

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ESNEK ve KOLAY ŞEKİLLENDİRİLEBİLEN KOMPOZİT
MALZEME ÜRETİMİ**

Ömer KESMEZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

2015

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ESNEK ve KOLAY ŞEKİLLENDİRİLEBİLEN KOMPOZİT
MALZEME ÜRETİMİ**

Ömer KESMEZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Doktora Tez Çalışması 01361.STZ.2012-1 nolu SAN-TEZ projesi ile T.C. Bilim Sanayi
ve Teknoloji Bakanlığı ve Eczacıbaşı Yapı Gereçleri Sanayi ve Tic. A.Ş.
Tarafından Desteklenmiştir.**

2015

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ESNEK ve KOLAY ŞEKİLLENDİRİLEBİLEN KOMPOZİT
MALZEME ÜRETİMİ**

Ömer KESMEZ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez .../.../2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK

Doç. Dr. Fatih Mehmet EMEN

Yrd. Doç. Dr. Nadir KİRAZ

Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU

2015

ÖZET

ESNEK ve KOLAY ŞEKİLLENDİRİLEBİLEN KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ

Ömer KESMEZ

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ
Kasım 2015, 140 Sayfa

Bu çalışmada, radikal katılma polimerizasyonu ile ısısal olarak istenilen boyutlardaki kalıplarda hem yüksek seramik partikülü içeren hemde ısı ile şekillendirilebilen kompozit polimerler sentezlendi. Ayrıca anti-bakteriyel, UV bozunmalarına karşı dirençli, alev geciktirici, kolay temizlenebilir özelliklerinin yanında renkli, fosforesans özellik gösteren ve ısı ile renk değiştirebilen özelliklerin sağlanabildiği kompozit polimerler hazırlandı.

Dolgu maddesi olarak yüzey modifikasyonu yapılan 10 µm, 3 µm ve 2 µm SiO₂ ve 1,4 µm, 0,7 µm ve 0,5 µm SiC seramik partikülleri kullanılırken, polimer matriks olarak MMA, HEMA, HPMA monometakrilatlarının EGDMA, DEGDMA, TEGDMA, TeGDMA ve DUDMA çapraz bağlayıcıları ile sentezlenen polimerleri kullanıldı.

Yüzey modifikasyonu yapılan seramik partiküllerinin yapısı FT-IR ve elementel analizler ile incelendi. Sentezlenen organik ve kompozit polimerlerin mikro sertlikleri Vickers sertlik yöntemi ile belirlendi, yapıları FT-IR tekniği ile, termal davranışları TGA ile, camsı geçiş sıcaklıkları DSC ile, polimer matriksteki partikül dağılımı SEM-EDX ile, eğilme dayanımları ise üç nokta eğme testleri ile incelendi. Belirlenen kompozit polimerlerin ısıyla şekillendirilebilirlikleri tez kapsamında geliştirilen vakumlu termoplastik malzeme şekillendirme cihazı kullanılarak belirlendi. Kompozit polimerlerin anti-bakteriyel etkinliği JIS Z 2801 standardı, kolay temizlenebilir özellikleri ISO 10545-14 standardı, alev geciktirici özellikleri DIN 4102 standardı dikkate alınarak, UV dirençli özellikleri ışınlandırma öncesi ve sonrası renk analizleri yapılarak saptandı. Dekoratif uygulamalar için renklendirilebilir, termokromik, fosforesans özelliklere sahip kompozit polimerler hazırlandı.

ANAHTAR KELİMELELER: Polimer/inorganik kompozit, polimetakrilat, SiO₂ partikülü, SiC partikülü, çapraz bağlayıcı ajan

JÜRİ: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Danışman)
Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK
Doç. Dr. Fatih Mehmet EMEN
Yrd. Doç. Dr. Nadir KİRAZ
Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU

ABSTRACT

SYNTHESIS OF FLEXIBLE AND EASY TO FORMABLE COMPOSITE MATERIAL

Ömer KESMEZ

PhD Thesis, in Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ

Kasım 2015, 140 Pages

In this study, composite polymers were synthesized as thermally by radical addition polymerization in the any mold both containing ceramic particles and can be thermoformed. In addition, anti-bacterial, UV degradation resist, flame retardant, easy to clean and colorful, phosphorescence and thermochromic properties were provide in the composite polymers.

10 μm , 3 μm and 2 μm SiO_2 and 1,4 μm , 0,7 μm and 0,5 μm SiC , which surfaces of the ceramic particle were modified, were used as fillers, MMA, HEMA, HPMA as the monomethacrylate and EGDMA, DEGDMA, TEGDMA, TeEGDMA ve DUDMA as the crosslinkers were used.

The structure of the surface modification of ceramic particles was investigated using FT-IR and elemental analysis. The synthesized organic / composite polymers were determined by micro-hardness Vickers method, structures of the synthesized polymers was investigated using FT-IR, TGA for the thermal behavior, DSC for determination of the glass transition temperature, the particle size distribution in the polymer matrix were characterized SEM-EDX, and the flexural strength was examined by three points bending tests. Composite polymer samples were thermoformed by vacuum thermoforming apparatus, which developed for this thesis. Anti-bacterial activity, easy-to-clean properties, flame-retardant properties were determined according to JIS Z 2801, ISO 10545-14, DIN 4102 respectively, UV-resistant properties was determined before and after irradiation by analyzing color index. Colorful, thermochromics, phosphoresans composite polymers were prepared for decorative application.

KEYWORDS: Polymer/inorganic composite, polimetakrilat, SiO_2 particle, SiC particle, Crosslinking agent

COMMITTEE: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ (Supervisor)
Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK
Doç. Dr. Fatih Mehmet EMEN
Yrd. Doç. Dr. Nadir KİRAZ
Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU

ÖNSÖZ

Gelişen malzeme teknolojileri ile birlikte polimer malzemeler oldukça yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bu uygulamalardan mutfak ve banyo tezgâhları, iç duvar kaplamaları ve cephe giydirmeleri en dikkat çekenleridir. Polimer malzemelerin kullanıldıkları uygulama alanına göre mekanik dayanım, kolay temizlenebilirlik özelliklerinin yanında makul her türlü tasarıma göre şekillendirilebilmeleri en önemli tercih sebepleridir. Ayrıca organik polimerlerin seramik partikülleri ile takviye edilmesiyle hazırlanan kompozitler sayesinde istenilen mekanik dayanıma sahip malzemelerin geliştirilmesi son yıllarda oldukça yaygındır.

Bilimsel ve teknolojik açıdan önemi olan bu çalışmada bana araştırma fırsatı tanıyan, beni yönlendiren ve destekleyen Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a, San-Tez proje yürütücüsü, Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Nadir KIRAZ'a, çalışmalarım esnasında bana her konuda yardımcı olan Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Murat AKARSU ve Yrd. Doç. Dr. Esin AKARSU'ya bölümümüzün diğer sayın öğretim üyelerine, bu çalışmayı 01361.STZ.2012-1 proje numarası ile destekleyen T.C. Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na, Eczacıbaşı Yapı Gereçleri Sanayi ve Tic. A.Ş.'ye ve Dr. Neslihan TAMSÜ SELLİ ve Dr. Ayşe TUNALI'ya, vakumlu şekillendirme cihazının imalatını yapan Akdeniz Üniversitesi T.B.M.Y.O çalışanları Öğr. Gör. Mehmet ÖZTÜRK ve Muhittin BİLGİN'e, analizlerin bir kısmının yapıldığı Anadolu Üniversitesi SAM çalışanı Dr. Eda KÜÇÜKOĞLU'na, termal analiz ve DSC ölçümlerini yapan Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarına ve son olarak desteklerini her zaman yanımda hissettiğim başta eşim, kızım ve aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI	2
2.1. Kompozit Malzemeler.....	2
2.1.1. Kompozit malzemelerde tarihsel - teknolojik gelişim	2
2.2. Kompozit Malzemelerin Avantaj - Dezavantajları	6
2.3. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	7
2.3.1. Metal kompozitler	7
2.3.2. Seramik kompozitler	8
2.3.3. Polimer kompozitler	8
2.4. Polimer Kompozit Malzemelerde Ana Bileşenler	8
2.4.1. Kompozit malzemelerde polimer matriksler	9
2.4.1.1. Termoset polimerler	11
2.4.1.2. Elastomer polimerler	11
2.4.1.3. Termoplastik polimerler ve termoform	12
2.4.2. Kompozit malzemelerde dolgu maddeleri	13
2.4.2.1. Seramik partikülü yüzey modifikasyonu	15
2.5. Kompozit Malzemelerde Diğer Katkı Maddeleri.....	18
2.5.1. Kompozit malzemelerde UV dayanım/direnç özelliğinin sağlanması	18
2.5.2. Kompozit malzemelerde alev geciktirici özelliğinin sağlanması	19
2.5.3. Kompozit malzemelerde hidrofob - kolay temizlenebilir özelliğinin sağlanması	19
2.5.4. Kompozit malzemelerde anti-bakteriyel özelliğinin sağlanması	20
2.5.5. Kompozit malzemelerde renk, fosforesans ve termokromik özelliğinin sağlanması	21
2.6. Amaç	23
3. MATERYAL ve METOT	24

3.1. Materyal	24
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar.....	24
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	27
3.2. Metot	29
3.2.1. Organik bağlayıcı polimerlerin hazırlanması	29
3.2.2. Seramik Partiküllerinin Yüzey Modifikasyonu.....	33
3.2.3. Kompozit Malzemelerin Hazırlanması.....	34
3.2.4. Kompozit polimerlere diğer fonksiyonel özelliklerin kazandırılması.....	38
3.2.4.1. UV dayanımlı kompozit polimerlerin hazırlanması	38
3.2.4.2. Yanma geciktirici özellikli kompozit polimerlerin hazırlanması.....	38
3.2.4.3. Kolay temizlenebilir kompozit polimerlerin hazırlanması	39
3.2.4.4. Anti-Bakteriyel kompozit polimerlerin hazırlanması	40
3.2.4.5. Renkli, ısı ile renk değiştiren ve fosforesans kompozit polimerlerin hazırlanması.....	40
3.2.5. Kullanılan analiz yöntemleri	42
3.2.5.1. Mikrosertlik analizi.....	42
3.2.5.2. Termal gravimetrik (TG) – derivative termal gravimetrik (DTG) analizler.....	43
3.2.5.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri.....	43
3.2.5.4. Fourier transform kızılötesi (infrared) spektroskopisi (FT-IR) analizleri.....	44
3.2.5.5. Elementel analiz.....	44
3.2.5.6. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-EDX) analizleri	44
3.2.5.7. Üç nokta eğme analizleri	44
3.2.5.8. Hidrofob ve kolay temizlenebilir kompozit örneklerin analizleri.....	44
3.2.5.9. Yanma testi analizi.....	45
3.2.5.10. UV bozunma direncinin test edilmesi.....	45
3.2.5.11. Anti-Bakteriyel (AB) etkinliğin belirlenmesi	46
3.2.5.12. Kompozit malzemelerin ısıyla şekillendirilmeleri.....	47
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	48
4.1. Organik Bağlayıcı Polimer	48
4.1.1. Organik polimerlerin Vickers mikrosertlik analizleri	48
4.1.1.1. MMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin mikrosertlik analizleri.....	48

4.1.1.2. HEMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin mikrosertlik analizleri.....	51
4.1.1.3. HPMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin mikrosertlik analizleri.....	53
4.1.2. Termal gravimetrik analizler	56
4.1.2.1. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler	56
4.1.2.2. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler	57
4.1.2.3. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler.....	58
4.1.2.4. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TtEGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler.....	59
4.1.2.5. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ 'dan oluşan polimerler	60
4.1.3. DSC Analizleri	64
4.1.3.1. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler	64
4.1.3.2. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler	65
4.1.3.3. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler.....	66
4.1.3.4. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TtEGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler.....	67
4.1.3.5. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ 'dan oluşan polimerler	68
4.1.4. FTIR Analiz Sonuçları	70
4.2. Seramik Partikülü Yüzey Modifikasyonu	74
4.2.1. Elementel Analiz	74
4.2.2. FTIR Analiz Sonuçları	75
4.3. Kompozit Polimerlerin Karakterizasyonu.....	77
4.3.1. Kompozit polimer örneklerinin mikrosertlik analizleri.....	77
4.3.1.1. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ - seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik analizleri.....	77
4.3.1.2. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TtEGDMA}}$ - seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik analizleri.....	79
4.3.1.3. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ - seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik analizleri.....	80
4.3.2. Kompozit polimer örneklerinin TG / DTG analiz sonuçları	84
4.3.2.1. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ – SiO ₂ ve SiC kompozit örneklerin TG / DTG analizleri.....	84
4.3.2.2. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TtEGDMA}}$ – SiO ₂ ve SiC kompozit örneklerin TG / DTG analizleri.....	87
4.3.2.3. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – SiO ₂ ve SiC kompozit örneklerin TG / DTG analizleri.....	89

4.3.3.	Kompozit sistemler için DSC analiz sonuçları.....	93
4.3.3.1.	$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} - \text{SiO}_2$ ve SiC kompozit örneklerin DSC analizleri.....	93
4.3.3.2.	$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}} - \text{SiO}_2$ ve SiC kompozit örneklerin DSC analizleri.....	95
4.3.3.3.	$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \text{SiO}_2$ ve SiC kompozit örneklerin DSC analizleri.....	97
4.3.4.	SEM – EDX analiz sonuçları	100
4.3.5.	Kompozit polimer örneklerinin üç nokta eğme analiz sonuçları.....	111
4.3.6.	Sentezlenen kompozit örnekte elde edilen diğer özelliklerin test edilmesi.....	114
4.3.6.1.	UV bozunma/direnç analiz sonuçları.....	114
4.3.6.2.	Yanma testi analiz sonuçları	115
4.3.6.3.	Hidrofob-Kolay temizlenebilir test sonuçları	117
4.3.6.4.	Anti-Bakteriyel etkinlik analiz sonuçları	119
4.3.6.5.	Renklendirilebilir / fosferesans / ısı ile renk değiştiren kompozitler	122
4.3.6.6.	Kompozit polimer örneklerinin ısıyla şekillendirilmeleri	125
5.	SONUÇ	127
6.	KAYNAKLAR.....	129
	ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

cm^{-1}	Dalga Sayısı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
cm	Santimetre
dak	Dakika
g	Gram
L	Litre
m^2	Metre kare
mg	Miligram
mm	Milimetre
Mm^2	Milimetre kare
μm	Mikro metre
nm	Nanometre
HV	Harness Vickers
MPa	Mega Pascal
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
N	Newton
ν_s	Simetrik gerilme
ν_{as}	Asimetrik gerilme
γ	Gama
α	Alfa

Kısaltmalar

MPTS	3-(Trimetoksisilil)propil metakrilat
MMA	Metil metakrilat
HEMA	Hidroksietil metakrilat
HPMA	Hidroksipropil metakrilat
BMA	Bütil metakrilat
HMA	Hekzil metakrilat
EGDMA	Etilenglikol dimetakrilat
DEGDMA	Dietilenglikol dimetakrilat
TEGDMA	Trietilenglikol dimetakrilat
TeEGDMA	Tetraetilenglikol dimetakrilat
DUDMA	Diüretan dimetakrilat
EDX	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (Enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi)
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier dönüşümlü infrared Spektrometresi)
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı elektron mikroskobu)
TGA	Thermal Gravimetric Analysis (Termogravimetrik analiz)
DTG	Derivatives Thermal Gravimetric Analysis(Türevi alınmış termogravimetrik analiz)
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
T _{%n}	% n kütle kaybı sıcaklığı
rpm	Rate per minute (Dakikadaki hız)
AB	Anti-Bakteriyel
OD	Optic Density (Optik Yoğunluk)
UV	Morötesi ışınım ya da ultraviyole
MPa	Megapaskal
TBMYO	Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sektörlere göre kompozit malzeme kullanım oranları.....	5
Şekil 2.2. Kompozitlerin dünyada gelişim süreci	5
Şekil 2.3. Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler	10
Şekil 2.4. Polimerlerin termal davranışlarına göre sınıflandırılması.....	11
Şekil 2.5. Isıtılmış termoplastik örneğin vakum uygulanarak şekillendirilmesi.....	13
Şekil 2.6. Kompozitlerin dolgu malzemelerine göre sınıflandırılması	14
Şekil 2.7. Disperse olmuş partiküllerde elektrostatik stabilizasyon.....	15
Şekil 2.8. Disperse olmuş partiküllerde sterik stabilizasyon	16
Şekil 2.9. Elektrosterik stabilizasyon: (a) İyonik olmayan polimerler ile yüklü partiküller; (b) polielektrolitler yüklenmemiş parçacıklara bağlı.....	16
Şekil 2.10. Kompozitlerde dolgu malzemesinin yüzey modifikasyonu.....	17
Şekil 2.11. Seramik partikülü yüzeyinin MPTS ile modifikasyonu	17
Şekil 2.12. Fenil salisilat'ın UV koruma mekanizması	18
Şekil 3.1. Hazırlanan örnek kodlamalarının gösterimi	29
Şekil 3.2. Örneklerin polimerleştirilmesinde kullanılan teflon kalıp.....	32
Şekil 3.3. Kompozit örneklerin hazırlanmasında kullanılan mekanik karıştırıcı.....	37
Şekil 3.4. Vickers çentici ve oluşturduğu izin diagonal boyu.....	42
Şekil 3.5. Dislokasyon hareketine karşı direncin şematik gösterimi	42
Şekil 3.6. Işınlandırma test cihazı	45
Şekil 3.7. Isıyla vakum şekillendirme cihazı	47
Şekil 4.1. Organik polimerlerde gözlenen bozulmalar	48
Şekil 4.2. Polimerleşme sonrası n_{MMA} / n_{EGDMA} (10/1) örneği.....	49
Şekil 4.3. $n_{MMA}/n_{dimetakrilat}$ ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları	50

Şekil 4.4. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{dimetakrilat}}$ ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları	52
Şekil 4.5. $n_{\text{HPMA}}/n_{\text{dimetakrilat}}$ ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları.....	54
Şekil 4.6. Organik polimerlerin toplu Vickers mikrosertlik sonuçları.....	54
Şekil 4.7. Organik polimerlerin görünüşleri: a) $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} (10/2)$; b) $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}} (10/2)$; c) $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} (10/4)$	55
Şekil 4.8. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ sistemlerinin TG-DTG eğrileri.....	56
Şekil 4.9. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$ sistemlerinin TG-DTG eğrileri.....	57
Şekil 4.10. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemlerinin TG-DTG eğrileri	58
Şekil 4.11. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemlerinin TG-DTG eğrileri	59
Şekil 4.12. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemlerinin TG-DTG eğrileri	60
Şekil 4.13. Polimer örneklerinin sentezinde kullanılan dimetakrilatların molekül yapıları.....	62
Şekil 4.14. TEGDMA polimerizasyonunda gözlenen siklizasyon reaksiyonu	63
Şekil 4.15. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ sistemlerinin DSC termogramları	64
Şekil 4.16. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$ sistemlerinin DSC termogramları	65
Şekil 4.17. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemleri için DSC termogramları.....	66
Şekil 4.18. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemleri için DSC termogramları.....	67
Şekil 4.19. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemleri için DSC termogramları	68
Şekil 4.20. Polimer yapısındaki olası yüksek (a) ve düşük (b) siklizasyon derecesi	69
Şekil 4.21. 37HT polimerine ait FTIR spektrumu; a. HEMA, b. TEGDMA, c. Monomer Karışımı, d. Polimer.....	70
Şekil 4.22. 42HTe polimerine ait FTIR spektrumu; a. HEMA, b. TeEGDMA, c. Monomer Karışımı, d. Polimer.....	71
Şekil 4.23. 49HDU polimerine ait FTIR spektrumu; a. HEMA, b. DUDMA, c. Monomer Karışımı, d. Polimer.....	72
Şekil 4.24. Polimer örneklerinin C=C grubuna ait real time FT-IR Spektrumlarına göre zamana bağlı % dönüşüm eğrileri	73

Şekil 4.25. MPTS, SF300 ve modifiye SF300'e ait FT-IR spektrumları.....	75
Şekil 4.26. MPTS, UF 05 ve modifiye UF 05'e ait FT-IR spektrumları	76
Şekil 4.27. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları	78
Şekil 4.28. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları	80
Şekil 4.29. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları	81
Şekil 4.30. Kompozit sistemlerin mikrosertlik sonuçları.....	82
Şekil 4.31. Termal analizlerin yapıldığı örneklerin partikül içeriği.....	84
Şekil 4.32. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ - SiO ₂ kompozitleri için TG-DTG eğrileri.....	84
Şekil 4.33. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ - SiC kompozitleri için TG-DTG eğrileri.....	86
Şekil 4.34. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ - SiO ₂ kompozitleri için TG-DTG eğrileri	87
Şekil 4.35. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ - SiC kompozitleri için TG-DTG eğrileri.....	88
Şekil 4.36. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ - SiO ₂ kompozitleri için TG-DTG eğrileri	89
Şekil 4.37. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ - SiC kompozitleri için TG-DTG eğrileri	90
Şekil 4.38. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ – SiO ₂ kompozitleri için DSC termogramları	93
Şekil 4.39. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ – SiC kompozitleri için DSC termogramları	94
Şekil 4.40. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ – SiO ₂ kompozitleri için DSC termogramları	95
Şekil 4.41. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ – SiC kompozitleri için DSC termogramları.....	96
Şekil 4.42. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – SiO ₂ kompozitleri için DSC termogramları.....	97
Şekil 4.43. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – SiC kompozitleri için DSC termogramları.....	98
Şekil 4.44. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ - % 50 SF300 örneğine e ait SEM fotoğrafı	100
Şekil 4.45. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ - % 50 SF600 örneğine ait SEM fotoğrafı	100
Şekil 4.46. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ / % 25 SF800 örneğine ait SEM fotoğrafı	101
Şekil 4.47. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ / % 50 SF800 örneğine ait SEM fotoğrafı	101

