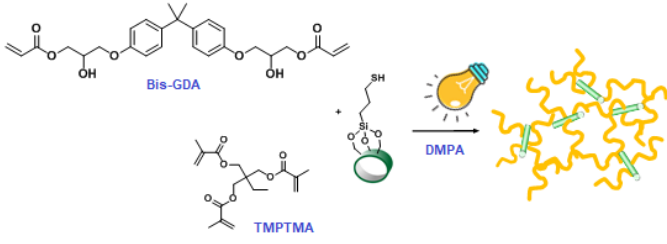
### A. Tiyol Fonksiyonlu Halloysit Sentezi (HNT-Tiyol)

Saf HNT (2 g, daha önce 100°C'de bir gün kurutulmuş), ultrasonik banyoda 30 dakika

boyunca 50 ml toluen içerisinde dağıtılmıştır. Daha sonra çözelti, manyetik karıştırıcıyla donatılmış bir reaktöre yerleştirilmiş ve 15 dakika süreyle azot gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Bu karışıma modifiye edici silan bağlama ajanı (3-merkaptopropil) trimetoksisilan (4,12 g, 0,021 mol) ilave edilmiş ve tekrar azot gazından geçirilerek geri akış (reflux) ortamında 110 °C'de 18 saat boyunca reaksiyona tabi tutulmuştur. Nihai karışım daha sonra oda sıcaklığında soğutulmuş, süzölmüş ve reaksiyona girmeden kalan (3-merkaptopropil) trimetoksisilanı uzaklaştırmak için birkaç kez toluen ile yıkanmıştır. Santrifüj yoluyla HNT-Tiyol katı fazı elde edilmiş ve vakum altında 60 °C'de 48 saat kurutulmuş ve %93 verimle son ürüne ulaşılmıştır.

### B. HNT-Tiyol İçeren Termoset Nanokompozitlerin Hazırlanması

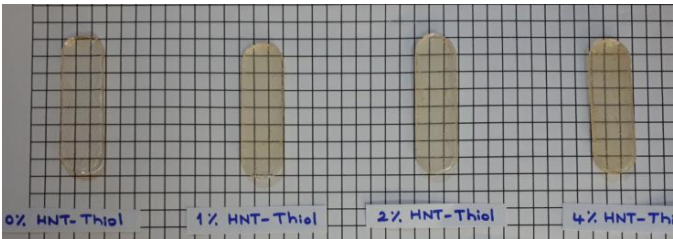
HNT/termoset nanokompozitleri HNT-Tiyol nanodolgusu ile Bis-GDA ve TMPTMA monomer çifti varlığında DMPA fotobaşlatıcısı kullanılarak serbest radikal fotopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Buna göre öncelikle,  $2,93 \times 10^{-3}$  mol Bis-GDA ve  $1,57 \times 10^{-3}$  mol TMPTMA hesaplanan miktarlarda deney tüpüne alınmış ve ultrasonik banyoda karıştırılarak homojen çözelti elde edilmiştir. Daha sonra bu çözeltiye %1, 2 veya 4 oranlarında olacak şekilde HNT-Tiyol ilave edilmiştir. Ultrasonik banyo ve vortex yardımıyla oda sıcaklığında HNT-Tiyol nanodolgunun çözelti içinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Son olarak %1 oranında fotobaşlatıcı (DMPA) eklenmiş ve hazırlanan karışım teflon kalıba dökülmüştür. Ardından teflon kalıba alınan bu karışım 300-400 nm dalga boyunda ışık yayan 16 lamba (Philips 8W/06) ile donatılmış bir fotoreaktöre yerleştirilmiş ve gerekli süre bekletilerek termoset nanokompozit sentezi tamamlanmıştır. Kürleşme tamamlandıktan hazırlanan termoset nanokompozit kalıptan çıkartılarak metanolla yıkanmış ve nihai ürün vakum etüvünde 40°C'de 12 saat kurutulmuştur.