Şekil 4.48. n _{HEMA} / n _{DUDMA} / % 75 SF800 örneğine ait SEM fotoğrafı	102
Şekil 4.49. n _{HEMA} / n _{DUDMA} / %25 SF800 örneğine ait büyütülmüş SEM fotoğrafı	103
Şekil 4.50. n _{HEMA} / n _{DUDMA} / % 75 SF800 örneğine ait büyütülmüş SEM fotoğrafı	103
Şekil 4.51. n _{HEMA} / n _{DUDMA} / %75 SF800 örneğine ait kesit alanının a) üst bölgesinden b) alt bölgesinden yapılan EDX analiz alanlarını gösteren SEM fotoğrafı	104
Şekil 4.52. Kesit alanının üst bölgesinden yapılan EDX analiz spektrumları	104
Şekil 4.53. Kesit alanının alt bölgesinden yapılan EDX analiz spektrumları	104
Şekil 4.54. n _{HEMA} / n _{DUDMA} / % 50 UF05 örneğine ait SEM fotoğrafı.....	105
Şekil 4.55. n _{HEMA} / n _{DUDMA} / % 50 UF10 örneğine ait SEM fotoğrafı.....	106
Şekil 4.56. n _{HEMA} / n _{DUDMA} / % 25 UF15 örneğine ait SEM fotoğrafı.....	106
Şekil 4.57. n _{HEMA} / n _{DUDMA} / % 50 UF15 örneğine ait SEM fotoğrafı.....	107
Şekil 4.58. n _{HEMA} / n _{DUDMA} / % 75 UF15 örneğine ait SEM fotoğrafı.....	107
Şekil 4.59. n _{HEMA} / n _{DUDMA} / % 50 UF05 sistemine ait EDX analizinin yapıldığı bölgeyi gösteren SEM fotoğrafı.....	108
Şekil 4.60. n _{HEMA} / n _{DUDMA} - % 50 UF05 örneğine ait 1. bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu	108
Şekil 4.61. n _{HEMA} / n _{DUDMA} - % 50 UF05 örneğine ait 2. bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu	109
Şekil 4.62. Partikül dağılımı.....	110
Şekil 4.63. SiO ₂ ile hazırlanan kompozit örneklerin eğilme direnç sonuçları	111
Şekil 4.64. SiC ile hazırlanan kompozit örneklerin eğme mukavemeti sonuçları	113
Şekil 4.65. E. coli bakterisinin 37°C’de ve 200rpm dairesel döndürme hızında inkübasyonu sonucu oluşturulan büyüme eğrisi	119
Şekil 4.66. S. aureus bakterisinin 37°C’de ve 200rpm dairesel döndürme hızında inkübasyonu sonucu oluşturulan büyüme eğrisi	119
Şekil 4.67. Besin ortamında inkübe olan CFU.....	121

Şekil 4.68. Renkli kompozit polimerler	122
Şekil 4.69. Isı ile renk değiştiren kompozit polimerler	123
Şekil 4.70. Fosforesans komozit polimerler.....	124
Şekil 4.71. Isı ile şekillendirmek için kullanılan kompozit rnekler	125
Şekil 4.72. Isı ile şekillendirilen 43KH DU kompozit rneęi.....	125
Şekil 4.73. Isı ile şekillendirilen 44KH DU kompozit rneęi.....	126
Şekil 4.74. Isı ile şekillendirilen 45KH DU kompozit rneęi.....	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dolgu maddelerinin sağladığı özellikler ve kompozitlerinin uygulama alanları	14
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler	24
Çizelge 3.2. Kullanılan SiO ₂ ve SiC seramik partiküllerinin fiziksel özellikleri.....	26
Çizelge 3.3. Kullanılan cihazlar ve özellikleri	27
Çizelge 3.4. MMA ve EGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri	29
Çizelge 3.5. MMA ve DEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri	29
Çizelge 3.6. MMA ve TEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri.....	30
Çizelge 3.7. MMA ve TeEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri.....	30
Çizelge 3.8. MMA ve DUDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri.....	30
Çizelge 3.9. HEMA ve EGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri	30
Çizelge 3.10. HEMA ve DEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri	30
Çizelge 3.11. HEMA ve TEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri.....	31
Çizelge 3.12. HEMA ve TeEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri	31
Çizelge 3.13. HEMA ve DUDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri.....	31
Çizelge 3.14. HPMA ve EGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri.....	31
Çizelge 3.15. HPMA ve DEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri.....	31
Çizelge 3.16. HPMA ve TEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri	32
Çizelge 3.17. HPMA ve TeEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri	32
Çizelge 3.18. HPMA ve DUDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri	32
Çizelge 3.19. Yüzey modifikasyonu içerikleri.....	34
Çizelge 3.20. n _{HEMA} /n _{TEGDMA} (10/2) – SF300 kompozit örneklerin içerikleri.....	34
Çizelge 3.21. n _{HEMA} /n _{TEGDMA} (10/2) – SF600 kompozit örneklerin içerikleri.....	34
Çizelge 3.22. n _{HEMA} /n _{TEGDMA} (10/2) – SF800 kompozit örneklerin içerikleri.....	35

Çizelge 3.23. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$ (10/2) – UF 05 kompozit örneklerin içerikleri.....	35
Çizelge 3.24. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$ (10/2) – UF 10 kompozit örneklerin içerikleri.....	35
Çizelge 3.25. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$ (10/2) – UF 15 kompozit örneklerin içerikleri.....	35
Çizelge 3.26. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (10/2) – SF300 kompozit örneklerin içerikleri	35
Çizelge 3.27. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (10/2) – SF600 kompozit örneklerin içerikleri	35
Çizelge 3.28. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (10/2) – SF800 kompozit örneklerin içerikleri.....	36
Çizelge 3.29. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (10/2) – UF 05 kompozit örneklerin içerikleri.....	36
Çizelge 3.30. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (10/2) – UF 10 kompozit örneklerin içerikleri.....	36
Çizelge 3.31. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (10/2) – UF 15 kompozit örneklerin içerikleri.....	36
Çizelge 3.32. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – SF300 kompozit örneklerin içerikleri	36
Çizelge 3.33. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – SF600 kompozit örneklerin içerikleri	36
Çizelge 3.34. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – SF800 kompozit örneklerin içerikleri	37
Çizelge 3.35. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – UF 05 kompozit örneklerin içerikleri	37
Çizelge 3.36. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – UF 10 kompozit örneklerin içerikleri	37
Çizelge 3.37. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – UF 15 kompozit örneklerin içerikleri	37
Çizelge 3.38. UV geciktirici örnek içerikleri.....	38
Çizelge 3.39. Yanma geciktirici örnek içerikleri	38
Çizelge 3.40. OFPMA ile hazırlanan kolay temizlenebilir kompozit polimer içerikleri	39
Çizelge 3.41. BMA ile hazırlanan kolay temizlenebilir kompozit polimer içerikleri.....	39
Çizelge 3.42. HMA ile hazırlanan kolay temizlenebilir kompozit polimer içerikleri	39
Çizelge 3.43. Anti-Bakteriyel kompozit polimer içerikleri	40
Çizelge 3.44. Renkli kompozit polimer içerikleri.....	40
Çizelge 3.45. Isı ile renk değiştiren kompozit polimer içerikleri.....	41
Çizelge 3.46. Fosforesans kompozit örnek içerikleri.....	41

Çizelge 3.47. Kolay temizlenebilir teste kullanılan lekelenendiriciler.....	45
Çizelge 3.48. ΔE skala değerlendirme	46
Çizelge 4.1. $n_{MMA}/n_{dimetakrilat}$ ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları	49
Çizelge 4.2. $n_{HEMA}/n_{dimetakrilat}$ ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları	51
Çizelge 4.3. $n_{HPMA}/n_{dimetakrilat}$ ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları	53
Çizelge 4.4. n_{HEMA} / n_{EGDMA} sistemleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	56
Çizelge 4.5. n_{HEMA} / n_{DEGDMA} sistemleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	58
Çizelge 4.6. n_{HEMA} / n_{TEGDMA} sistemleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları	59
Çizelge 4.7. $n_{HEMA} / n_{T\text{e}EGDMA}$ sistemleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları	60
Çizelge 4.8. n_{HEMA} / n_{DUDMA} sistemleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	61
Çizelge 4.9. n_{HEMA} / n_{EGDMA} sistemleri için Tg sıcaklıkları.....	65
Çizelge 4.10. n_{HEMA} / n_{DEGDMA} sistemleri için Tg sıcaklıkları	66
Çizelge 4.11. n_{HEMA} / n_{TEGDMA} sistemleri için Tg sıcaklıkları	67
Çizelge 4.12. $n_{HEMA} / n_{T\text{e}EGDMA}$ sistemleri için Tg sıcaklıkları	67
Çizelge 4.13. n_{HEMA} / n_{DUDMA} sistemleri için Tg sıcaklıkları.....	68
Çizelge 4.14. Monomer ve karışımları, polimere ait FT-IR spektrumundaki piklerin tanımlanması.....	70
Çizelge 4.15. Polimer örneklerinin C=C grubuna ait real time FT-IR Spektrumlarına göre zamana bağlı % dönüşümleri	72
Çizelge 4.16. Seramik partikülleri için elementel analiz sonuçları.....	74
Çizelge 4.17. MPTS, SF300, UF05 ve modifiye SF300 / UF05'e ait FT-IR spektrumundaki piklerin tanımlanması	75
Çizelge 4.18. n_{HEMA} / n_{TEGDMA} – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları.....	77
Çizelge 4.19. $n_{HEMA} / n_{T\text{e}EGDMA}$ – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları.....	79

Çizelge 4.20. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları.....	81
Çizelge 4.21. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} / \text{SiO}_2$ kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları	85
Çizelge 4.22. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ - SiC kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları	86
Çizelge 4.23. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ - SiO_2 kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları	87
Çizelge 4.24. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ - SiC kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları	88
Çizelge 4.25. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ - SiO_2 kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	90
Çizelge 4.26. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ - SiC kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları.....	91
Çizelge 4.27. KHT ve KHTE sistemleri için $T_{\%30}$ değerindeki artışlar.....	92
Çizelge 4.28. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ – SiO_2 kompozitleri için T_g sıcaklıkları.....	94
Çizelge 4.29. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ – SiC kompozitleri için T_g sıcaklıkları	95
Çizelge 4.30. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ – SiO_2 kompozitleri için T_g sıcaklıkları.....	96
Çizelge 4.31. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ – SiC kompozitleri için T_g sıcaklıkları	97
Çizelge 4.32. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – SiO_2 kompozitleri için T_g sıcaklıkları	98
Çizelge 4.33. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – SiC kompozitleri için T_g sıcaklıkları	99
Çizelge 4.34. %75 SF800 sistemine ait örneğin kesit alanının çeşitli bölgelerinden yapılan EDX analiz sonuçları	105
Çizelge 4.35. %50 UF05 sistemine ait örneğin kesit alanının çeşitli bölgelerinden yapılan EDX analiz sonuçları	109
Çizelge 4.36. SiO_2 ile hazırlanan kompozit örneklerin eğilme direnci değerleri	111
Çizelge 4.37. SiC ile hazırlanan kompozit örneklerin eğilme direnci değerleri	112
Çizelge 4.38. UV bozunma testi öncesi ve sonrası renk değerleri ve ΔE	114

Çizelge 4.39. Alev testi sonuçları	115
Çizelge 4.40. Örneklerin su ile yaptığı yüzey temas açıları.....	117
Çizelge 4.41. Kimyasallardan etkilenme ve leke test sonuçları.....	118
Çizelge 4.42. AB test sonrası besin ortamında gözlenen CFU sayıları	120
Çizelge 4.43. AB test sonrası bakteri popülasyonundaki % azalma	120

1. GİRİŞ

Kompozit malzemeler birçok malzemeye oranla yeniliğini koruyan bir alan olup, özellikle II. Dünya savaşı ve sonrasında mevcut malzemelerin tek başlarına gelişen teknoloji karşısında belli ihtiyaçlara cevap veremez hale gelmesi ile başlamış ve o zamandan beri bu malzemelerin üretimi ve mekanik özellikleri üzerine araştırma ve geliştirme faaliyetleri genişleyerek devam etmiştir. Bu gelişmeler için tahrik edici güç malzemelerde yüksek dayanım/yoğunluk ve yüksek elastik modülü/yoğunluk oranı elde edilmesi her zaman ilgi çekici olmuştur. Bu malzemelerden beklenen üstün mekanik ve fiziksel özelliklerin elde edilmesi amacıyla belirli gruplarda değişik fazdaki malzemelerin bir araya getirilmesi ile oluşan malzemeler olduklarından çok fazlı malzeme olarak da adlandırılırlar (Şahin 2000).

Kompozit malzemelerin gelişiminde doğa ve insan yapısı örnek olmuştur. İnsan ve hayvan vücudundaki çoğu dokular yüksek eğilme kabiliyeti gösteren liflerden meydana gelmiş ve bu liflerin zorlanma ve yüklenmelere karşı koyabilmesi için düzenlenmiş ve birbirlerinin üstünde kayarak dokunun dayanıklı olması sağlanmıştır.

Bıçak, ok ve hatta bazı kurşunların bile etkisiz kaldığı timsah derisinin sağlamlığı, deri yapısında bulunan kolajen proteini lifler ile sağlanmaktadır. Dayanıklı jet motorlarının pervaneleri için malzeme geliştirilmesinde, inciye oluşturan sedefin yapısı taklit edilmektedir. Pek çok yumuşakçanın kabuğunun iç katmanlarındaki sedefin %95'i CaCO_3 'tür; fakat sedef CaCO_3 'tan 3000 kat daha dayanıklıdır. Sedef bu sağlamlığını kompozit yapısına borçludur. Yapısı incelendiğinde 8 mikron eninde ve 0,5 mikron kalınlığındaki mikroskobik plakaların tabakalar şeklinde düzenlendiği görülür. Bu plakalar kalsiyum karbonatın yoğun ve kristal gibi parlak bir seklidir. Bu kombinasyon iki yönlü bir sertlik sağlar. Öncelikle sedef üzerine ağır bir yük konulduğunda oluşan kırıklar, ince tabakalar boyunca ilerler fakat protein tabakalarını geçmeye çalışırken yön değiştirerek uygulanan kuvvet dağıtılır ve böylece kırılma durdurulmuş olur. İkinci bir güçlendirici faktör de, bir kırık oluşunca, protein tabakalarının kırıklar boyunca gerilmesidir. Bu gerilim sayesinde kırılmayı devam ettirecek olan enerji emilmiş olur. Bambu ve odunun yapısı incelendiğinde liflerden oluştuğu görülmektedir. En basit olarak çam ağacı örnek olarak verilebilir. Çam ağacının gövdesi içindeki, yaz ve kış mevsimlerinde meydana gelen yaş halkaları içiçe bir görünümde ve kış halkaları sert fakat kırılğan, yaz halkaları ise daha yumuşak fakat esnektir. Görülen bu kompozit özellik çam ağacına bu yapıda olmayan diğer ağaçlara göre daha yüksek bir mukavemet sağlamıştır (Janine 1998, Julian 1996, Gosline1986).

Günümüzde modern teknolojinin ilerlemesi malzeme alanında meydana gelen ihtiyaçları da beraberinde getirmektedir. Buna bağlı olarak kompozit malzemelerin ihtiyaçlar doğrultusunda geliştirilmesi amacıyla yapılan araştırmalar her geçen gün daha ilgi çekici hale gelmektedir. Bu sayede elde edilen organik-inorganik veya inorganik-organik malzemelerle; hem organik polimerlerin; esneklik, darbe direnci gibi avantajlarını, hem de inorganik malzemelerin; yüksek mekanik dayanıklılık, kimyasal direnç, termal kararlılık, optik özellikleri gibi avantajları birleştirilmektedir.

2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

2.1. Kompozit Malzemeler

Malzemelerin kendilerine has özellikleri düşünüldüğünde tek bir malzemenin her türlü isteğe cevap vermesi mümkün değildir. Bu yüzden hibritler, kompozit yapılar, organik modifiye seramikler (ORMOCER, **O**rganically **M**odified **C**eramics) gibi seramik ve polimerlerin özelliklerini birarada taşıyan malzemelere yönelik her geçen gün daha ilgi çekici hale gelmektedir (Wenzel vd 1985, Haas vd 1999). Son yıllarda bu tür kompozit malzemelerin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalarda oldukça büyük bir artış olmuştur (Sanchez vd 2005)

Gelişen teknolojiler ile birlikte saf malzemelerin kendine has yapıları ve özellikleri beklentilerin altında kalmıştır. Bu nedenle mevcut malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar son zamanlarda ilgi çekici hale gelmiştir. Malzemelere üstün mekanik özelliklerin kazandırılması, termal dayanımlarının artırılması, kullanım sürelerinin uzatılması gibi temel özelliklerinin yanında anti-bakteriyel özellik ile daha hijyenik ortamların sağlanması; kozmetik açıdan renkli, ısıyla renk değiştirebilen, fosforesans gibi ek özelliklerin de kazandırılması bu yeni tür malzemelerin kullanım alanlarını genişletmekte aynı zamanda bu malzemeler yaşam ortamlarını daha etkin kullanabilmemize olanak sağlamaktadır.

İnorganik malzemelerin dayanım ve sertlik, organik malzemelerin esneklik özelliklerini bir araya getirerek değişik tür malzemelerden veya fazlardan oluşan malzeme sistemine kompozit malzeme denilmektedir. Kompozit malzemelerin içyapıları mikroskobik veya makroskopik incelemeler yapıldığında yapı bileşenlerinin seçilip ayırt edilmesi mümkündür. Örneğin yapılarında birden fazla sayıda fazın yer aldığı klasik alaşımlar ise makro ölçüde homojen olmalarına rağmen mikro ölçüde heterojen malzemelerdir. Hibrit malzemeler nanometre veya moleküler seviyede iki bileşenden oluşan kompozittir.

2.1.1. Kompozit malzemelerde tarihsel - teknolojik gelişim

Kompozitin ilk örneklerinden olan kerpicin kullanılmasından bu yana, asfalt ve betonarmeye kadar uzanan bir yelpazede çok eskilere dayanmakla birlikte, 1930 lu yıllardan sonra kompozit gelişimi ivme kazanmıştır. 2. Dünya Savaşı sırasında askeri amaçlarla kullanılan ilk kompozit plastik örnekleri ancak 1946'dan sonra tüm dünyada ticari boyuta gelebilmiştir. Yani, kompozit malzemeler tüm dünyada hala yeni bir malzeme olup, her geçen gün yeni gelişmeler ile karşımıza çıkmaktadır.

İlk uygulamalardan bu yana, hem takviye malzemelerinde, hem de matris malzemelerinde birçok yeniliklere gidilmiş, yeni kombinasyonlar uygulanarak, çok daha yüksek performans değerlerine sahip yeni kompozit malzemeler yapılmıştır. Kısaca kompozit malzemeler, çok hızlı bir gelişme göstermiş ve bu gelişmeyi hızla sürdürmeye devam eden bir malzeme niteliğine sahip olup, çağdaş bir malzeme olma niteliğini de aşmış ve geleceğin malzemesi niteliğine ulaşmıştır. Teorik olarak sonsuz ömürlü ve neredeyse sonsuz kullanım alanına sahip olan kompozit malzemeler, özellikleri

sayesinde çok büyük bir kullanım potansiyeline de sahip olduğu görülmektedir (Gençoğlu 2006, Arıcasoy 2006).

1962 yılında Rafeel Bowen tarafından geliştirilen kompozit malzemeler, esas olarak organik bir matriks içerisine belli oranlarda ilave edilen inorganik doldurucular ve doldurucuların organik matrikse tutunmasını sağlayan bağlayıcı kısımdan oluşan malzemeler olarak tanımlanmıştır (Jackson vd 2000, Louis vd 2006, Arıkan vd 2005).

Zaman içerisinde malzeme bilim ve teknolojileri giderek önem kazanmış ve genel bir ileri teknoloji alanı olarak ekonominin hemen hemen her sektöründe kritik ve stratejik roller oynamaya başlamıştır. Son dönemde savunma teknolojilerindeki gelişmelerin ardında elektronik teknolojisiyle birlikte malzeme bilim ve teknolojilerinin tartışılmaz rolü bulunmaktadır. Dünya ekonomilerinde göze çarpan tekno-ekonomik dönüşümlere uygun olarak malzeme teknolojilerinde geleneksel anlayıştan ileri teknoloji uygulamalarına doğru ağırlığını her geçen gün daha yoğun hissettiren genel bir dönüşüm yaşanmaktadır.

İleri malzeme teknolojileri çok disiplinli ve çok teknoloji bir alandır. Metalurji, seramik, makine, fizik, kimya, polimer gibi pek çok bilim ve teknoloji alanlarının katkılarıyla böyle bir bilim ve teknoloji alanı doğmuştur. Bu teknoloji buna bağlı olarak her zaman çok disiplinli ekip çalışması gerektiren, yoğun bilgi ve Ar-Ge'ye dayalı, ileri teknolojik yüksek katma değerli ürünleri hedefleyen bir alandır (Sun 2007).

Günümüzde kompozit malzemelerin kullanım alanı çok geniş boyutlara ulaşmıştır. Şehircilik, ev aletleri, elektrik ve elektronik sanayi, havacılık sanayi, otomotiv sanayi, iş makineleri, inşaat sektörü, tarım sektörü, sağlık alanı ve askeri alanlarda kompozit malzemeler farklı amaçlarda çeşitli kullanım alanları bulmaktadır (Lin vd 2011).

Bu kullanım alanlarından mutfak ve banyo tezgâhları, iç duvar kaplamaları ve cephe giydirmeleri en dikkat çekenleridir. Polimer malzemelerin kullanıldıkları uygulama alanına göre mekanik dayanım, kolay temizlenebilirlik, yenilenebilir ve tamir edilebilir özellikleri barındırmasının yanında makul her türlü tasarıma göre şekillendirilebilmeleri en önemli tercih sebepleridir. Ayrıca organik polimerlerin seramik partikülleri ile takviye edilmesiyle hazırlanan malzemeler sayesinde istenilen mekanik dayanıma sahip malzemelerin geliştirilmesi son yıllarda oldukça yaygındır.

Günlük yaşantının gereksinimlerini yerine getirebilecek yeni ve çok daha fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesi bilim insanlarının her zaman ilgisini çekmiştir. Bu anlamda polimerler oldukça geniş uygulama alanı bulmuştur. Mutfak ve banyo tezgâhları, iç duvar kaplamaları ve cephe giydirmelerinde kullanılan malzemelerden beklenen mekanik dayanım, kolay temizlenebilirlik, yenilenebilir ve tamir edilebilir özelliklere uygun monomerlerin ve/veya polimerlerin biraraya getirilmesiyle ulaşılabilmektedir. Ancak birçok kullanım alanında elde edilen bu polimerler beklenen özellikleri karşılamamaktadır. Bu yüzden çeşitli katkı maddeleri ile polimerlere farklı özellikler gösteren yenilikler ilave edilmektedir.

Organik temelli polimerlerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde seramik partikülleri yapıya katılarak kompozit malzemeler hazırlanmaktadır. Benjamin J. Ash ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada PMMA içerisine γ -Al₂O₃ eklenerek oluşturulan kompozit yapıların mekanik özellikleri incelenmiştir. Artan γ -Al₂O₃ miktarı ile elde edilen yapıların mekanik özelliklerinin artmasına ek olarak camsı geçiş sıcaklığında yükseldiği tespit edilmiştir (Ash vd 2002).

J.Sun ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada PMMA uygun bir ortamda çözülerek tetraetoksi silan (TEOS) ile karıştırılmış, sol-jel tekniğinin yardımıyla farklı oranlarda PMMA/SiO₂ kompozit yapıları sentezlenmiştir. Artan SiO₂ miktarı ile polimerin termal dayanımı artarken ışık geçirgenliklerinin azaldığı gözlenmiştir, %50 oranından daha yüksek PMMA içeren kompozit yapının cam yerine kullanılabileceğini tespit etmişlerdir (Sun vd 2007).

L-Y.Lin ve arkadaşı tarafından yapılan çalışmada ise nano boyutta silika katkılı PMMA ve polistiren temelli kompozitler hazırlamışlardır. SiO₂ katkılı PMMA'nın aşınma direnci yaklaşık 2 kat arttığı tespit edilmiştir (Lin vd 2011). Yapılan başka bir çalışmada ise Alüminyum nitrat, üre ve amonyum asetat içeren çözeltinin ısıtılmasıyla hazırlanan α -Al₂O₃ katkılı PMMA ve polistiren malzemelerde elastik modül değerinin sırasıyla % 107 ve %109 oranında arttığı tespit edilmiştir (Afsharimani vd 2010).

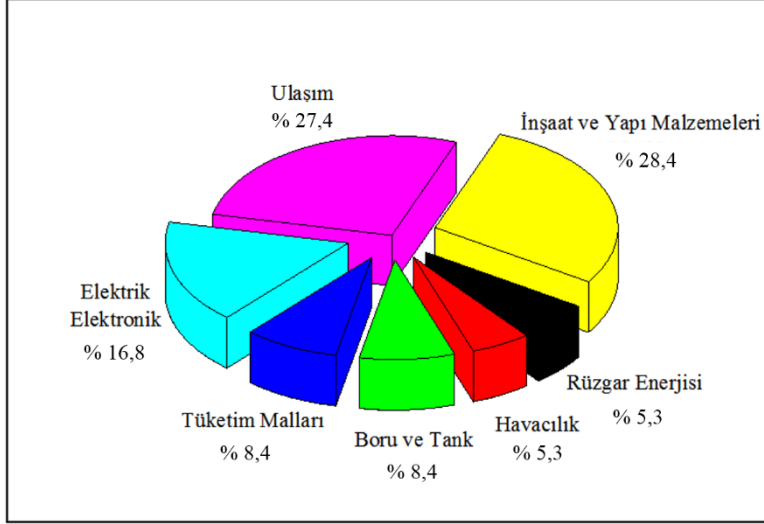
A. Laachachi ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada ise böhmite (AlOOH) ve Al₂O₃ kullanılarak hazırlanan malzemelerin termal dayanım ve yanma dirençlerinde gerçekleşen iyileştirmeleri kıyaslanmıştır. Yapılan araştırma sonucunda AlOOH için ağırlıkça % 20 oranında ve Al₂O₃ için ağırlıkça %15 oranında katılınması ile saf polimere kıyasla termal bozunmaya başlanma sıcaklığında sırasıyla 19 ve 35 °C'lik artışlar gözlenmiştir (Lin vd 2011).

Kompozit polimerlerde, eklenen seramik partiküllerinin yapı içerisinde homojen olarak dağılması ve partikül yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar ile organik polimer zincirlerine kimyasal olarak bağlanması en ideal durumdur. Bu nedenle kullanılan seramik partiküllerinin yüzeylerinin kimyasal bileşiklerle modifikasyonun yapılması üzerine araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır. N. Cinausero ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada nanoboyutdaki Al₂O₃ partiküllerinin yüzeyleri aromatik poliester, polieter veya polidimetilsiloksanların (PDMS) fosfonik bazlı oligomerleri ile modifiye edilerek PMMA temelli malzemeler hazırlanmıştır. PDMS bazlı fosfonik oligomer kullanılarak yapılan yüzey modifikasyonu ile termal ve yanma direncinin olduğu tespit edilmiştir (Cinausero vd 2008).

F.Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise (Mg,Al)₂Si₄O₁₀(OH)·4(H₂O) yapısındaki magnezyum alüminyum Phylosilikatların yüzeyleri toluen-2,4-diizosiyanat kullanılarak modifiye edilmiş ve PMMA bazlı nanokompozit yapı sentezlenmiştir. Yapılan yüzey modifikasyonu ile partikül dispersiyonu iyileştirilmesinin yanı sıra termal ve mekanik özelliklerde önemli derecede iyileşmenin olduğu belirlenmiştir (Chen vd 2011).

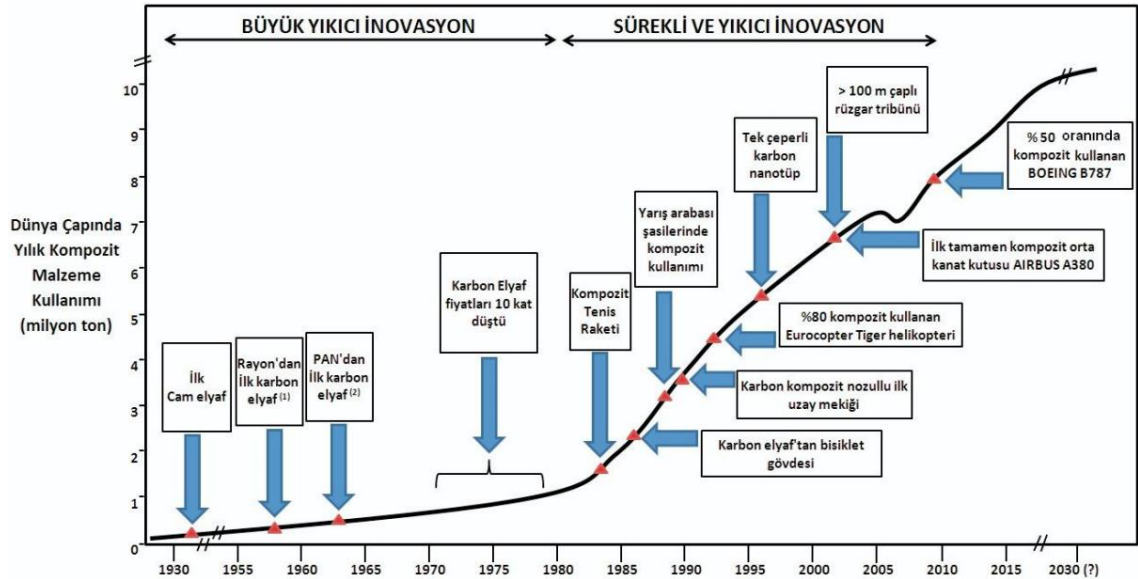
2.1.2. Kompozit malzemelerin kullanım alanları

Günümüzde kompozit malzemeler oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Şekil 2.1'de dünyada sektörlere göre kompozit malzeme kullanım oranlarına yer verilmiştir. Kompozit malzemelerin ağırlıkça en çok kullanıldığı sektörler inşaat – yapı (%28) ve ulaşımdır (%27).



Şekil 2.1. Sektörlere göre kompozit malzeme kullanım oranları

Havacılık sektöründe kullanılan kompozit malzemeler, diğer sektörlerde kullanılanlara oranla daha kaliteli ve yüksek mukavemetli olmasından dolayı daha pahalıdır. Bu nedenle havacılık sektörü ağırlıkça dünyada %5 kullanım oranına sahipken, fiyat temel alındığında %21'lik orana sahiptir (İnkaya, 2011).



(1) Karbon elyaf üretiminde ham malzeme olarak kullanılan bir çeşit polimer

(2) Poliakrilonitril, karbon elyaf üretiminde standart ham malzeme olarak kullanılan polimer

Şekil 2.2. Kompozitlerin dünyada gelişim süreci

Şekil 2.2’de görüldüğü üzere günümüzde dünyada tüketilen kompozit miktarı ağırlıkça 7,8 milyon ton olmuştur. Son dönemlerdeki kompozit malzeme kullanımındaki artış göz önüne alındığında, 2020 yılında dünya çapındaki kompozit malzeme tüketiminin 15 milyon tona erişeceği tahmin edilmektedir.

Son 50 yıldır dünyada kullanılan kompozit malzeme miktarı ağırlıkça (kütleli olarak) yıllık ortalama yüzde 8 oranında artmaktayken, ülkemizde son yıllardaki bu değer yüzde 10 civarlarındadır. Kompozit malzeme kullanımının dünya üzerindeki dağılımını inceleyecek olursak, Asya 2,8 milyon ton kompozit kullanımıyla dünyada yüzde 36’lık paya sahiptir. Kuzey Amerika ise 2,7 milyon ton kompozit kullanımıyla dünyada yüzde 35’lik paya sahiptir. Avrupa ise yüzde 22’lik oranla 1,7 milyon ton kompozit malzeme tüketmektedir (Mahajan 2012, İnkaya 2011).

2.2. Kompozit Malzemelerin Avantaj - Dezavantajları

Kompozit malzemelerin birçok özelliklerinin metallere, seramiklere ve polimerlere göre farklılık göstermesi nedeniyle kompozitler önemli bir malzeme grubunu oluşturmuşlardır. Kompozitlerin özgül ağırlıklarının düşük olması, hafif konstrüksiyonlarda kullanımında büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bunun yanında fiber takviyeli kompozitlerin korozyon dayanımları, ısı, ses ve elektrik izolasyonu sağlamaları da ilgili kullanım alanları için bir üstünlük sağlamaktadır. Bu malzemelerin avantajlı yönleri aşağıda kısaca ele alınmıştır (Gururaja 2012, Aricasoy vd 2006).

Kompozitlerin çekme ve eğme mukavemeti, birçok metalik malzemeye göre çok daha yüksektir. Ayrıca kalıplanma özelliklerinden dolayı kompozitlere istenen yönde ve bölgede gerekli mukavemet verilebilir. Böylece malzemedeki tasarruf yapılarak daha hafif ve ucuz ürünler elde edilebilmektedir. Kolay şekillendirilebilme ile büyük ve karmaşık parçalar tek işlemle bir parça halinde kalıplanabilmektedir. Bu da malzeme ve işçilikten kazanç sağlamaktadır.

Elektriksel özellikleri yönünden; uygun malzemelerin seçilmesiyle çok üstün elektriksel özelliklere sahip kompozit ürünler elde edilebilir. Bugün büyük enerji nakil hatlarında kompozitler iyi bir iletken ve gerektiğinde de başka bir yapıda iyi bir yalıtkan malzeme olarak kullanılabilirler.

Korozyon ve kimyasal etkilere karşı mukavemeti yönünden kompozitler; hava şartlarından, korozyondan ve çoğu kimyasal etkilere zarar görmezler. Bu özellikleri nedeniyle kompozit malzemeler kimyevi madde tankları, boru ve aspiratörler, tekne ve diğer deniz araçları yapımında güvenle kullanılmaktadır. Özellikle korozyona karşı mukavemetli olması, endüstride birçok alanda avantaj sağlamaktadır.

Isı iletim katsayısı düşük malzemelerden oluşabilen kompozitlerin ısıya dayanıklılık özelliği, yüksek ısı altında kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Bazı özel katkı maddeleri ile kompozitlerin ısıya dayanımı artırılabilir.

Bütün bu olumlu yanlarının dışında kompozit malzemelerin genel olumsuz yanları da şu şekilde sıralanabilir:

- Kompozit malzeme içerisinde hapsolmuş hava zerrecikleri malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz etkiler.
- Kompozit malzemelerde kullanılan katkı malzemesinin geometrisine bağlı olarak değişik doğrultularda farklı mekanik özellikler gösterirler.
- Kompozitler için katkılanan dolgu malzemesinin matriks içerisindeki homojen olmayan dağılımları çekme, basma, kesme ve eğilme mukavemet değerlerinde farklılıklar gösterebilir.

Görüldüğü gibi kompozit malzemeler bazı dezavantajlarına rağmen birçok üstün özelliğe sahip bir malzeme grubudur. Kompozit malzemelerin hala gelişmekte olduğu göz önüne alındığında bu tür malzemelerin birçok alanda mevcut problemleri çözümleneceği söylenebilir (Gibson 2012, Barbero 2011, Kaw 2006).

2.3. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin doğası ve yapılarının açıklanmasıyla, bu malzemeler üzerinde geçerli sınıflandırmalar yapılmaktadır. Malzeme kombinasyonları (örneğin; metal-organik veya metal-inorganik), bileşen fazların karakteristikleri (örneğin; matriks sistemleri veya tabaka yapılar), bileşenlerin dağılımları (örneğin; sürekli, süreksiz), fonksiyonları (örneğin; elektriksel veya yapısal) ve özellikleri göz önüne alındığında, kompozit malzemeler çok değişik gruplarda sınıflandırılabilir. Yapısal bileşenlerin şekline göre yapılan genel bir sınıflandırma sistemi aşağıdaki gibidir;

1. Fiberli kompozitler, fiberler + matriks veya fiber ile matriksiz yapı.
2. Levhasal kompozitler, düz plakalar + matriks veya levha ile matriksiz yapı.
3. Partikül kompozitler, partiküller + matriks veya partikül ile matriksiz yapı.
4. Doldurulmuş (veya iskelet) kompozitler, sürekli bir iskelet matriksin ikincil bir malzeme ile doldurulması.
5. Tabakalı kompozitler, farklı bileşen tabakalarından oluşmuş kompozit.

Kompozit malzemeler, kullanılan matriks malzemesine göre de üç ana sınıfa ayrılmaktadırlar. Bunlar sırasıyla metal, seramik ve polimer matriksli kompozitlerdir.

2.3.1. Metal kompozitler

Metal kompozitlerde, matriks malzemesi olarak mukavemetli ve hafif metaller kullanılır. En yaygın olanları alüminyum, titanyum ve magnezyumdur. Takviye olarak da berilyum, molibden, çelik ya da tungsten elyaflar kullanılır. Bu tür kompozitlerde metalik faz takviye malzemeleri ile eritme vakum emdirme, sıcak presleme ve difüzyon kaynağı gibi ileri teknikler uygulanarak metal kompozitler elde edilirler.

Bu kompozitlerde diğerlerinde olduğu gibi kullanılan takviye malzemeleri yapıya mukavemet ve tokluk kazandırırken metal matriks de takviye malzemesini bir arada tutar, gerilmeleri ve yükleri şekil değiştirerek karşılar. Bu kompozitler, uzay ve havacılık alanlarında kullanımı tercih edilmektedir. Örneğin, uzay teleskobu, platform taşıyıcı parçalar, uzay haberleşme cihazlarının reflektör ve destek parçaları gibi veya yüksek sıcaklık dayanımlarının mükemmelliği nedeniyle, uçak motorlarında kullanılmaktadırlar.

2.3.2. Seramik kompozitler

Seramik malzemeler çok sert ve kırılırlar. Bunun yanında yüksek sıcaklıklarda bile yüksek elastik özellikler gösterirken kimyasal olarak inerttirler ve ayrıca düşük yoğunluk gibi özellikler sergilemektedirler. Seramik malzemeler termal şok direncinin ve tokluğunun düşük olduğu malzemelerdir. Dolayısıyla kullanımları sırasında ani hasar sergilediklerinden tehlikeli durumlara yol açacak özelliktedirler. Seramik malzemelerin seramik fiberler ile takviye edilmesi durumunda, mukavemet yükselmekte ve tokluk değerleri artmaktadır. Bu uygulamayla monolitik seramiklere oranla tokluk 20 kata kadar arttırılabilmektedir. (Krenkel, 2008)

Seramik kompozit malzemelerde yapısal ve fonksiyonel nitelikli, yüksek teknoloji seramikler kullanılmaktadır. Başlıcaları Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , B_4C , CbN, TiC, TiB, TiN, AlN'dir. Bu bileşikler değişik yapılarda olup amaca göre bir ya da bir kaç beraber kullanılarak seramik matrisli malzemeler elde edilir. Seramik matrisli kompozitlerin üretimleri iki aşamalı bir süreçtir. Birincisi takviye malzemelerinin matris içine verilmesi ve ikincisi ise matrisin yoğunlaştırılmasıdır. Sandviç zırhlar, çeşitli askeri amaçlı parçalar ile uzay araçları bu ürünlerin başlıca kullanım yerleridir. (Low 2014)

2.3.3. Polimer kompozitler

Kompozit malzemelerin % 90'ı polimer esaslı matrislerle üretilmektedir. İleri plastik-polimer grubu matris malzemelerin çoğunlukla elyaf formunda sert, dayanıklı malzemelerle takviye edilmeleri bu gruptaki kompozit malzemeleri oluşturur. En tipik örnekleri artık günümüzde gelenekselleşmeye başlayan ve "fiberglas" olarak bilinen poliester esaslı reçinelerin cam elyafla takviyesiyle üretilen malzemelerdir.

Polimer kompozitler diğer matrislere göre çok çeşitlidir. Polimerin üretimi ve çeşitliliği daha fazladır ayrıca erime sıcaklığı ve yoğunluğu düşük, kolay şekillendirilebilir, kimyasal reaksiyona ve korozyona, neme dayanıklı, kolay işlenirler fakat kolay yanarlar, kaynak edilebilirler ve en önemlisi ucuzdurlar (Hanemann 2010).

Polimer malzemelerin ısıl genişleme katsayıları, yorulma, çatlama ve kırılma, çekme, eğme dayanımları gibi özelliklerin iyileştirilmesi için cam, karbon, aramid gibi fiberler veya seramik parçacıkları katkılanmaktadır. Fiber katkılanmış polimer kompozitler ve seramik partikülü katkılanmış polimer kompozitler endüstride çok geniş kullanım alanına sahiptir (Breuer and Sundararaj 2004).