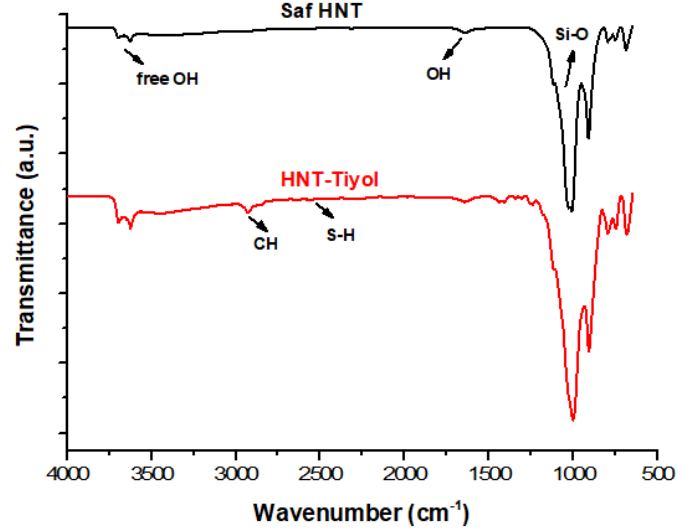
Şekil 1. HNT-Tiyol içeren termoset nanokompozit filmlerinin serbest radikal fotopolimerizasyon yöntemi ile hazırlanması

### III. BULGULAR

Bu çalışmada, HNT'lerin iç veya dış yüzeyinde yer alan hidroksil grupları, sililasyon ajanı olarak (3-merkaptopropil) trimetoksisilan ile modifiye edilerek tiyol fonksiyonlu haloysit nanotüpleri (HNT-Tiyol) oluşturulmuştur. HNT-tiyol bazlı termoset nanokompozitler, Bis-GDA ve TMPTMA monomer çiftinin serbest radikal fotopolimerizasyonu ile hazırlanmıştır. HNT'nin başarılı tiyol modifikasyonu FT-IR spektroskopisi ile doğrulanmıştır (Şekil 3). Tiyol grupları ile modifiye edilen HNT nanodolgununun FT-IR spektrumunda S-H piki  $2550\text{ cm}^{-1}$  ve C-H piki  $2920\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde tespit edilmiştir [7]. Aril karboksilik asitler için  $1730$  ila  $1630\text{ cm}^{-1}$  arasındaki karbonil (C=O) gerilme titreşimlerinden kaynaklanan adsorpsiyon bandı, karakteristik bir banttır.  $1630$ - $1565\text{ cm}^{-1}$  arasında görülen bant aromatik C=C gerilmesine atfedilmiştir. Diğer karakteristik pikler olan Al-OH (esneme,  $3683\text{ cm}^{-1}$ ), Si-OH (bükülme,  $3625\text{ cm}^{-1}$ ), Si-O (bükülme,  $1034\text{ cm}^{-1}$ ) ve Al-OH (bükülme,  $940\text{ cm}^{-1}$ ) pikleri de Şekil 3'de gözlenmiştir. Daha sonra, farklı konsantrasyonlarda HNT-Tiyol nanodolgu (ağırlıkça %0, 1, 2 ve 4) içeren termoset nanokompozitler Şekil 1'e göre elde edilmiştir.