2.4. Polimer Kompozit Malzemelerde Ana Bileşenler

Polimer kompozit malzemeler organik bir matris (taşıyıcı faz) ve matris içinde dağılan inorganik partiküllerden (dağılan faz) oluşurlar. Kompozitlerin fiziksel özelliklerini partiküllerin türü, büyüklüğü, şekli ve miktarı belirler. Partikül miktarı arttıkça, organik matris oranı düşer ve genellikle ısıl genişleme katsayısı, polimerizasyon büzülmesi, su absorpsiyonu azalır, dayanıklılığı artar (Hanemann 2010, Craig 2005).

Kompozit malzemelerde organik polimer matriks ile inorganik faz arasında bağlanmaya ara faz (silane coupling phase) denir. İnorganik ve organik matriks arasındaki bağlanmayı sağlayan kimyasallar birleştirici ajan veya modifikatörlerdir. Bu modifikatörlerin bir ucu partikül yüzeyindeki hidroksil grupları ile diğer ucu organik matriksteki polimer yapısı ile bağlanmaktadır. Bu tür bir bağlanma ile partiküllerin polimer matriks içerisinde hem homojen dağılımı sağlanmakta hemde partiküllerin polimer yapısına bağlanması ile kompozit malzemelerin fiziksel ve mekanik özellikler geliştirilmektedir (Abboud vd 2000).

2.4.1. Kompozit malzemelerde polimer matriksler

Polimerler molekül ağırlığı yüksek olan karmaşık organik molekül zincirleridir. Genellikle çok sayıda tekrarlanan “mer” diye adlandırılan basit ünitelerden oluşur. Bunların adlandırılmasında çok sayıda anlamına gelen “poli” kelimesi ile “mer” kelimesi birleştirilir. Polimerler için çeşitli sınıflandırmalar yapılmaktadır.

Polimerler kaynaklarına göre;

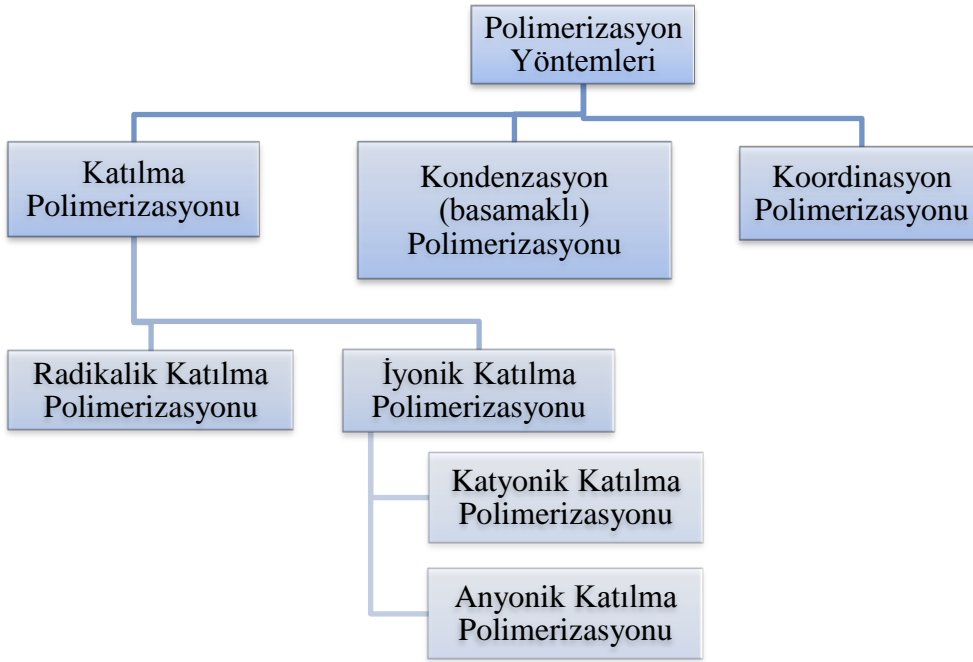
- I. Sentetik ve Organik Polimerler
- II. Biyopolimerler (Doğal Polimerler); Proteinler, Polisakkaritler, Doğal Kauçuk
- III. Yarı Sentetik Polimerler
- IV. Anorganik Polimerler

Polimer zincir yapısına göre;

- I. Doğrusal Polimerler
- II. Dallanmış Polimerler
- III. Çapraz Bağlı Polimerler (3-D)
- IV. Merdiven (Ladder) Polimerler

şeklinde sınıflandırılmaları mümkündür. Ayrıca polimerler sentez yöntemlerine göre de sınıflandırılmaktadır.

Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler, polimerleşme mekanizmaları göz önüne alındığında temelde katılma polimerizasyonu, basamaklı polimerizasyon (kondensasyon polimerizasyonu) ve koordinasyon polimerizasyonu adı altında üçe ayrılır. Şekil 2.3’te bu yöntemler gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Polimerlerin sentezinde kullanılan yöntemler

Katılma polimerizasyonunda monomerler doğrudan birbirlerine katılarak makromolekül zincirleri oluştururlar. Zincir polimerizasyonu; serbest radikaller veya iyonlar (katyon / anyon) üzerinden yürümektedir.

Radikalik polimerizasyon 3 basamakta oluşmaktadır; başlama, çoğalma ve sonlanmadır. Başlama basamağında monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yollarla aktifleştirilerek radikal oluştururlar; çoğalma basamağında monomer radikalleri diğer monomere katılır; sonlanma basamağında ise iki radikal grup karşı karşıya gelir ve sonlanır.

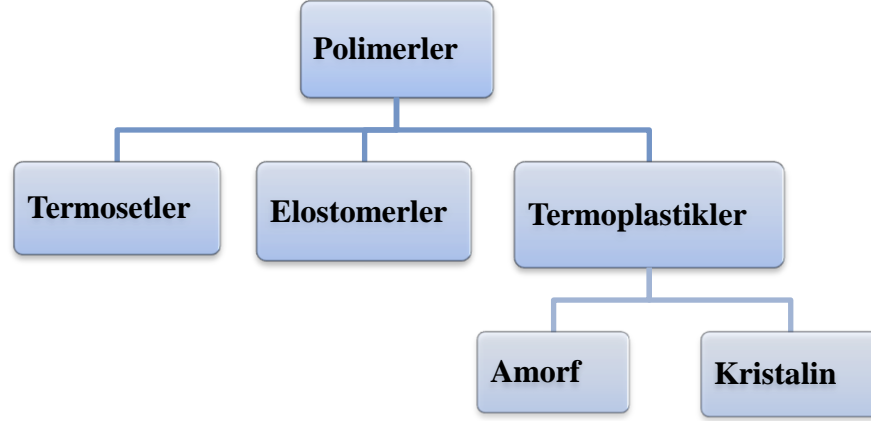
İyonik katılma polimerizasyonu artı yüklü merkezler üzerinden yürüyen katyonik ve eksi yüklü merkezler üzerinden yürüyen anyonik katılma polimerizasyonu olarak ikiye ayrılmaktadır (Saçak 2002).

Kondenzasyon polimerizasyonunda, benzer veya farklı yapıdaki polifonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasından genellikle küçük bir molekülün ayrılmasıyla elde edilir. Burada en önemli koşul, monomerlerin polifonksiyonel oluşudur. “-OH, -COOH, -NH₂” gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler amitleşme, esterleşme vb. reaksiyonlarla genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ vb küçük moleküllerin ayrılmasıyla kondenzasyon polimerlerini oluştururlar (Saçak 2002).

Koordinasyon polimerizasyonu Ziegler ve Natta tarafından geliştirilmiştir. Bu polimerizasyon yönteminde cis ve trans stereospesifik izomerler doğrusal zincirler daha elverişli koşullarda gerçekleştirilir. Ziegler katalizörü, koordinasyon

polimerizasyonunun başlama başamağında kullanılır. Kullanılan monomer elde edilen komplekse katılarak polimerleşme sağlanır (Coates 2002).

Ayrıca polimerlerin termal davranışları dikkate alındığında ASTM D883 80c'ye göre Şekil 2.4'te görüldüğü gibi üç grupta incelenebilirler (Aldousiri 2013).



Şekil 2.4. Polimerlerin termal davranışlarına göre sınılandırılması

2.4.1.1. Termoset polimerler

Termosetler yoğun çapraz bağ içeren üç boyutlu sert polimerlerdir. Isı ile eritilemezler ve yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunurlar.

Bu polimerlerde polimerizasyon işlemi, malzemeyi içeren monomerlerin bir araya getirildiği reaktörde başlar ve kalıplama işlemi sırasında biter. Termosetleri oluşturan en önemli polimerler (Vaia 2002); alkidler, melamin, epoksi, fenolikler, polyester, poliüretan örnek olarak gösterilebilir.

Termoset reçineler, ısıtılma ile erimezler sadece kalıba yapı taşları enjekte edilir ve ısıtılarak polimerizasyonla şekillendirilebilirler. İnşaat, uzay, denizcilik ve havacılık alanlarında kullanılmaktadırlar. Poliesterler, epoksiler, vinilester, fenolikler, polimidler ve poliüretanlar gibi polimerler bu gruba girmektedirler (Enşici 2008, Carrandi 2008).

2.4.1.2. Elastomer polimerler

Elastomerler (kauçuklar), esnek ve elastik malzemelerdir. Elastomerler fiziksel güç karşısında çözülme ve güç ortadan kalktığında yeniden kıvrılabilme özelliğine sahip düzensiz bir moleküler yığın oluşturan, kauçukumsu yapıdaki polimerlerdir. Çekme ile yüksek oranda uzama gösterirler ve çekme kuvveti kalktığında hızla ilk boyutlarına dönerler. Bu yetenekleri polimer zincirleri arasındaki az orandaki çapraz bağdan kaynaklanır. Çekme etkisi ile moleküler düzeyde polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayar, ancak çapraz bağlar kalıcı akışı önler ve kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk

pozisyonlarına geri dönerler. Çapraz bağ oluşumundan sonra elastomerlerin erimesi söz konusu değildir (Koo 2005).

Sentetik kauçuk türleri; stiren-bütadien kauçuk, poliizopren, polibütadien, polikloropren, akrilonitril-bütadien kauçuk, bütül kauçuk, etilen-propilen kauçuk, silikon kauçuk, polisülfid kauçuk, klorosülfonatlı polietilen, poliakrilat kauçuk, florokarbon kauçuklar, kloro polietilen, epiklorohidrin kauçuk, etilen – akrilik kauçuk örnek olarak gösterilebilir.

2.4.1.3. Termoplastik polimerler ve termoform

Termoplastikler, plastik kelimesini tam olarak karşılayan gruptur ve günlük hayatta en sık kullanılan polimerler içerisinde yer almaktadır. Doğrusal ya da dallanmış zincirler içerirler. Isı etkisi ile yumuşar ve erirler, yeniden şekillendirilebilirler. Termoplastikler kristalin ya da amorf yapılarda olabilirler. Amorf bir polimerde, zincirler arasındaki düzenlenme rastgeledir ve belli bir düzen göstermez. Kullanılan plastikler genelde kristalin ve amorf bölgeleri birlikte yapılarında taşırlar, yani yarı-kristalindirler. (Saçak 1998)

Termoplastikler ısı ve basınç altında yumuşayan, akan ve bu durumda şekillendirilebilen ve soğutulduklarında sertleşebilen (katı halini alan) polimerlerdir. Ayrıca tekrar ısıtıldıklarında tekrar yumuşar, şekil alır ve soğuduğunda tekrar sertleşebilirler. Bu şekillendirme sırasında hiçbir kimyasal değişikliğe uğramazlar. Bunun yanı sıra uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece çeşitli yöntemlerle şekillendirilebilirler. Genellikle yoğunlaşma polimerizasyonu ile elde edilen termoplastiklerin polimerizasyon işlemi reaktörde tamamlanır. Bu işlemin sonucu olarak yan zincir ya da gruplar içeren uzun zincir molekülleri meydana gelir. Termoplastik grubunu oluşturan en önemli polimerler (Enşici 1998); metakrilatlar, akrilikler, fluoroplastikler (PTFE, FEP ve PFA; CTFE; PVDF; ETFE ve ECTFE), naylon (Poliamid), polikarbonatlar, polietereterketon, polieterimid, poliimid, poliolefinler (Polietilen; Polipropilen), polistiren ve polivinil klorür örnek olarak gösterilebilir.

Termoplastik reçineler düşük sıcaklıklarda yüksek elastiklik modülü ve kayma modülü gösterirler. Bu polimerlerden yapılan malzemeler çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Otomotiv alanında otomobilin iç kısım aksamalarında ve kaput altı uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Paketleme alanındaki uygulamaları karbonatlı içecek şişelerinden, plastik sargılara kadar geniş bir alanı kapsamaktadır (Koo 2006). Bu nedenle dünyada en çok üretilen ve kullanılan polimer sınıfıdır. Düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen, lineer düşük yoğunluklu polietilen, yüksek mol kütleli polietilen, polivinilklorür ve vinil kopolimerleri, polistiren, polipropilen ve termoplastik poliamid gibi polimerler bu gruba girmektedirler (Enşici 2008).

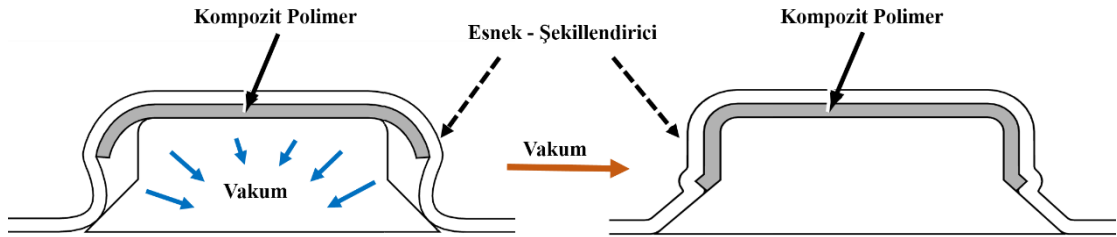
Ayrıca polimetakrilat bazlı polimerler de bu sınıfta olup mükemmel boyutsal kararlılıkları, iyi optik geçirgenliği, korozyona direnci ve iyi mekanik dayanımlarından dolayı yüksek performanslı camsı polimerler sınıfının en önemlisidir. Polimetakrilat bazlı polimerler bu özelliklerinden dolayı biyomedikal malzemelerde, diş ve birçok cerrahi operasyonda oldukça önemli olmasının yanında elektronik ve optik uygulamalar

için ayrı bir önemi olan mühendislik malzemesidir. Bu nedenle polimetakrilat bazlı malzemeler yukarıda bahsedilen uygulama alanları için mevcut teknolojilerde sıklıkla kullanılmakta ve tercih edilmektedir (Felton 2008, Albrecht 2013).

Birçok alanda kullanılan polimetakrilat bazlı malzemelerin kullanım alanları dikkate alındığında literatürde farklı çalışmalara rastlanmaktadır.

Termoplastik polimerlerin ısı ile şekillendirilmeleri (Termoform); ısı ile yumuşayan, akan ve bu durumda şekillendirilebilen ve soğutulduklarında mevcut halini koruyan termoplastikler, bu özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Polimetakrilat bazlı polimer ve/veya kompozitler termoplastik özellik gösterirler. Üretim aşamasında standart boyutlarda plaka şeklinde hazırlandıktan sonra kullanım öncesi arzu edilen boyutlara getirilerek ısı ile şekillendirilmektedir.

Termoform polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) veya erime noktası (T_m) üzerindeki sıcaklıkta film ya da plakaların vakum veya basınç altında şekillendirilmesidir (Ashter 2014, O'Connor 2012). Viskoelastik özellikten dolayı polimer, ısıtma ile yumuşar ve uygun koşullar sağlandığında Şekil 2.5'te görüldüğü gibi kalıplar aracılığı ile vakum uygulanarak istenilen şekil verilir (Choo 2008, Karamanou 2006, Ahzi 2007). Medikal alandan elektronik cihazlara, polimer kompozitlere kadar birçoak malzemede bu yöntem kullanılarak şekillendirme yapılmaktadır (Sala vd 2002, Billon 2008, Yamaguchi 2002, Ashton 2011, Stephenson ve Ryan 1997).



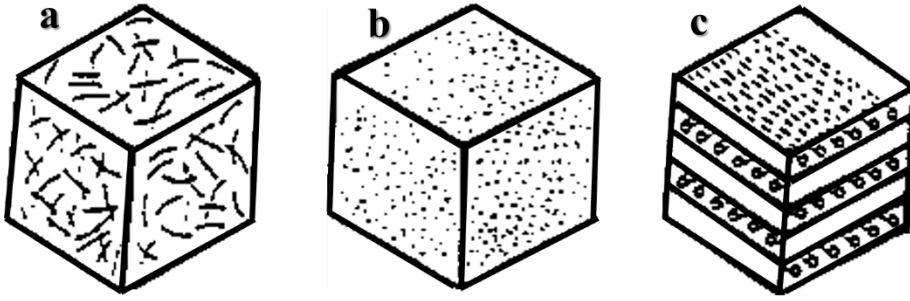
Şekil 2.5. Isıtılmış termoplastik örneğin vakum uygulanarak şekillendirilmesi

Bağlayıcı matriksi polimetakrilat olan çeşitli katkı malzemeleri ile desteklenmiş kompozit malzemelerin ısıyla 150-200 °C'de kolayca şekillendirilebileceği gösterilmiştir. WO0029480 patentinde ağırlıkça %20-89 oranında akrilik bir kopolimer, ağırlıkça %10-80 oranında alüminyum hidroksit, magnezyum hidroksit ve baryum sülfat içeren gruptan seçilen bir dolgu malzemesi ve ağırlıkça %1-40 oranında dekoratif partiküllerden oluşan ve şekillendirilebilen bir kompozisyon tanımlanmıştır (Rostami 2000).

2.4.2. Kompozit malzemelerde dolgu maddeleri

Kompozit malzemelerin yapısında bulunan inorganik yapı, matriks içine dağılmış olan çeşitli şekil ve büyüklükteki kuartz, borosilikat cam, lityum alüminyum silikat, stronsiyum, baryum, çinko, baryum alüminyum silikat ve silisyum karbür gibi inorganik doldurucu partiküllerden oluşur. (Dayangaç 2000). İnorganik dolgu maddeleri kompozite ne kadar çok ilave edilirse mekanik ve fiziksel özellikler de o kadar artar. (Türkün 2009).

Yapılarında çok sayıda farklı dolgu malzemeleri kullanılabilen kompozitlerin gruplandırılmasında kesin sınırlar çizmek mümkün olmamakla birlikte, yapısındaki malzemelerin formuna göre bir sınıflama yapmak mümkündür. Şekil 2.6. a.'da liflerin kullanılmasıyla elde edilen kompozit malzeme; Şekil 2.6. b.'de metalik veya seramik parçacıklarının katkılanmasıyla hazırlanan kompozit malzeme ve Şekil 2.6. c.'de ise grafit, tabakalı silikatlar ve diğer tabakalı mineraller ile hazırlanan kompozit malzemeler görülmektedir.



Şekil 2.6. Kompozitlerin dolgu malzemelerine göre sınıflandırılması

Polimerik kompozitler, dolgu maddelerinin organik polimer matriks içerisinde dağıldığı malzemelerdir (Krishnamoorti 2001, Hussain 2006). Birçok şekil ve boyutta dolgu maddeleri bulunmaktadır. Dolgu maddeleri geometrilerine göre; parçacıklar (silika, metal ve diğer organik ve inorganik parçacıklar), tabakalı materyaller (grafit, tabakalı silikat ve diğer tabakalı mineraller) ve lifli materyaller (nanolifler ve nanotüpler) olmak üzere üç kategoriye ayrılmaktadır (Thostenson 2005). Lifler ve karbon nanotüpler lifli dolgu maddelerinin örneklerini oluştururken, karbon siyahı, silika nanoparçacığı dolgu maddeleri olarak sınıflandırılabilirler. (Thostenson 2005, Koo 2004). Kullanılan metotlar ve kazanılan özellikler dolgu maddelerinin geometrisine bağlı olduğu için, bu tür bir sınıflandırmanın polimer kompozitleri tartışmada en etkili yol olduğu belirtilmektedir (Ajayan 2003).

Bu üç grupta açıklanan dolgu maddelerinin polimer matrikse kazandırabileceği özellikler ve buna bağlı olarak elde edilen malzemenin kullanılabileceği uygulama alanlarına Çizelge 2.1'de örnekler verilmiştir (Paul 2008).

Çizelge 2.1. Dolgu maddelerinin sağladığı özellikler ve kompozitlerinin uygulama alanları

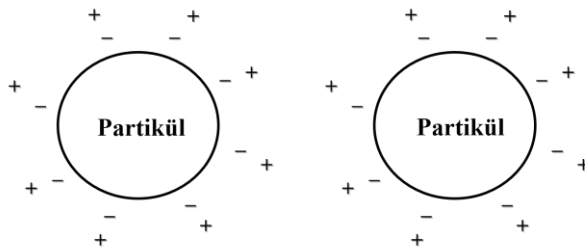
Dolgu Maddesi	Özellikler	Uygulama Alanları
Kil	Alev dayanıklılığı, bariyer özellikleri, polimer karışımları için bağdaştırıcı	Elektrik Kabloları, Paketleme
Karbon Nanotüpler	Elektrik İletkenliği, Yük Taşıma	Elektrik/elektronik/optoelektronik
Gümüş	Anti-mikrobiyal	Sağlık
ZnO	UV adsorpsiyonu	UV filtreler
Silika	Viskozite Modifikasyonu	Boya, Yapıştırıcı
CdS, CdTe	Yük Taşıma	Fotovoltaik Hücreler
Grafit	Elektriksel iletkenlik, bariyer yük taşıma	Elektrik/elektronik

2.4.2.1. Seramik partikülü yüzey modifikasyonu

Partiküller içerisinde bulunduğu sistemin fiziksel özelliklerini değiştirir. Disperse olmuş ortamdaki partiküller Brownian hareketleri sergiler ve böylece aralarında sık sık çarpışmalar meydana gelir. Sistemin kararlılığı partiküller arasında meydana gelen çarpışmalara bağlı olarak belirlenir, eğer çarpışma eylemi sonrası iki partikül bir arada kalıyor ise sistem kararsızlaşmaktadır. Bu noktada çekme ve itme kuvvetleri olmak üzere iki etkileşim durumundan söz edilebilir. Eğer çekim kuvvetleri baskın ise zamanla tüm partiküllerin bir araya gelmesiyle çökelmeler gözlenecektir, eğer itme kuvvetleri etkili ise sistem dispersiyonu bozulmadan kalmaya devam edecektir. (Dekker 1980.)

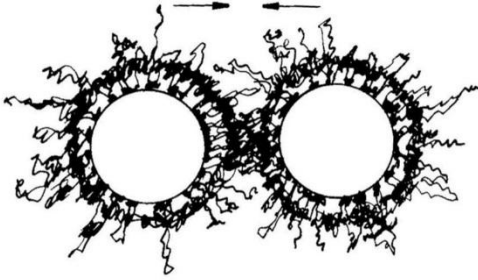
Partiküller arasındaki bu çekim kuvvetleri sonucu meydana gelen birleşmeleri ortadan kaldırmak için partikül yüzeyleri çeşitli özellikler gösteren ajanlar ile modifiye edilmektedir. Böylece iki partikül arasındaki çekim kuvvetleri engellenmektedir. Bu durumun sağlanabilmesi açısından partikül yüzeyleri dikkate alındığında; 3 tür stabilizasyondan söz edilmektedir; elektrostatik, sterik veya elektrosterik stabilizasyon şeklinde olabilir.

Şekil 2.7’de görüldüğü gibi; elektrostatik stabilizasyonla partiküller etrafında yüklü gruplar oluşturularak, yüzeye adsorblanan yükler sayesinde parçacıklar birbirlerini iterek çökme engellenmektedir.



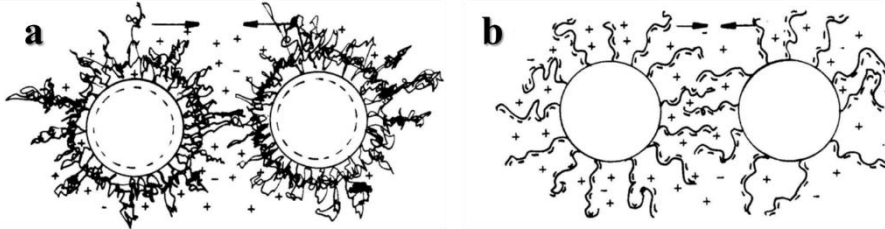
Şekil 2.7. Disperse olmuş partiküllerde elektrostatik stabilizasyon

Şekil 2.8’da partikül yüzeyi makromoleküller ile modifiye edilerek sterik stabilizasyonun sağlandığı görülmektedir (Shi 2002).



Şekil 2.8. Disperse olmuş partiküllerde sterik stabilizasyon

Diğer stabilizasyon yöntemi ise Şekil 2.9’de görüldüğü gibi elektrostatik ve sterik stabilizasyonun bir arada bulunması ile elektrosterik stabilizasyon ile sağlanır.

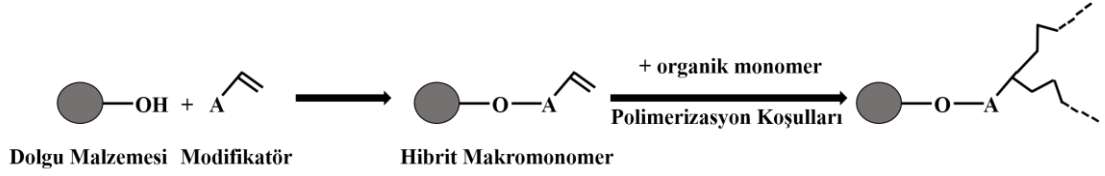


Şekil 2.9. Elektrosterik stabilizasyon: (a) İyonik olmayan polimerler ile yüklü partiküller; (b) polielektrolitler yüklenmemiş parçacıklara bağlı

Bu üç tür stabilizasyon ile polimer matrisi oluşturan monomer karışımı içerisinde seramik partikülleri kararlı şekilde kalmaları mümkündür. Yalnız kompozit malzemedeki seramik partikül miktarının artırılması sonucu meydana gelen istenmeyen durumlar nedeniyle partiküllerin polimere bağlanması önerilmektedir (Piascik 2009, Lewis 2000, Kelly 2007, Abboud 1997).

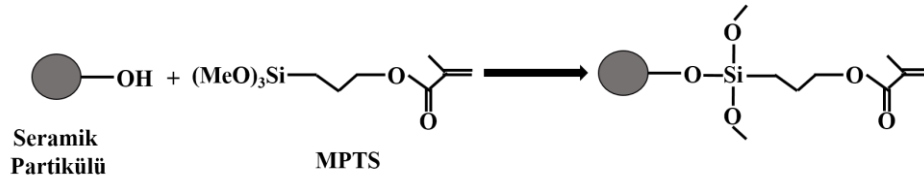
Seramik partikülleri polimerlere üstün mekanik, termal, elektriksel, magnetik gibi özelliklere sahip kompozit malzemelerin elde edilmesi amacıyla ilave edilirler. Böylece kompozit malzemeler hem polimerin temel özelliklerini sergiler hemde katkılanan seramik partiküllerinin özelliklerini gösteren yeni malzemeler elde edilir. Elde edilen bu özelliklerdeki en önemli temel şart polimer matrisi ile katkılanan partikül arasındaki kuvvetli etkileşimler ve bağlanmalar ile sağlanır (Cousin ve Smith 1994).

Hazırlanan çözeltide arafaz tutunmasının geliştirilmesi için seramik partikülü ile polimer matrisi arasında kovalent kimyasal bağ kurulmasını gerektirir. Bunun için seramik partikülünün yüzeyi (hidroksil grupları vasıtasıyla) polimerleşebilir grup ile modifiye edilmesiyle sağlanır, böylece organik monomer ile kopolimerizasyonu gerçekleşir ve Şekil 2.10’da görüldüğü gibi inorganik-organik hibritlerin oluşmasıyla sonuçlanan bir proses meydana gelir.



Şekil 2.10. Kompozitlerde dolgu malzemesinin yüzey modifikasyonu

Seramik partikülleri ile silan bağlayıcı (coupling) ajanların kullanımıyla ilgili birçok bilgi literatürde bulunmaktadır (Fana vd 1998, Demir 2007, Abboud 2000). Şekil 2.11 hidroksil fonksiyonel grup taşıyan seramik partikülünün MPTS ile modifiye edilmesini göstermektedir (Abboud 2000).



Şekil 2.11. Seramik partikülü yüzeyinin MPTS ile modifikasyonu

Kompozit malzemelerin hazırlanmasında kullanılan seramik partiküllerinin sentez öncesi monomer çözeltisi içerisinde kararlı olması diğer önemli bir durumdur. Aksi durumda partiküllerin aglomerasyonu sonucu meydana gelen çökelmeler kompozit malzeme özelliklerinin homojen olmasını etkilemektedir. (Chen 2011, Abboud 2000, Demir 2006).

2.5. Kompozit Malzemelerde Diğer Katkı Maddeleri

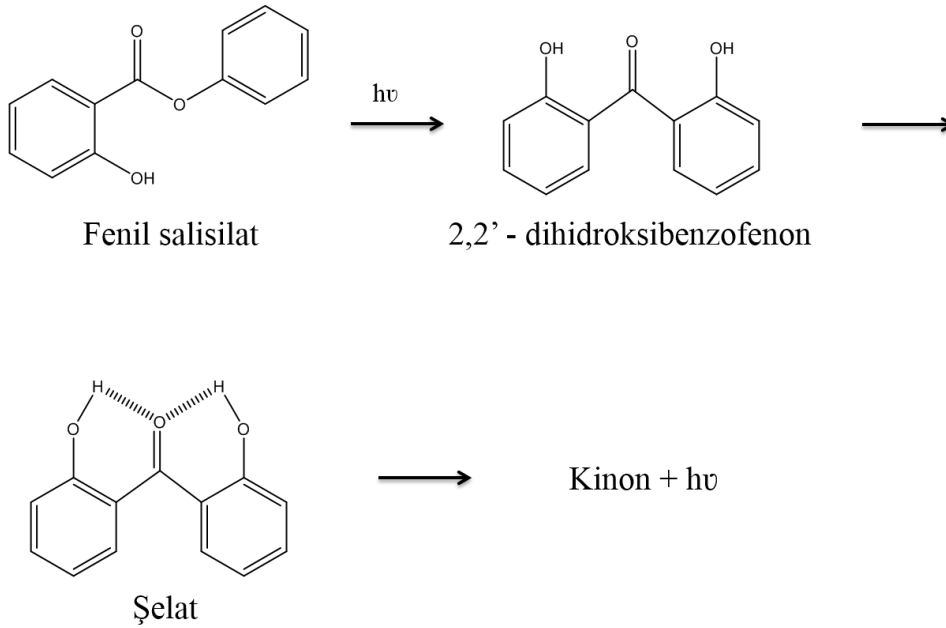
Kompozitlerde katkı malzemeleri ürünün özelliklerini değiştirmek, prosese yardımcı olmak ve elde edilen malzemelerde yeni özellikler sağlamak amacıyla ilave edilir. Katkı malzemeleri genellikle katı veya sıvı olarak ilave edilebilirler. Bunlar genellikle mevcut formülasyonda hazırlanan monomer karışımına mekanik olarak katılırlar, katkı malzemesinin özelliklerine göre sonradan kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilir. Kullanılan katkı malzemeleri çoğu zaman mevcut ürünlerin mekanik ve fiziksel özelliklerini değiştirmemektedir.

PMMA bazlı kompozit malzemelerden beklenen kullanım alanlarına bağlı mekanik, esnek, çizilme ve aşınmalara dayanıklı gibi özelliklerinin yanında kozmetik ve görsel açıdan farklı özelliklerin de sağlanması bu malzemelerin kullanım alanlarını bir kat daha arttırmaktadır.

2.5.1. Kompozit malzemelerde UV dayanım/direnç özelliğinin sağlanması

Güneşten kaynaklanan yüksek enerjili radyasyon atmosfer tarafından absorbe olur ve 280 – 400 nm (UV) aralığındaki radyasyon Dünyamız yüzeyine ulaşır. Bu radyasyonun enerjisi kovalent bağları kırmaya yeterli olduğundan organik polimer yapılarının zamanla bozulmasına neden olmaktadır. İnsan cildindeki etkilerine benzer sentetik polimerlerde UV ışınlarından etkilendiğinden uzun yıllardır güneşin zararlı ışınlarından korunmak için güneş kremlerinde fenil salisilat'ın kullanımı şaşırtıcı değildir.

Şekil 2.12'de görüldüğü üzere fenil salisilat yüksek enerjili radyasyon varlığında 2,2'-dihidroksibenzofenon'na dönüşmektedir. Enerji transferi olarak rol alan dihidroksibenzofenon'lar şelat oluşturmak üzere enerji absorblar ve kinon türevlerinin oluşmasıyla uzun dalga boyunda enerji açığa çıkarırlar. (Charles 2003)



Şekil 2.12. Fenil salisilat'ın UV koruma mekanizması

Birçok ticari UV stabilizatörleri mevcuttur. Perdelenmiş / saklanmış amin esaslı ışık stabilizörleri (Hindered Amine Light Stabilizers, HALS), polimerlerdeki foto-oksidasyon proseslerini, serbest radikal ve peroksit ara ürünleri ile kimyasal reaksiyona girmek vasıtasıyla durdururlar. Poliolefinler (PE, PP, TPO, TPE), boya, stirenik polimerler, poliamitler, poliüretanlar, poliasetaller, polimetakrilatlar, yapıştırıcılar ve dolguların stabilizasyonunda çok etkindirler. HALS'ler ayrıca polimerin termal oksitlenme kararlılığına da katkıda bulunurlar.

Özellikle dış ortam koşullarında kullanılan ve UV ışığına maruz kalan polimetakrilat yapısındaki malzemelerin rengi ve yapısında meydana gelen değişiklikleri engellemek amacıyla 2-hidroksi-4-n-octoksibenzofenon, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebakat, 2-(2H benzotriazol-2-il)-4,6-ditertpentilfenol gibi UV stabilizatörleri kullanılmaktadır (Theil 2008, Müller 1997).

US5.063.112 ve US 6,444,311 patentlerinde darbelere dayanıklı bariyer filmlere %0,01 ila %1 oranlarında UV stabilizatör katkılanarak UV ışınları kaynaklı malzeme yapısında meydana gelen problemler engellenmiştir (Gross 1991, Friedman 2002).

2,2,6,6-tetrametil piperidin gibi sterik engelli amin bileşiği polimetakrilat yapısına katkılандığında olumlu yönde etkiler gözlenmiştir (Hosch 1985). Ayrıca düz zincirli alifatik alkol ve yüksek kaynama noktasına sahip hidroksil grubu içeren bileşikler kullanılarak hazırlanan UV bozunmaların karşı dirençli polimetakrilat temelli polimer örneklerde güneş ışınlarının etkilerine bağlı bozulmaların azaldığı saptanmıştır. (Roach vd 1995).

2.5.2. Kompozit malzemelerde alev geciktirici özelliğın sağlanması

PMMA bazlı polimerlerin sahip olduğu birçok üstün özelliğine rağmen yanma dirençlerinin düşük olması en büyük dezavantajlarıdır. Bu nedenle PMMA bazlı kompozitler hazırlanırken genellikle yangın geciktiricilerden yararlanır. Halojenür ve fosfor içeren yangın geciktiricilerin toksik etkilerinde dolayı anorganik yapıdaki yangın geciktiricilerin kullanımı oldukça yaygın hale gelmiştir. Bu amaçla alev geciktirici olarak melamin bazlı kimyasal bileşiklerin kullanımı ilgi çekici hale gelmiştir (Laoutid 2009).

Yapılan çeşitli çalışmalarda PMMA bazlı polimerlerde yangın geciktirici olarak alüminyum hidroksit kullanılmıştır (Daimatsu 2007). Polimetakrilat bazlı malzemelere %55-80 aralığında alüminyum hidroksitin eklenecek elde edilen örneklerde termal dayanım sağanmıştır (Duggins vd 1974). Dupont firmasının Corian ürününe ait US5.444.115 patentinde ise polimetil metakrilat yapısına alüminyum trihidrat ve aramid veya karbon fiber katkılanması ile örneklerin yanmaya başlama süreleri ortalama %50 oranında arttırıldığı söylenmektedir (Hu 1995).

2.5.3. Kompozit malzemelerde hidrofob - kolay temizlenebilir özelliğın sağlanması

Temizlenmesi kolay yüzeyler yıllardan beri çok iyi bilinen hidrofob ve pürüzsüz yüzeylerdir. Bilindiği gibi, bu tip yüzeylerden kiri uzaklaştırmak zor değildir. Kompozit

polimer malzemelerin pürüzsüz yüzeye sahip olmaları yüzeylerine temas eden çeşitli kirleticilerin kolay temizlenmesine katkı sağlamaktadır fakat yeterli değildir. Bu nedenle yüzeylere hidrofobik özellik kazandırılması ile kolay temizlenebilir hale getirilmektedirler.

Akrilik ve metakrilik temelli polimerlerde veya kompozitlerde hidrofobik karakterin sağlanabilmesi amacıyla çok sayıda çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda viniliden poliflorit, floro(met)akrilat (co)polimer, flor içerikli uretan bileşikleri, flor içerikli izosiyanat bileşiklerinin kullanılmasıyla hidrofobik özellikler sağlanmıştır (Strassel vd 1993, Carlson vd 2006, Moore 2007, Qiu 2007).

US 7,345,123 B2 nolu patentte 2-floroakrilat monomeri kullanılarak sentezlenen polimerlerin su ile yapmış oldukları temas açılarının ortalama 100° olduğu gösterilmiştir (Qiu 2008). Ayrıca benzer şekilde kolay temizlenebilir özellik için polimer kompozisyonunda ağırlıkça % 2-7 oranında poliperfloroetilen, florokarbon elastomer, hidrofob silisilik asit veya silikon elastomerinin kullanılmasıyla kolay temizlenebilir özellikten bahsedilmiştir (Hajek 2010).

Nielsen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda dental alanda kullanılan polimetakrilat türevli malzemelere poli (alkil)metakrilat katkılanmasıyla sağlanan hidrofobik karakter ile meydana gelen asit korozyonunun azaldığı bulunmuştur (Nielsen 2011).

2.5.4. Kompozit malzemelerde anti-bakteriyel özelliğin sağlanması

Mikroorganizmalardan kaynaklanan mikrobiyal kirlilik insan yaşamında çeşitli problemlere neden olmaktadır. Enfeksiyonları önlemek için tamamen steril bir ortam oluşturmak olanaksızdır fakat mikroorganizmaların sayısının artmasını engelleyecek önlemlerin alınması mümkündür. Günümüzde mikroorganizmaların yoğun olarak bulunduğu alanlarda (mutfak, okul ve hastane donanımları, ev eşyaları, implant vs.) kullanılan malzemelerin “anti-bakteriyel” özelliğe sahip olarak üretilmesi büyük önem kazanmıştır. Böylece daha sağlıklı ortamların oluşturulması mümkün olabilmektedir.

Malzemelerin içerdikleri anti-bakteriyel (AB) maddelere göre bu malzemeler; mikroorganizmaların sadece bölünmesini engelleyen ancak öldürmeyen statik etkiye, diğeri ise tamamen bakteri hücre yapısını bozarak ölmesini sağlayan bakterisit etkiye sahip olanlar olmak üzere iki alt sınıfta incelenir. Her iki etki sonucunda da ortamdaki mikroorganizmaların çoğalması engellenerek hijyenik ortamlar sağlanabilir.

Anti-bakteriyel ajanlar anorganik ve organik olarak sınıflandırılabilir. Son zamanlarda gümüş dikkatleri üzerine çekmeyi başarmış olup, polimerik materyaller içine Ag⁺ iyonlarının katkılanması yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Gümüş ilaveten en bilinen diğer AB malzeme bakırdır. Etki mekanizmasının gümüşünkine benzer olduğu, bakırın anahtar enzimlerin -SH grupları ile tepkimeye girerek AB etki gösterdiği düşünülmektedir. Yoon ve ark. bakır partiküllerinin gümüş ile karşılaştırıldığında *E. Coli* ve *Bacillus subtilis*'a karşı daha iyi AB etki gösterdiğini tespit etmişlerdir [49]. Yapılan diğer çalışmalarda ise gümüş ve bakırın etkinlik

farkının bakterinin türüne ve soyuna bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir (Ruparella vd 2008). Hücreye salınan bakır iyonları nükleik asit ve temel enzimlerin aktivitesini sekteye uğratmaktadır (Stohs ve Bagchi 1995). Süspansiyon halindeki CuO nanopartiküllerinin Methicillin-resistant Staphylococcus aureus (MRSA) ve *Escherichia coli*'nin de dahil olduğu patojenlere karşı 0,1 ile 5 mg/mL derişimleri arasında bakteriyosidal etki gösterdiği saptanmıştır. Gümüşte olduğu gibi CuO nanopartiküllerin polimer karışımlara ilave edildiğinde bakterilerin öldürülmesi için belli bir derişimde iyon salınımı olması gerekmektedir (Ren vd 2009, Uhlmann vd 2012).

Günümüzün gittikçe artan popülasyonu göz önüne alındığında, günlük hayatın çoğu alanında anti-bakteriyel ajanlar kullanılmadan sağlıklı yaşamın var olması mümkün değildir. Medikal uygulamalarda, su arıtma işlemlerinde, ahşap korumada, yiyeceklerin saklanması ve başka birçok alanda bakteri ve mantar gelişimini durduran ya da yavaşlatan materyaller geliştirilmiştir.

2.5.5. Kompozit malzemelerde renk, fosforesans ve termokromik özelliğin sağlanması

Gelişen teknolojiler ile günümüzde malzemelerin mekanik, kimyasal gibi özelliklerinin yanında kozmetik yönden estetiklikte ön plana çıkmaktadır. Bu nedenle elde edilen polimerlerin renklendirilebilir, ısı ile renk değiştirebilir ve/veya fosforesans özellikte olmaları önemli parametrelerdendir.

Subjektif bir kavram olan renk olgusu yüzyılın en dikkat çeken estetik değerleri arasında olup, renk bulunduğu ortamdaki ışın kaynağına bağlı olarak değerlendirilmektedir.