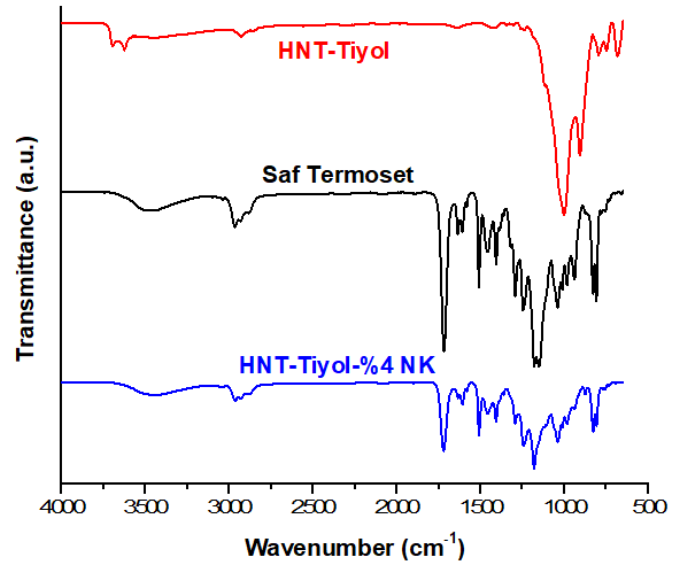


Şekil 2. Bis-GDA ve TMPTMA monomerlerinden hazırlanan HNT-Tiyol termoset nanokompozit filmleri



Şekil 3. Saf HNT ve HNT-Tiyol nanodolgularının FT-IR spektrumları

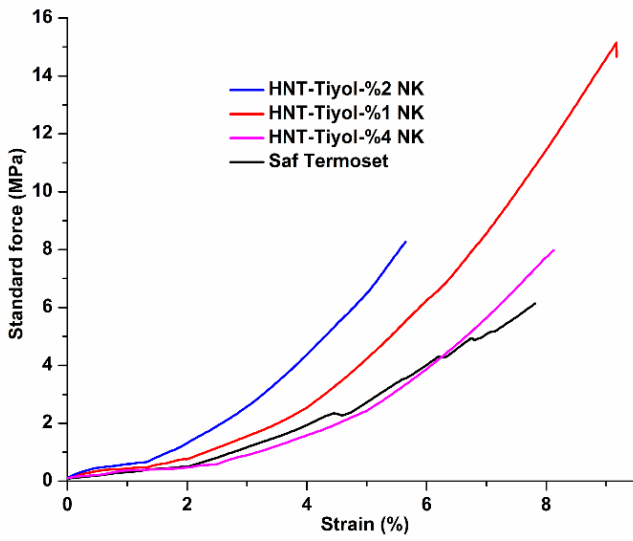
Şekil 3'teki HNT-Tiyol, saf termoset polimer ve haloysit dolgulu termoset nanokompozitlerin FT-IR spektrumlarında  $3600\text{ cm}^{-1}$ 'lerde Al-OH gerilme piki,  $1100\text{ cm}^{-1}$ 'lerde O-Si-O pikleri ve  $940\text{ cm}^{-1}$ 'lerde Al-OH eğilme pikleri haloysitin karakteristik pikleridir. Bu karakteristik piklerin saf termoset polimerde görülmezken nanokompozitin FT-IR spektrumunda görülmesi termoset nanokompozitin yapısındaki haloysit varlığını kanıtlamaktadır. Ayrıca termoset polimere ait FT-IR spektrumunda  $2900\text{ cm}^{-1}$ 'lerde C-H bağları ile  $1730$ 'larda C=O bağlarının gözlenmesi termoset nanokompozit sentezinin başarıyla gerçekleştiğinin ispatıdır.



Şekil 4. HNT-Tiyol, saf termoset ve termoset/HNT-Tiyol nanokompozitlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması

Saf termoset polimer ile HNT-Tiyol içeren termoset nanokompozitlerin çekme testi sonuçları

incelendiğinde; tüm nanokompozitlerin kopma dayanımı ve elastik modülleri saf termosete göre daha yüksek değerlerde iken kopmadaki uzama yüzdeleri %2 HNT-Tiyol içeren nanokompozit numunesinde küçük bir azalma göstermiştir. HNT-Tiyol-%1 termoset nanokompoziti kopma dayanımı, kopmadaki uzama yüzdesi ve elastik modül değerleri en yüksek olan nanokompozit numunesidir. Nanodolgu miktarı arttıkça çekme dayanımı %2'ye kadar artma eğilimi gösterirken %4 HNT-Tiyol içeren örnekte düşüş göstermiştir. Bu azalmanın sebebi homojen olmayan nanodolgu dağılımına atfedilmiştir.