Çeşitli renklerin sağlanabilmesi için kullanılan pigmentler organik ve anorganik olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. İnorganik pigmentler nispeten opak olmakla beraber, organik pigmentler canlı renklere sahiptir. Başta titanyum dioksit (beyaz) olmak üzere, demir oksitler sarı, kırmızı, siyah ve kahve renkleri en sık kullanılanlardır. Organik pigmentlere azo boyaları, kinakridonun boyaları örnek olarak verilebilir (Charles2003). Yapılan çalışmalar renkli organik ve/veya inorganik, demir oksit gibi, pigmentlerin malzemelere ilave edilmesiyle renkli ürünlerin elde edilebildiğini göstermektedir (Francis 1983).

Fosforesans özelliğe sahip pigmentler soğurdukları belli dalga boyundaki ışığı, ışık kaynağı kendilerinden uzaklaştırıldığında etrafa yaymaktadırlar. Bir maddenin enerji soğurmasıyla uyarılan ve kararsız hale geçen atom veya molekülleri, kazandıkları bu enerjiyi atarak temel hale dönmek isterler. Bu sırada sistemden ışık yayını gözenir. Olay, genel olarak "Luminesans" şeklinde adlandırılır (Altınışik 2004) Fosforesans özellikte luminesansın türleri arasında bulunmaktadır. Yaygın olarak fosforesans özellik için çinko sülfür ve stransyum aluminat türevleri kullanılmaktadır (Clabau 2005, Bem 2009).

Malzemelerin ısı ile renk değiştirebilmeleri termokromik pigmentler ile sağlanabilmektedir. Kromizm son ek olarak rengin tersinir değişimi anlamına gelir.

Kromizm uyarıcının farklı formlarının sebep olduğu durum ile maddenin renginde tersinir bir değişiklik gösterir. İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve birçok farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren çok sayıda madde kromiktir (Laurent 2001).

Organik, inorganik, organometalik ve makromoleküler sistemler (politiyofenler) veya supramoleküler sistemler (sıvı kristaller) termokromik özellik gösterebilirler. Spiroheterohalkalılar (spiropiranlar, spirooxazinler), schiff bazlar, biantronlar, poli(3-alkiltiyofen), 1,4-difenil-1,3-butadien'in zirkonosan kompleksi ve kobalt hekzasiyanoferrat termokromik organik bileşikler olarak bilinir. Termokromik özellik gösteren yapıların ticari önemi büyüktür, çünkü ısı değişikliği ile görsel işaret verirler.

2.6. Amaç

Esnek ve şekillendirilebilen kompozit malzemeler günlük yaşantımızda mutfak ve banyo tezgâhları, iç duvar kaplamaları ve cephe giydirmelerinde sıklıkla karşılaştığımız ürünlerdir. Gelişen teknolojiler ile birlikte tüm ürünlerde olduğu gibi bu malzemelerde üstün ve daha fonksiyonel özelliklere ulaşılması her zaman ilgi odağı olmuştur.

Bu amaçla çalışmanın ilk aşamasında farklı monofonksiyonel ve difonksiyonel metakrilat bileşiklerinin değişen oranlarında organik polimerler hazırlanmıştır. Kullanılan metakrilat monomerlerinin türü ve oranı ile sentezlenen polimerler arasındaki ilişki araştırılmıştır. İdeal monofonksiyonel ve difonksiyonel metakrilat monomerleri ve bu monomerlerin aralarındaki uygun oranlar malzemenin kimyasal, mekanik, termal özellikleri temel alınarak belirlenmiştir.

Seramik katkı kompozit malzemelerde çeşitli seramik partikülleri kullanılmaktadır. Örneğin SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , CaCO_3 , TiO_2 gibi oksit seramik partikülleri veya SiC gibi oksit olmayan seramik partikülleri en sık tercih edilen dolgu malzemeleridir. Kompozit malzemede kullanılacak partikül seçimi ise kompozit malzemeden beklenen termal dayanım, sertlik, mekanik dayanım gibi özelliklere bağlıdır. Yapılan çalışmalarda maliyeti düşük ve kolay temin edilebilir kullanıldığı polimer yapısında termal dayanım sağlaması bakımından SiO_2 seramik partikülü; korozyona karşı direnç, yüksek sertlik ve gerilme dayanımının olması bakımından ise SiC seramik partikülleri kullanılmıştır.

Belirlenen polimer yapılarına farklı tür ve tane boyut dağılımına sahip SiO_2 ve SiC partiküllerinin yüzeyleri modifiye edilerek katkılanmıştır. Böylece seramik partiküllerinin monomer karışımında stabilizasyonunun sağlanması ve partiküllerin polimer yapısına bağlanarak kompozitin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca elde edilen kompozit polimerlerdeki partikül türünün, aynı tür partiküllerin farklı tane boyutlarının etkileri araştırılmıştır. Aynı zamanda hazırlanan kompozit örneklerde farklı oranlarda partiküllerin katkılanmasının etkileri incelenmiştir.

Çalışmanın ikinci bölümünde elde edilen kompozit örneklerin yaşlanmaya bağlı malzemede renk değişiminin önlenmesi ve yanma direncinin kazandırılması amacıyla HALS ve yangın geciktirici bileşiklerinden yararlanılmıştır. Ayrıca kolay temizlenebilir özellik için hidrofob karakter sağlanmış, hijyenik ortamların yaratılması amacıyla AB ajanlar katkılanmıştır. Dekoratif uygulamalar için farklı bir görsellik ve kullanım imkânı yaratmak amacıyla çeşitli renk pigmentleri ile renklendirilmiş, termokromik ve fosforesans özelliklere sahip pigmentler kullanılmıştır.

Elde edilen sonuçların mutfak ve banyo tezgâhları, iç duvar kaplamaları ve cephe giydirmelerinde kullanılan kompozit polimerlere önemli katkılarda bulunacağı düşünülmektedir.

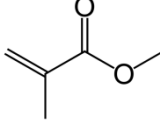
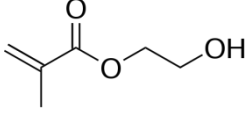
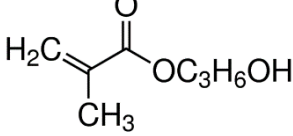
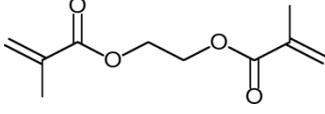
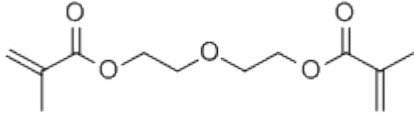
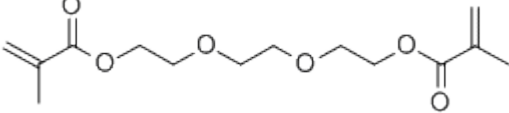
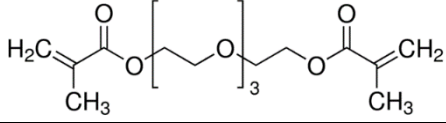
3. MATERYAL VE METOT

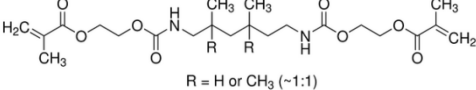
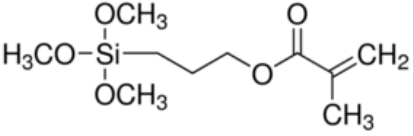
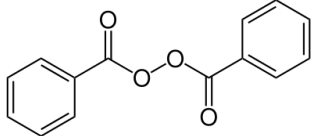
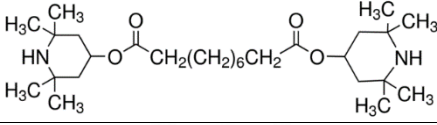
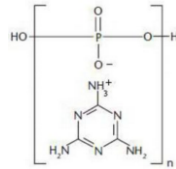
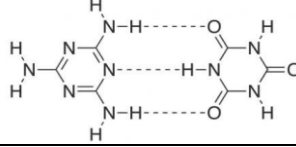
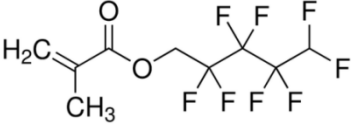
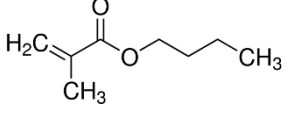
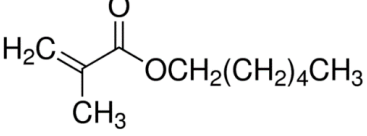
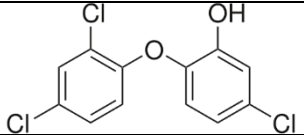
3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasallar Çizelge 3.1’de, seramik partiküllerinin özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Adı	Moleküler Yapı	Üretici Firma
Metil Metakrilat		Merck
Hidroksi etil metakrilat		Sigma – Aldrich
Hidroksi propil metakrilat		Alfa Aesar
Etilen glikol dimetakriat		Sigma – Aldrich
Dietilen glikol dimetakrilat		Sigma – Aldrich
Trietilen glikol dimetakrilat		Röhm
Tetraetilenglikoldimetakrilat		ABCR

Diüretandimetakrilat		Röhm
3-Metakriloksi propil trimetoksi silan (MPTS)		Sigma-Aldrich
Benzoil peroksit		Merck
bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebakat (ticari adı: SABOSTAB UV 70)		Sabo
Melamin Fosfat		Budenheim
Melamin Borat		Budenheim
Melamin Siyanürat		Budenheim
1H,1H,5H – oktofloropentil metakrilat		ABCR
Bütilmetakrilat		Sigma – Aldrich
Hekzilmetakrilat		Sigma – Aldrich
Triklosan		
Ferro 10401		Ferro
Ferro 16311		Ferro
Ferro Blue 30C527		Ferro
Ferro Green 30C612		Ferro
Thermochromic Red		Zhuerna Interchem

Thermochromic Pink		Zhuerna Interchem
Thermochromic Braun		Zhuerna Interchem
Thermochromic Gray		Zhuerna Interchem
Thermochromic Orange		Zhuerna Interchem
Fosforesans YG	Stronsiyum alüminyum oksit	
Fosforesans SB	Magnezyum stronsiyum silikat	Qingdao KellyChem
Fosforesans BPP	Stronsiyum alüminyum oksit	Pigment Co., Ltd.
Fosforesans BG	Stronsiyum alüminyum oksit	
Sikron [®] SF300	SiO ₂	QuarzWerke GmbH
Sikron [®] SF600	SiO ₂	QuarzWerke GmbH
Sikron [®] SF800	SiO ₂	QuarzWerke GmbH
UF05	SiC	H. C. Starck [®]
UF10	SiC	H. C. Starck [®]
UF15	SiC	H. C. Starck [®]

Ayrıca;

Çizelge 3.2. Kullanılan SiO₂ ve SiC seramik partiküllerinin fiziksel özellikleri

Tane Boyut Dağılımı	SIKRON [®] - QuarzWerke GmbH		
	SF300	SF600	SF800
d % 50	10 µm	3 µm	2 µm
Yüzey Alanı (BET)	1,2 m ² /g	4,4 m ² /g	6 m ² /g
Tane Boyut Dağılımı	H. C. Starck [®]		
	UF05	UF10	UF15
d % 50	1,40 µm	0,70 µm	0,55 µm
Yüzey Alanı (BET)	4-6 m ² /g	9-11 m ² /g	14-16 m ² /g

3.1.2. Kullanılan cihazlar

Çalışmalar sırasında kullanılan cihazların markaları ve hangi amaçla kullanıldıkları Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3. Kullanılan cihazlar ve özellikleri

Cihazın Adı	Markası	Çalışmalardaki kullanım alanı
Terazi	Precisa	Tartım işlemlerinde kullanıldı.
Magnetik Karıştırıcı	Variomag Multipoint	Magnetik karıştırma işlemlerinde kullanıldı.
Mekanik Karıştırıcı (Kneader)	Hauschild AM-501	Kompozit malzemelerin karıştırılmasında kullanıldı.
Mekanik Karıştırıcı	IKA Eurostar power-b	Partiküllerin yüzey modifikasyonunda kullanıldı.
Etüv	Heraeus	Polimerizasyon işleminde kullanıldı.
FT-IR Spektrofotometresi	Bruker Tensor 27 model FT-IR Spektrofotometresi	Polimerlerin ve yüzeyi modifiye edilmiş partiküllerin karakterizasyonunda kullanıldı.
Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	Seiko SII TG/DTA 7200	Sentezlenen polimerlerin termal davranışının karakterize edilmesinde kullanıldı.
DSC	Perkin Elmer DSC 400	Sentezlenen polimerlerin Tg sıcaklığının belirlenmesinde kullanıldı.
Mikrosertlik Cihazı	Buehler	Polimerlerin mikrosertlik değerlerinin incelenmesinde kullanıldı.
Üç Nokta Eğme Cihazı	SHIMADZU marka ve GAS-X model	Kompozit polimerlerin eğme mukavemetlerinin belirlenmesinde kullanıldı.
Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-EDX)	Zeiss Supra 50 VP	Kompozit polimerlerin morfolojileri ve elementel analizlerinin belirlenmesinde kullanıldı.
Elemental Analiz Cihazı	LECO CHNS-932	Modifiye edilmiş seramik partiküllerinin karakterizasyonunda kullanıldı.
Işınlandırma ünitesi	Solar-Box 1500	Örneklerin güneş ışınlarına karşı dayanımını incelemek için
Spektrofotometre	X-Rite firmasına ait 962-964 model spektrofotometre	Işınlandırma testi sonrası, örneklerdeki renk değişimlerinin belirlenmesi

Devamı Arkada

Çizelge 3.3'ün Devamı

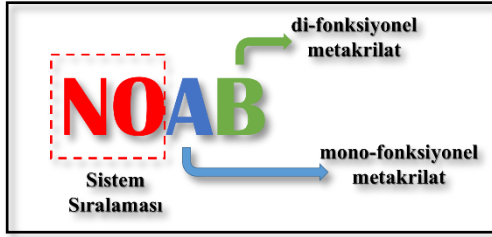
Şekillendirme Fırını	Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okuluna tez projesi kapsamında yaptırıldı.	Kompozit örneklerin şekillendirilmesinde kullanıldı.
Çalkalayıcı İnkübatör	Labnet international Inc. 311 DS model shaking incubator	Bakterilerin inkübasyonunda kullanıldı.
Otoklav	Hırayama HA 240M	Bakteri testlerinde kullanılan malzemelerin sterilizasyonu için kullanıldı.
UV Spektrofotometresi	Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer	Bakteri inokulumlarının optik yoğunluklarının belirlenmesi için kullanıldı.

3.2. Metot

3.2.1. Organik bağlayıcı polimerlerin hazırlanması

Organik bağlayıcı polimerlerin sentezlenmesi amacıyla monofonksiyonel metakrilat bileşiği olarak MMA, HEMA ve HPMA; difonksiyonel metakrilat bileşiği olarak EGDMA, DEGDMA, TEGDMA, TeEGDMA ve DUDMA kullanıldı.

Çizelgelerde bulunan tüm sistem kodlamaları Şekil 3.1'deki gibi yapılmıştır.



Şekil 3.1. Hazırlanan örnek kodlamalarının gösterimi

Şekil 3.1'de görüldüğü gibi NO: sistem sıralamasını; A: mono-fonksiyonel metakrilatı (M: metil metakrilat; H: hidroksi etilmetakrilat; Hp: hidroksi propilmetakrilat); B: di-fonksiyonel metakrilatı (E: etilen glikol dimetakrilat; D: di etilen glikol dimetakrilat; T: tri etilen glikol dimetakrilat; Te: tetra etilen glikol dimetakrilat; DU: diüretandimetakrilat) simgelemektedir.

Çizelge 3.4. MMA ve EGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	MMA, g	EGDMA, g	BPO, g	n_{MMA}/n_{EGDMA}
1ME	33,37	6,61	0,97	10/1
2ME	33,37	13,21	1,13	10/2
3ME	33,37	19,82	1,29	10/3
4ME	33,37	26,43	1,45	10/4
5ME	33,37	33,04	1,61	10/5

Çizelge 3.5. MMA ve DEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	MMA, g	DEGDMA, g	BPO, g	n_{MMA}/n_{DEGDMA}
6MD	33,37	8,08	0,97	10/1
7MD	33,37	16,15	1,13	10/2
8 MD	33,37	24,23	1,29	10/3
9MD	33,37	32,30	1,45	10/4
10MD	33,37	40,38	1,61	10/5

Çizelge 3.6. MMA ve TEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	MMA, g	TEGDMA, g	BPO, g	$n_{\text{MMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$
11MT	33,37	9,54	0,97	10/1
12MT	33,37	19,09	1,13	10/2
13 MT	33,37	28,63	1,29	10/3
14MT	33,37	38,18	1,45	10/4
15 MT	33,37	47,72	1,61	10/5

Çizelge 3.7. MMA ve TeEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	MMA, g	TeEGDMA, g	BPO, g	$n_{\text{MMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$
16MTe	33,37	11,01	0,97	10/1
17MTe	33,37	22,02	1,13	10/2
18MTe	33,37	33,04	1,29	10/3
19MTe	33,37	44,05	1,45	10/4
20MTe	33,37	55,06	1,61	10/5

Çizelge 3.8. MMA ve DUDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	MMA, g	DUDMA, g	BPO, g	$n_{\text{MMA}}/n_{\text{DUDMA}}$
21MDU	33,37	15,68	0,97	10/1
22MDU	33,37	31,37	1,13	10/2
23MDU	33,37	47,05	1,29	10/3
24MDU	33,37	62,73	1,45	10/4
25MDU	33,37	78,42	1,61	10/5

Çizelge 3.9. HEMA ve EGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	HEMA, g	EGDMA, g	BPO, g	$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{EGDMA}}$
26HE	43,38	6,61	0,97	10/1
27HE	43,38	13,21	1,13	10/2
28HE	43,38	19,82	1,29	10/3
29HE	43,38	26,43	1,45	10/4
30 HE	43,38	33,04	1,61	10/5

Çizelge 3.10. HEMA ve DEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	HEMA, g	DEGDMA, g	BPO, g	$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DEGDMA}}$
31HD	43,38	8,08	0,97	10/1
32HD	43,38	16,15	1,13	10/2
33HD	43,38	24,23	1,29	10/3
34HD	43,38	32,30	1,45	10/4
35HD	43,38	40,38	1,61	10/5

Çizelge 3.11. HEMA ve TEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	HEMA, g	TEGDMA, g	BPO, g	$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$
36HT	43,38	9,54	0,97	10/1
37HT	43,38	19,09	1,13	10/2
38HT	43,38	28,63	1,29	10/3
39HT	43,38	38,18	1,45	10/4
40HT	43,38	47,72	1,61	10/5

Çizelge 3.12. HEMA ve TeEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	HEMA, g	TeEGDMA, g	BPO, g	$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$
41HTe	43,38	11,01	0,97	10/1
42HTe	43,38	22,02	1,13	10/2
43HTe	43,38	33,04	1,29	10/3
44HTe	43,38	44,05	1,45	10/4
45HTe	43,38	55,06	1,61	10/5

Çizelge 3.13. HEMA ve DUDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	HEMA, g	DUDMA, g	BPO, g	$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$
46H DU	43,38	15,68	0,97	10/1
47H DU	43,38	31,37	1,13	10/2
48H DU	43,38	47,05	1,29	10/3
49H DU	43,38	62,73	1,45	10/4
50H DU	43,38	78,42	1,61	10/5

Çizelge 3.14. HPMA ve EGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	HPMA, g	EGDMA, g	BPO, g	$n_{\text{HPMA}}/n_{\text{EGDMA}}$
51HpE	48,06	6,61	0,97	10/1
52HpE	48,06	13,21	1,13	10/2
53HpE	48,06	19,82	1,29	10/3
54HpE	48,06	26,43	1,45	10/4
55HpE	48,06	33,04	1,61	10/5

Çizelge 3.15. HPMA ve DEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	HPMA, g	DEGDMA, g	BPO, g	$n_{\text{HPMA}}/n_{\text{DEGDMA}}$
56HpD	48,06	8,08	0,97	10/1
57HpD	48,06	16,15	1,13	10/2
58HpD	48,06	24,23	1,29	10/3
59HpD	48,06	32,30	1,45	10/4
60HpD	48,06	40,38	1,61	10/5

Çizelge 3.16. HPMA ve TEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	HPMA, g	TEGDMA, g	BPO, g	n_{HPMA}/n_{TEGDMA}
61HpT	48,06	9,54	0,97	10/1
62HpT	48,06	19,09	1,13	10/2
63HpT	48,06	28,63	1,29	10/3
64HpT	48,06	38,18	1,45	10/4
65HpT	48,06	47,72	1,61	10/5

Çizelge 3.17. HPMA ve TeEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	HPMA, g	TeEGDMA, g	BPO, g	$n_{HPMA}/n_{TeEGDMA}$
66HpTe	48,06	11,01	0,97	10/1
67HpTe	48,06	22,02	1,13	10/2
68HpTe	48,06	33,04	1,29	10/3
69HpTe	48,06	44,05	1,45	10/4
70HpTe	48,06	55,06	1,61	10/5

Çizelge 3.18. HPMA ve DUDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin içerikleri

Numene No	HPMA, g	DUDMA, g	BPO, g	n_{HPMA}/n_{DUDMA}
71HpDU	48,06	15,68	0,97	10/1
72HpDU	48,06	31,37	1,13	10/2
73HpDU	48,06	47,05	1,29	10/3
74HpDU	48,06	62,73	1,45	10/4
75HpDU	48,06	78,42	1,61	10/5

Mono ve difonksiyonel metakrilat bileşikleri kullanılarak hazırlanan polimerlerin sentez aşamaları şu şekildedir;

1ME sistemi için; 33,37 g MMA, 6,61 g EGDMA ile homojen olana kadar magnetik karıştırıcıda 500 rpm hızında karıştırıldı. 1,29 g (Toplam monomer karışımındaki çift bağ mol sayısının % 1 mol karşılığı) BPO ilave edilerek çözününcüye kadar karıştırıldı. Elde edilen monomer karışımları Şekil 3.2'deki teflon kalıptaki herbir alana tamamen dolduruldu ve monomer karışımının hava ile temasının ortadan kaldırılması için üzeri polietilen folyo ile kapatıldı. Böylece polimetakrilat reaksiyonları için kuvvetli inhibitör olan O_2 'in teması engellenerek polimerizasyon için monomer karışımları $70^\circ C$ 'de 2 saat etüvde bekletildi. Diğer tüm sistemler yukarıda bahsedilen sentez prosedürüne göre hazırlandı.



Şekil 3.2. Örneklerin polimerleştirilmesinde kullanılan teflon kalıp

3.2.2. Seramik Partiküllerinin Yüzey Modifikasyonu

Partiküllerin organik matrikste homojen dağılımının sağlanmasına katkıda bulunmak ve seramik partiküllerinin polimer yapısına kimyasal olarak bağlanması için MPTS ile yüzey modifikasyonları gerçekleştirildi. Böylece MPTS silan uç kısımları ile partikül yüzeyine metakril uç kısımları ise polimer yapısına bağlanması sağlandı. Farklı tane boyut dağılımındaki SF300, SF600, SF 800 ve UF05, UF10, UF15 ve Aerosil 200 seramik partiküllerinin yüzeyleri MPTS ile yüzey modifikasyonları gerçekleştirildi.

Partikül yüzey modifikasyonunun gerçekleştirilebilmesinde kullanılan modifikatör miktarı yapılan hesaplamalar doğrultusunda yaklaşık olarak tahmin edilebilmektedir. Bu amaçla partikül yüzey alanı ve modifikatörün yüzey alanı değerleri kullanılarak seramik partikülünün yüzeyini kaplayacak en az MPTS miktarı Denklem 3.1 ve 3.2'de olduğu gibi hesaplanarak öngörülebilmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan en fazla yüzey alanına sahip SiC UF 15 seramik partikülü için bu hesaplamalar yapıldığında (UF15'in yüzey alanı ortalama 15 m²/g; MPTS'nin yüzey alanı 54 Å²);

$$\frac{15}{54 \times 10^{-20} \times 6,022 \times 10^{23}} = 4,6 \times 10^{-5} \frac{\text{mol MPTS}}{\text{g UF15}} \quad (3.1)$$

$$4,6 \times 10^{-5} \text{ mol MPTS} \times 248,35 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ MPTS} = 0,011 \frac{\text{g MPTS}}{\text{g UF15}} \quad (3.2)$$

bulunmuştur.

Teorik olarak yapılan bu hesaplamalar MPTS'deki üç OR grubu üzerinden partikül yüzeyinde bulunan OH gruplarına bağlandığı durumdaki MPTS miktarını göstermektedir. Oysa deneysel ortam koşullarında MPTS'nin bir veya iki OR grubu üzerinden de partikül yüzeyine bağlanma olasılığı mevcuttur. Bu durumda sırasıyla gerekli olan MPTS miktarları ise 0,033 ve 0,022 g MPTS /g UF15 olarak sonuç elde edilmektedir.

Abboud ve arkadaşları çeşitli yüzey alanlarındaki seramik partiküllerini MPTS ile modifiye ederek, yapmış oldukları deneysel çalışmalar doğrultusunda partikül yüzeyine bağlanan modifikatör miktarını termal analizler ile belirlemişlerdir (Abboud 2000). Elde edilen bu deneysel veriler, yukarıdaki hesaplamalar ile saptanan sayısal değerlerden 2 ila 3 kat fazlası arasında değişen sonuçlar gözlenmektedir.

Bu yaklaşım ile UF 15'in yüzey modifikasyonu için % 1,1 – 3,3 (a/a) MPTS miktarı öngörülmektedir. Deneysel çalışmalarda hesaplanan MPTS miktarının fazlası alınarak, tüm seramik partikülleri için %5 (a/a) MPTS oranında sabit tutulmuştur. Modifikasyon sonrası fazla MPTS'nin ortamdan uzaklaştırılması için yıkama işlemi yapılmıştır.

Çizelge 3.19 da partikül yüzey modifikasyonu için hazırlanan sistemlerin içerikleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.19. Yüzey modifikasyonu içerikleri

Numune No	Partikül / 20 g	MPTS Miktarı, g	Hegzan Miktarı, g
1PM	SF300	1	40
2PM	SF600	1	40
3PM	SF800	1	40
4PM	SiC UF 05	1	40
5PM	SiC UF 10	1	40
6PM	SiC UF 15	1	40
7PM	Aerosil 200	1	40

1PM (1 Partikül Modifikasyonu) sisteminin hazırlanması için 20 g SF300, 40 g hegzan içerisinde bilyeli değirmende 3000rpm hızında zirkon bilye kullanılarak 30 dak. karıştırıldı. Aynı bir kaptaki 1 g MPTS ve 10 g hegzan homojen karışımı hazırlandı ve bu karışım kuvvetlice karışmakta olan seramik partikülü-hegzan karışımına 2 g/dk süre ile ilave edildi. 3 saat 750 rpm hızında magnetik karıştırıcıda karıştırmaya devam edildi, daha sonra 80°C’de tamamen kurutuldu. Elde edilen modifiye seramik partikülleri 3 defa yıkanarak santrifüj ile çöktürülüp tekrar kurumaya bırakıldı. Benzer şekilde diğer sistemler de hazırlandı.

3.2.3. Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Kompozit örnekler hazırlanırken viskozitesinin artırılması amacıyla toplam bağlayıcı ağırlığının %7,5 kadarı Aerosil 200 kullanıldı; elde edilen bu karışımın %25, 50 ve 75’i kadar SiO₂ ve SiC seramik partikülleri kullanıldı.

Çizelgelerde bulunan tüm sistem kodlamaları Bölüm 3.2.1.’de bulunan Şekil 3.1’de açıklandığı gibi yapılmış olup baştaki K harfi “kompozit” i simgelemektedir.

Çizelge 3.20. n_{HEMA}/n_{TEGDMA} (10/2) – SF300 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	37 HT, g	Aer.200, g	SF300, g	Katkılanan SF300
1KHT	30,00	2,25	8,06	% 25
2KHT	30,00	2,25	16,12	% 50
3KHT	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.21. n_{HEMA}/n_{TEGDMA} (10/2) – SF600 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	37 HT, g	Aer.200, g	SF600, g	Katkılanan SF600
4KHT	30,00	2,25	8,06	% 25
5KHT	30,00	2,25	16,12	% 50
6KHT	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.22. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$ (10/2) – SF800 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	37 HT, g	Aer.200, g	SF800, g	Katkılanan SF800
7KHT	30,00	2,25	8,06	% 25
8KHT	30,00	2,25	16,12	% 50
9KHT	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.23. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$ (10/2) – UF 05 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	37 HT, g	Aer.200, g	UF 05, g	Katkılanan UF05
10KHT	30,00	2,25	8,06	% 25
11KHT	30,00	2,25	16,12	% 50
12KHT	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.24. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$ (10/2) – UF 10 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	37 HT, g	Aer.200, g	UF 10, g	Katkılanan UF10
13KHT	30,00	2,25	8,06	% 25
14KHT	30,00	2,25	16,12	% 50
15KHT	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.25. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$ (10/2) – UF 15 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	37 HT, g	Aer.200, g	UF 15, g	Katkılanan UF15
16KHT	30,00	2,25	8,06	% 25
17KHT	30,00	2,25	16,12	% 50
18KHT	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.26. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TcEGDMA}}$ (10/2) – SF300 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	42HTe, g	Aer.200, g	SF300, g	Katkılanan SF300
19KHTE	30,00	2,25	8,06	% 25
20KHTE	30,00	2,25	16,12	% 50
21KHTE	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.27. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TcEGDMA}}$ (10/2) – SF600 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	42HTe, g	Aer.200, g	SF600, g	Katkılanan SF600
22KHTE	30,00	2,25	8,06	% 25
23KHTE	30,00	2,25	16,12	% 50
24KHTE	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.28. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (10/2) – SF800 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	42HTE, g	Aer.200, g	SF800, g	Katkılanan SF800
25KHTe	30,00	2,25	8,06	% 25
26KHTe	30,00	2,25	16,12	% 50
27KHTe	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.29. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (10/2) – UF 05 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	42HTE, g	Aer.200, g	UF 05, g	Katkılanan UF 05
28KHTe	30,00	2,25	8,06	% 25
29KHTe	30,00	2,25	16,12	% 50
30KHTe	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.30. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (10/2) – UF 10 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	42HTE, g	Aer.200, g	UF 10, g	Katkılanan UF 10
31KHTe	30,00	2,25	8,06	% 25
32KHTe	30,00	2,25	16,12	% 50
33KHTe	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.31. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (10/2) – UF 15 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	42HTE, g	Aer.200, g	UF 15, g	Katkılanan UF 15
34KHTe	30,00	2,25	8,06	% 25
35KHTe	30,00	2,25	16,12	% 50
36KHTe	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.32. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – SF300 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	49 HDU, g	Aer.200, g	SF300, g	Katkılanan SF300
37KHDU	30,00	2,25	8,06	% 25
38KHDU	30,00	2,25	16,12	% 50
39KHDU	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.33. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – SF600 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	49 HDU, g	Aer.200, g	SF600, g	Katkılanan SF600
40KHDU	30,00	2,25	8,06	% 25
41KHDU	30,00	2,25	16,12	% 50
42KHDU	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.34. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – SF800 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	49 HDU, g	Aer.200, g	SF800, g	Katkılanan SF800
43KHDU	30,00	2,25	8,06	% 25
44KHDU	30,00	2,25	16,12	% 50
45KHDU	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.35. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – UF 05 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	49 HDU, g	Aer.200, g	UF 05, g	Katkılanan UF 05
46KHDU	30,00	2,25	8,06	% 25
47KHDU	30,00	2,25	16,12	% 50
48KHDU	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.36. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – UF 10 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	49 HDU, g	Aer.200, g	UF 10, g	Katkılanan UF 10
49KHDU	30,00	2,25	8,06	% 25
50KHDU	30,00	2,25	16,12	% 50
51KHDU	30,00	2,25	24,19	% 75

Çizelge 3.37. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) – UF 15 kompozit örneklerin içerikleri

Numune No	49 HDU, g	Aer.200, g	UF 15, g	Katkılanan UF 15
52KHDU	30,00	2,25	8,06	% 25
53KHDU	30,00	2,25	16,12	% 50
54KHDU	30,00	2,25	24,19	% 75

Bölüm 3.2.1.'de hazırlanan 30 g $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ (10/2) organik bağlayıcı içerisinde bölüm 3.2.2.'de yüzeyi modifiye edilen 2,25 g Aerosil 200 ve 8,06 g SF300 den ilave edildi. Şekil 3.3'de fotoğrafı bulunan karıştırıcıda homojen olane dek karıştırıldı. Benzer şekilde diğer örneklerde hazırlandı. Elde edilen kompozit karışımı şekil 3.2'deki teflon kalıplara alındı ve hava teması tamamen engellendi. 70°C'de 2saat polimerleşme reaksiyonları için bırakıldı.



Şekil 3.3. Kompozit örneklerin hazırlanmasında kullanılan mekanik karıştırıcı

3.2.4. Kompozit polimerlere diğer fonksiyonel özelliklerin kazandırılması

3.2.4.1. UV dayanımlı kompozit polimerlerin hazırlanması

UV dirençli örneklerin elde edilmesi amacıyla düşük moleküler ağırlıklı Perdelenmiş / saklanmış amin esaslı ışık stabilizörü (Hindered Amine Light Stabilizers, HALS) olan bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)sebakat (ticari adı: SABOSTAB UV 70) kullanıldı.

Çizelge 3.38. UV geciktirici örnek içerikleri

Numune No	44KHDU, g	SABOSTAB UV 70, g
1UV	100,00	0
2UV	100,00	0,1
3UV	100,00	0,25
4UV	100,00	0,50
5UV	100,00	1,00
6UV	100,00	2,00

Bölüm 3.2.3'te hazırlanan sistem 44KHDU sistemi içerisine hesaplanan SABOSTAB UV 70 ilave edilerek Şekil 3.3'deki karıştırıcıda homojen hale getirildikten sonra Bölüm 3.2.3 teki gibi kalıplara alınarak polimerleştirildi.

3.2.4.2. Yanma geciktirici özellikli kompozit polimerlerin hazırlanması

Kompozit örneklere yanma geciktirici özellik kazandırmak amacıyla melamin fosfat, melamin borat ve melamin siyanürat kullanılmıştır. Örneklerin hazırlanması çizelge 3.38'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.39. Yanma geciktirici örnek içerikleri

Numune No	44KHDU, g	Melamin Fosfat, g
1YG	100,00	10
2YG	100,00	20
3YG	100,00	30
		Melamin Borat, g
4YG	100,00	10
5YG	100,00	20
6YG	100,00	30
		Melamin Siyanürat, g
7YG	100,00	10
8YG	100,00	20
9YG	100,00	30

Bölüm 3.2.3.'te hazırlanan sistem 44KHDU sistemi içerisine gerekli miktarda melamin fosfat, melamin borat ve melamin siyanürat ilave edilerek Şekil 3.3'deki

karıştırıcıda homojen hale getirildikten sonra bölüm 3.2.3. teki gibi kalıplara alınarak polimerleştirilmiştir.

3.2.4.3. Kolay temizlenebilir kompozit polimerlerin hazırlanması

Sentezlenen 44KHDU kompozit örneğine kolay temizlenebilir özelliğin kazandırılması amacıyla Çizelge 3.40; Çizelge 3.41; Çizelge 3.42'deki örnekler sentezlenmiştir.

Çizelge 3.40. OFPMA ile hazırlanan kolay temizlenebilir kompozit polimer içerikleri

Numene No	HEMA, g	OFPMA, g	DUDMA, g	BPO, g	$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}/n_{\text{OFPMA}}$	Aerosil 200 / SF800 (g/g)
49HDU	43,38	0	62,73	1,45	10/4/0	8,06/57,80
1HF	30,37	30,02	62,73	1,45	7/4/3	9,34/66,94
2HF	26,03	40,02	62,73	1,45	6/4/4	9,77/69,98
3HF	21,69	50,03	62,73	1,45	5/4/5	10,19/73,02

Çizelge 3.41. BMA ile hazırlanan kolay temizlenebilir kompozit polimer içerikleri

Numene No	HEMA, g	BMA, g	DUDMA, g	BPO, g	$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}/n_{\text{BMA}}$	Aerosil 200 / SF800 (g/g)
4HF	30,37	14,22	62,73	1,45	7/4/3	8,16/58,45
5HF	26,03	18,96	62,73	1,45	6/4/4	8,19/58,66
6HF	21,69	23,70	62,73	1,45	5/4/5	8,22/58,88

Çizelge 3.42. HMA ile hazırlanan kolay temizlenebilir kompozit polimer içerikleri

Numene No	HEMA, g	HMA, g	DUDMA, g	BPO, g	$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}/n_{\text{HMA}}$	Aerosil 200 / SF800 (g/g)
7HF	30,37	17,03	62,73	1,45	7/4/3	8,37/59,96
8HF	26,03	22,70	62,73	1,45	6/4/4	8,47/60,67
9HF	21,69	28,38	62,73	1,45	5/4/5	8,64/61,93

3.2.4.4. Anti-Bakteriyel kompozit polimerlerin hazırlanması

Sentezlenen kompozit polimerlerde Anti-Bakteriyel (AB) özelliğın sağlanması amacıyla 44KH DU sistemine çizelge 3.43’de gösterildiğı gibi farklı oranlarda 5-Kloro-2-(2,4-diklorofenoksi)fenol (Triklosan) ilave edildi;

Çizelge 3.43. Anti-Bakteriyel kompozit polimer içerikleri

Numune No	44KH DU, g	Triklosan, g
1AB	100,00	0,50
2AB	100,00	1,00
3AB	100,00	2,00
4AB	100,00	3,00
5AB	100,00	4,00
6AB	100,00	5,00

Çizelge 3.42’de görüldüğü gibi 1AB sisteminin hazırlanması için 100,00 g 44KH DU kompozit sistemine 0,50 g (%0,5) triklosan ilave edilerek homojen olana kadar karıştırılmıştır. Benzer şekilde diğ er örneklerde hazırlandı. Elde edilen karışımlar teflon kalıplara alındı ve hava teması tamamen engellendi. 70°C’de 2 saat polimerleşme reaksiyonları için bırakıldı.

3.2.4.5. Renkli, ısı ile renk değıştiren ve fosforesans kompozit polimerlerin hazırlanması

Sentezlenen kompozit örneğın renklendirilebilmesi amacıyla Çizelge 3.44’te bulunan 1R sistemi için 50,00 g 44KH DU sistemine 2,5 g Ferro 10401 pigmentinden ilave edilerek homojen olana kadar karıştırılmıştır. Benzer şekilde diğ er örneklerde hazırlandı. Elde edilen karışımlar teflon kalıplara alındı ve hava teması tamamen engellendi. 70°C’de 2 saat polimerleşme reaksiyonları için bırakıldı.

Çizelge 3.44. Renkli kompozit polimer içerikleri

Numune No	44KH DU, g	Pigment, 2,5 g
1R	50,00	Ferro 10401
2R	50,00	Ferro 16311
3R	50,00	Blue 30C527
4R	50,00	Green 30C612

Sentezlenen kompozit örneğ e termokromik (ısı ile renk değıştirme) özelliğın sağlanması amacıyla Çizelge 3.45’te bulunan 1T sistemi için 50,00 g 44KH DU sistemine 5 g Thermochromic Red pigmentinden ilave edilerek homojen olana kadar karıştırılmıştır. Benzer şekilde diğ er örneklerde hazırlandı. Elde edilen karışımlar teflon kalıplara alındı ve hava teması tamamen engellendi. 70°C’de 2 saat polimerleşme reaksiyonları için bırakıldı.

Çizelge 3.45. Isı ile renk değiştiren kompozit polimer içerikleri

Numune No	44KH DU, g	Pigment, 5 g
1T	50,00	Thermochromic Red
2T	50,00	Thermochromic Pink
3T	50,00	Thermochromic Braun
4T	50,00	Thermochromic Gray
5T	50,00	Thermochromic Orange

Sentezlenen kompozit örneğe fosforesans özelliğin sağlanması amacıyla izelge 3.46'de bulunan 1F sistemi için 50,00 g 44KH DU sistemine 15 g YG pigmentinden ilave edilerek homojen olana kadar karıştırılmıştır. Benzer şekilde diğer örneklere hazırlandı. Elde edilen karışımlar teflon kalıplara alındı ve hava teması tamamen engellendi. 70°C'de 2 saat polimerleşme reaksiyonları için bırakıldı.

Çizelge 3.46. Fosforesans kompozit örnek içerikleri

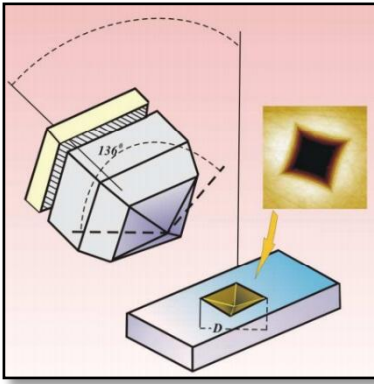
Numune No	44KH DU, g	Pigment, 15 g
1F	50,00	YG
2F	50,00	SB
3F	50,00	BPP
4F	50,00	BG

3.2.5. Kullanılan analiz yöntemleri

3.2.5.1. Mikrosertlik analizi

Sertlik, malzeme yüzeyinin kalıcı şekil değiştirmeye gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir. Sertlik ölçümleri genellikle, konik veya küresel standart bir ucun malzemeye batırılmasına karşı malzemenin gösterdiği direnç ile belirlenir. Brinell, Rockwel ve Vickers sertlik ölçümleri üç temel standart test yöntemleridir (Malet 2011).