Şekil 5. Bis-GDA ve TMPTMA monomerlerinden hazırlanan saf termoset ile HNT-Tiyol içeren termoset nanokompozit filmlerinin çekme testi sonuçları

Tablo 1. HNT/Tiyol termoset nanokompozitlerin mekanik özellikleri

Numune	Elastiklik Modülü (E <sub>t</sub> , MPa)	Kopma Dayanımı (σ <sub>M</sub> , MPa)	Uzama Yüzdesi (ε <sub>M</sub> , %)
Saf Termoset	18,59	6,14	7,81
HNT-Tiyol-%1 NK	54,97	15,15	9,17
HNT-Tiyol-%2 NK	81,48	8,26	5,65
HNT-Tiyol-%4 NK	21,36	7,98	8,12

#### IV. TARTIŞMA

HNT-Tiyol bazlı termoset nanokompozitler morfolojik özellikler bakımından da değerlendirilmelidir. Ayrıca termoset nanokompozitlerin hazırlanması için farklı

fonksiyonel gruplar ve modifikasyon yöntemleri belirlenebilir. Genel olarak, hazırlanan termoset nanokompozitlerde modifiye edilmiş HNT kullanılmasıyla mekanik özelliklerin geliştiği sonucuna varılmıştır.

#### V. SONUÇLAR

HNT-Tiyol/termoset nanokompozitleri, Bis-GDA ve TMPTMA monomerlerinin serbest radikal fotopolimerizasyon yöntemiyle başarıyla hazırlanmıştır. HNT-Tiyol'un termoset ağ yapıya kovalent olarak bağlanması FT-IR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Hazırlanan nanokompozitler, saf termoset polimere kıyasla daha yüksek mekanik özellikler sergilemiştir. Saf termoset polimerde çekme mukavemeti 6,14 MPa iken, %1 HNT-Tiyol içeren termoset nanokompozitte çekme mukavemeti 15,15 MPa'ya kadar çıkmıştır. Termoset matrisine %1'den fazla HNT-Tiyol eklenmesiyle, olası aglomerasyonlar nedeniyle mekanik özellikler azalsa da kopma dayanımının yine de nanodolgu içermeyen referans numunesinden daha yüksek olduğu görülmüştür.

#### TEŞEKKÜR

Bu proje Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 216Z150 proje numarasıyla desteklenmiştir.

#### KAYNAKLAR

- [1] Bekin Acar, S., et al., *Thermoset nanocomposites reinforced by vinyl-functionalized halloysite*. Polymer Composites, 2023. **44**(1): p. 148-155.
- [2] Turp, O., et al., *Halloysite Containing Thermoset Nanocomposites via Free Radical Photocrosslinking Polymerization*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2020. **221**(21): p. 2000197.
- [3] Ismail, H., S. Salleh, and Z. Ahmad, *Properties of halloysite nanotubes-filled natural rubber prepared using different mixing methods*. Materials & Design, 2013. **50**: p. 790-797.
- [4] Joussein, E., et al., *Halloysite clay minerals—a review*. Clay minerals, 2005. **40**(4): p. 383-426.
- [5] Acar, S.B., et al., *In-situ preparation of halloysite nanotube-epoxy thermoset nanocomposites via light-induced cationic polymerization*. European Polymer Journal, 2021. **158**: p. 110682.
- [6] Yagci, Y., *New photoinitiating systems designed for polymer/inorganic hybrid nanocoatings*. Journal of Coatings Technology and Research, 2012. **9**: p. 125-134.
- [7] Peixoto, A.F., et al., *Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2016. **219**: p. 145-154.