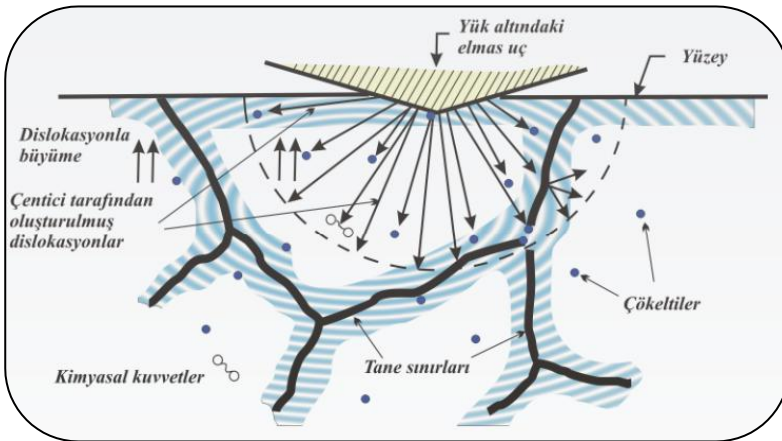
Vickers sertlik test yöntemi kompozit malzemeler için mikrosertliklerini belirlemede sıklıkla tercih edilmektedir (Çalışkan 1990). Şekil 3.4 (Boynudelik 2008)'de görüldüğü gibi malzemede çökme oluşturabilmek için piramit tabanlı bir elmasdan yararlanılmaktadır.



Şekil 3.4. Vickers çentici ve oluşturduğu izin diagonal boyu

Piramitin elmasları arasındaki açı 136° 'dir. Elmas ucun örnek yüzeylerinde yarattığı çökme alanının diagonallerinin boyları ölçülerek ortalaması alınır. Uygulanan yük, çökme alanına bölünerek Vickers sertlik değeri hesaplanır (Kuter 2006).

Elmas uç malzeme yüzeyine belirli ağırlıklar altında bastırıldığında malzemede meydana gelen olaylar Şekil 3.5 (Boynudelik 2008)'te şematik olarak görülmektedir.



Şekil 3.5. Dislokasyon hareketine karşı direncin şematik gösterimi

Çentici uç, malzeme yüzeyine bastırıldığında örneklerde dislokasyonlara neden olur. Çentme işlemi devam ettikçe oluşan yeni dislokasyonlar, önceki dislokasyonları iter. Bu dislokasyonlar kristalin kayma sistemine bağlı olarak belirli yönlere doğru hareket eder. Dislokasyonların bu hareketi en az dört etken tarafından kısıtlanır:

1. Malzeme içerisindeki safsızlıklar ve çökelti (safsızlık sertleşmesi).
2. Malzemedeki diğer dislokasyonların varlığı (dislokasyon sertleşmesi).
3. Tane sınırları (tane sınırı sertleşmesi).
4. Malzeme örgüsündeki kimyasal kuvvetler (gerçek sertlik). Böylece saf (kirliliklerden uzak) ve iyi hazırlanmış (aşırı dislokasyondan ve tane sınırlarından yoksun) bir malzemenin sertliği, bağlarının mukavemetini yansıtan gerçek sertliği temsil eder.

Çalışmalar kapsamında hazırlanan örneklerin Vickers sertlik değerlerinin belirlenebilmesi amacıyla; kalıptan çıkarılan örnekten çatlak ve bozulmanın olmadığı bir parça alınarak veya bütünü polisaj cihazında parlatılarak sertlik araştırması yapıldı. Ayrıca elde edilen örneklerin doğru sertlik değerlerinin elde edilebilmesi bakımından örneğin farklı bölgelerinden en az 5 ölçüm alındı. Analizler Buehler marka Micromet 5114 model mikrosertlik cihazı; 2 kg kuvvet, 10 sn, piramit çentici uç koşullar altında kullanıldı

3.2.5.2. Termal gravimetrik (TG) – derivative termal gravimetrik (DTG) analizler

TG analizleri Seiko SII TG/DTA 7200 cihazı ile 50°C'den 450°C'ye dakikada 10°C tarama hızıyla atmosfer koşullarında yapıldı. İncelenecek olan organik ve kompozit örnekler tamamen toz haline getirilerek hazırlandı. Örneklerin termal kararlılıklarının belirlenmesi amacıyla kullanıldı.

Polimer ve kompozit malzemelerde sıcaklık artışı ile kütlelerinde meydana gelen kayıplar incelenen örneklerin termal dayanımlarını göstermektedir. Bu amaçla incelenen polimer yapısında %10, %30 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar (sırasıyla $T_{%10}$, $T_{%30}$ ve $T_{%50}$ olarak gösterilmektedir) temel alınmaktadır. Bu değerler ne kadar yüksekse, termal kararlılık o kadar fazladır (Komori 1999). Yapılan çalışmalarda organik polimer sistemler için $T_{%10}$, $T_{%30}$ ve $T_{%50}$ sıcaklık değerlerine ilave olarak değişimi daha iyi görebilmek için $T_{%80}$ değerleride alınmış olup, kompozit örneklerin inorganik içeriklerinden dolayı bu değer alınamamıştır.

Derivative Termal Gravimetri (DTG) eğrileri TG sonuçlarının zamana göre birinci türevlerinin alınmasıyla elde edilen eğrilerdir. Ağırlık kayıp hızının sıcaklığa göre çizilen bu grafiklerde örneklerin bozunma sıcaklık aralıklarının belirlenmesi amacıyla kullanıldı.

3.2.5.3. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri

Perkin Elmer DSC 400 cihazı ile 25°C'den 400°C'ye dakikada 10°C tarama hızıyla atmosfer koşullarında yapıldı. İncelenecek olan organik ve kompozit örnekler

tamamen toz haline getirilerek hazırlandı. Örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde kullanıldı.

T_g sıcaklıkları; organik polimer örnekleri için termogramlarda gözlenen endotermik pik dikkate alınarak (Mamun 2014, Otsuka 2010), kompozit örneklerde ise S biçimli termogramların orta noktası dikkate alınarak belirlendi (Zhao 2012, Wang 2013).

3.2.5.4. Fourier transform kızılötesi (infrared) spektroskopisi (FT-IR) analizleri

Kompozit malzemelerin hazırlanmasında kullanılan organik bağlayıcı polimer yapısının araştırılması amacıyla Fourier Transform Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi (FT-IR) analizi yapıldı. FT-IR analizleri Bruker marka Tensor 27 model FT-IR spektroskopi cihazının kontrollü ısıtma özelliği bulunan ZnSe yatay ATR aparatı ile gerçekleştirildi. Bu sayede polimerleşme cihazı içerisinde gerçekleştirilerek anında ölçümler alındı.

Ayrıca yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş seramik partiküllerinin kimyasal yapılarının araştırılması amacıyla FT-IR cihazından yararlanıldı.

3.2.5.5. Elementel analiz

Yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş seramik partiküllerinin kimyasal yapılarının araştırılması amacıyla elementel analiz yöntemi ile C ve H miktarları LECO marka CHNS-932 model elementel analiz cihazı kullanılarak tayin edildi.

3.2.5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) analizleri

Kompozit örneklerin morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM tekniklerinden ve kompozit örneklerde seramik partiküllerinin dağılımının araştırılması amacıyla EDX tekniğinden yararlanılmıştır. Analizlerde Zeiss Supra 50 VP SEM-EDX cihazı kullanıldı.

3.2.5.7. Üç nokta eğme analizleri

Üç noktalı eğme deneyi; 10 kN yük kapasiteli SHIMADZU marka ve GAS-X model çekme cihazına uygun eğme ucu aparatı takılarak, 1 mm/dakika hızla yapılmıştır. Test numuneleri 80 mm x 10 mm boyutlarında hazırlanmış olup her analiz için en az 3 tekrar yapılmıştır.

3.2.5.8. Hidrofob ve kolay temizlenebilir kompozit örneklerin analizleri

Hidrofob ve kolay temizlenebilir özellik sağlanmış olan kompozit örneklerin testleri ISO 10545-14 standartına uygun olarak, standartın gerektirdiği deney çözeltileri kullanılarak yapıldı. Bu amaçla her deney alanına Çizelge 3.46'da bulunan deney çözeltilerinden bir damla damlatıldı ve damlanın üzeri, cam saati ile içbükey yüzeyi

aşağıya gelecek şekilde kapatıldı. Damlanın büyüklüğü, üzeri cam ile tamamen kapatılabilecek kadar olmasına dikkat edildi. Deney alanı bu şekilde, güneş ışığından korunarak 120 dakika bekletildi. Süre sonunda deney alanı deiyonize su ile yıkandı ve test alanı görsel olarak değerlendirilir.

Çizelge 3.47. Kolay temizlenebilir testte kullanılan lekelenendiriciler

Grup İsmi	Madde
Asitler	Asetik Asit (CH ₃ COOH) %10 V/V
Alkaliler	Sodyum Hidroksit (NaOH) %5 w/w
Alkoller	Etanol (C ₂ H ₅ OH) %70 V/V
Beyazlatıcılar	Sodyum Hipoklorit (NaOCl) %5 Aktif Klor
Leke Oluşturucular	Metilen Mavisi %1 w/w

3.2.5.9. Yanma testi analizi

Alev önleyici kimyasalların katkılanarak hazırlanan kompozit örneklerin testleri DIN 4102 standartı referans alınarak yanma testine tabi tutuldu.

Yanma testi bunsen beki ile gerçekleştirildi. Bu amaçla bek alev yüksekliği yaklaşık 4 cm’de sabit tutuldu ve örneğin orta bölgesi aleve dik şekilde alev yüksekliği 2 cm kalana kadar yaklaştırıldı ve zaman sayacı bu noktada başlatıldı. Belirli süre sonra alev etkisinden örnekler uzaklaştırılarak incelemeler yapıldı.

3.2.5.10. UV bozunma direncinin test edilmesi

Sabostab UV 70 katkılanarak hazırlanan kompozit örneklerin güneş ışınlarından etkilenip etkilenmediğinin belirlenmesi amacıyla aşağıdaki prosedür dikkate alınarak incelenmiştir.

Numunelerin renk değerleri X-Rite firmasına ait 962–964 model spektrofotometre ile ölçülerek, numuneler Erichsen Firmasına ait “Solarbox 1500” adlı ışınlandırma cihazı içinde 1000 W/m² ışına şiddetinde test edilmiştir. Kullanılan cihazın bir modeli aşağıda görülmektedir.



Şekil 3.6. Işınlandırma test cihazı

Numunelerin ışınlanmadan önce ve sonrasındaki renkleri spektrofotometre ile ölçülüp renk dataları (L, a ve b) belirlendi. Renk dataları insan gözünün renkleri algılamasına dayalı karşıt renk teorisindeki sabitlerdir. Her bir sabit üç boyutlu bir koordinat düzlemindeki noktayı belirlemektedir.

L: rengin açıklığı ve koyuluğu,
a: rengin kırmızıya ve yeşile kaymasını,
b: rengin sarıya ve maviye kaymasını tanımlar.

Bir nesnenin renginin belirlenmesinde bu üç sabit kullanılmaktadır. L, a ve b değerler kullanılarak örneklerde meydana gelen renk değişim değerleri (ΔE) sayısal olarak hesaplanmaktadır. Elde edilen $\Delta E < 3$ ise insan gözünün renk farklılığını algılayamadığı sınır olarak kabul edilmektedir. Çizelge 3.48'de evrensel ΔE değerlendirme skalası bulunmaktadır.

Çizelge 3.48. ΔE skala değerlendirme

ΔE	Anlamı
0 – 1	Farkedilemeyen değişiklik
1 – 2	Sadece uzman kişilerin zorlukla anlayabileceği farklılık
2 – 3,5	Orta dereceli farklılık, uzman olmayan kişilerin farketmeye başladığı aralık
3,5 – 5	Açıkça ayırt edilebilir farklılık
> 6	Oldukça net ayırt edilebilir farklılık

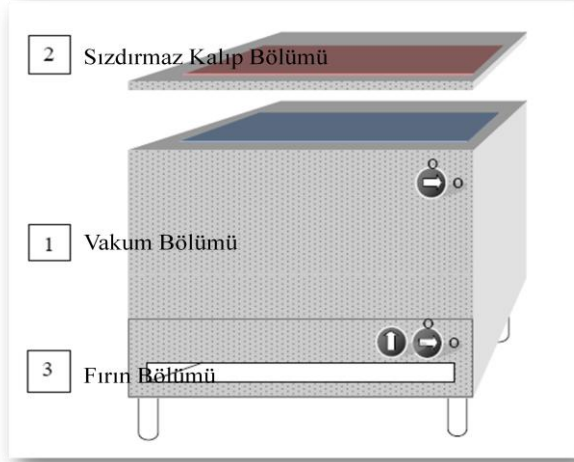
3.2.5.11. Anti-Bakteriyel (AB) etkinliğin belirlenmesi

Elde edilen örneklerin AB aktiviteleri Halk Sağlığı Bakanlığı tarafından yetkilendirilmiş mikrobiyoloji laboratuvarımızda tarafımızdan incelenmiş olup, JIS Z 2801 “Antimicrobial products-Test for antimicrobial activity and efficacy” standardı dikkate alınarak yapıldı.

Anti-bakteriyel kompozit örneklerin bakteriyel aktiviteleri, en yaygın olarak bulunan bakteri türlerinden gram negatif *Esherichia coli* (*E. coli*) ve gram pozitif *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) bakterilerine karşı araştırılmıştır. Bakteriyel testlerde kontrol grubu olarak AB ajan içermeyen örnekler kullanılmış olup, örneklerin antibakteriyel etkinlikleri kontrol grubu ile karşılaştırılarak belirlenmiştir.

3.2.5.12. Kompozit malzemelerin ısıyla şekillendirilmeleri

Proje kapsamında tasarlanan vakumlu termoplastik malzeme şekillendirme cihazı (Şekil 3.9) ile hazırlanan kompozit polimerler şekillendirildi.



Şekil 3.7. Isıyla vakum şekillendirme cihazı

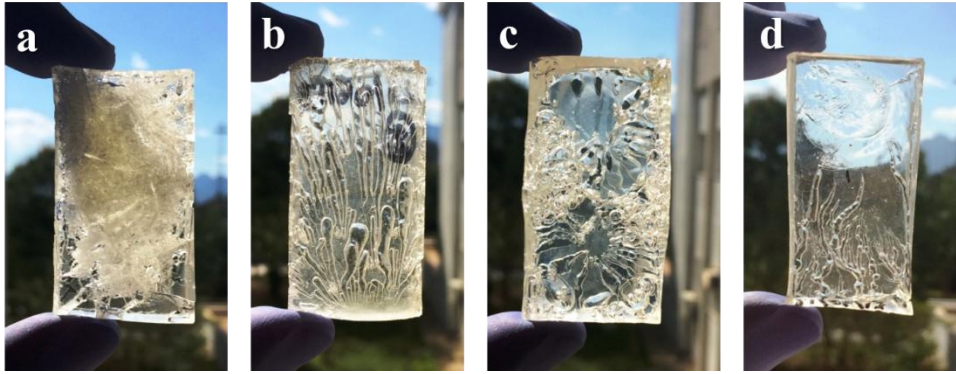
Plaka veya çubuk şeklinde, 7mm kalınlığında hazırlanan kompozit polimerler, şekillendirme cihazının fırın bölümünde ısıtıldı. Örnek termal dengeye ulaştıktan sonra hızlıca vakum bölümüne alınarak uygun kalıplara yerleştirildi ve cihazın sızdırmaz kalıp bölümü kapatılarak vakum uygulandı. Bu şekilde örnekler 30 dakika bekletildi ve örneğin oda koşullarına soğuması sağlandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Elde edilen bulguların daha iyi anlaşılabilmesi ve yorumlanabilmesi için sonuçlar; organik bağlayıcı polimerler, seramik partikülü yüzey modifikasyonu ve kompozit malzemeler olmak üzere üç genel başlık altında sunulmuştur.

4.1. Organik Bağlayıcı Polimer

Hazırlanan bağlayıcı polimer örnekler öncelikle görsel olarak incelendi. Şekil 4.1'de bazı örneklere ait polimerleşme esnasında meydana gelen bozulmalar görülmektedir.



Şekil 4.1. Organik polimerlerde gözlenen bozulmalar

Şekil 4.1'de farklı yoğunluklarda görülen bozulmalar genellikle polimer örneklerinin üst ve/veya alt yüzeyinde ve/veya iç kısımlarında çatlak, hava boşlukları olarak karşımıza çıkmaktadır. Şekil 4.1.a ve 4.1.b polimerlerinin mikrosertlik analizleri gerçekleştirildi. 4.1.c ve 4.1.d örneklerinde ise bozulmaların olmadığı bölgeler kesilerek ayrıldı, mikrosertlik ve diğer analizler için hazırlandı.

4.1.1. Organik polimerlerin Vickers mikrosertlik analizleri

MMA, HEMA ve HEMA monometakrilat bileşiklerinin ayrı ayrı farklı oranlarda EGDMA, DEGDMA, TEGDMA, TeEGDMA ve DUDMA dimetakrilat bileşikleriyle sentezlenen polimer örneklerinin mikrosertlikleri incelenmiştir. Elde edilen değerler matematiksel olarak MPa cinsine dönüştürülerek çizelgelerde gösterilmiştir.

4.1.1.1. MMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin mikrosertlik analizleri

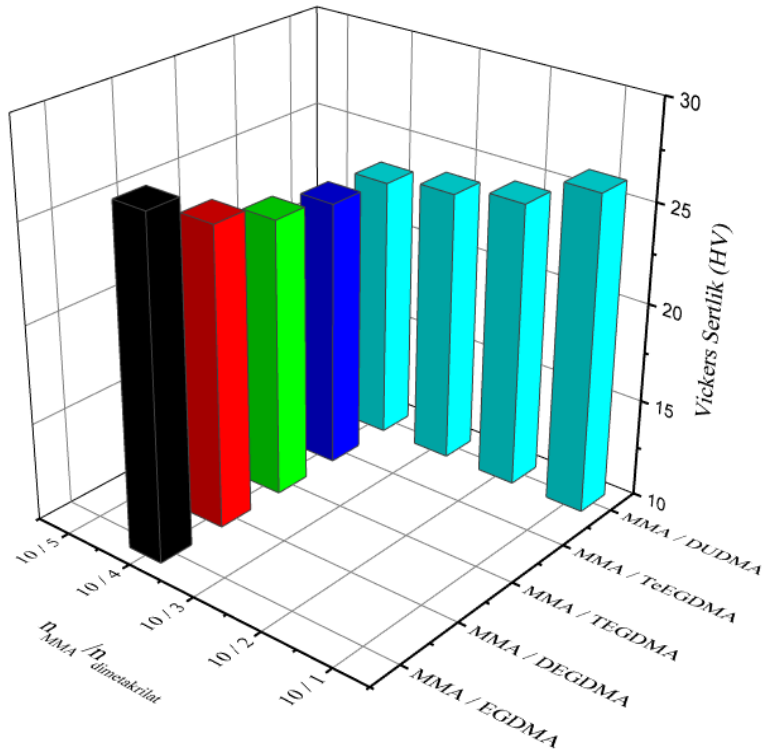
Elde edilen polimer örneklerinden 4ME, 9MD, 14MT, 19 MTe, 21MDU – 22MDU – 23MDU – 24MDU sistemleri dışındakilerde Şekil 4.2'deki fotoğrafta görüldüğü gibi yoğun çatlamalara bağlı tamamen gözenekli örnekler elde edildiği için mikro sertlik değerleri belirlenemedi. MMA ile hazırlanan diğer örneklerin tümünün yapısında damarsı hava boşluklarının ve çatlakların olduğu görüldü. Bu numunelerden bu tür bozulmaların olmadığı parçalar alınarak mikro sertlikleri incelendi.

Şekil 4.2. Polimerleşme sonrası n_{MMA} / n_{EGDMA} (10/1) örneği

MMA'nın / EGDMA – DEGDMA – TEGDMA – TeEGDMA – DUDMA sistemleri ile hazırlanan polimerlerin vickers sertlik değerleri Çizelge 4.1 ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. $n_{MMA}/n_{dimetakrilat}$ ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları

Numune No	n_{MMA}/n_{EDGMA}	Harness Vickers (HV)	Sertlik (MPa)
1ME	(10/1)	Belirlenemedi	
2ME	(10/2)		
3ME	(10/3)		
4ME	(10/4)	27,10	265,80
5ME	(10/5)	Belirlenemedi	
n_{MMA}/n_{EDGMA}			
6MD	(10/1)	Belirlenemedi	
7MD	(10/2)		
8MD	(10/3)		
9MD	(10/4)	25,20	247,10
10MD	(10/5)	Belirlenemedi	
n_{MMA}/n_{TEGMA}			
11MT	(10/1)	Belirlenemedi	
12MT	(10/2)		
13MT	(10/3)		
14MT	(10/4)	24,10	236,30
15MT	(10/5)	Belirlenemedi	
$n_{MMA}/n_{TeEDGMA}$			
16MTe	(10/1)	Belirlenemedi	
17MTe	(10/2)		
18 MTe	(10/3)		
19MTe	(10/4)	23,60	225,60
20 MTe	(10/5)	Belirlenemedi	
n_{MMA}/n_{DUDMA}			
21MDU	(10/1)	26,11	256,10
22MDU	(10/2)	24,52	240,50
23MDU	(10/3)	23,91	234,50
24MDU	(10/4)	23,43	229,80
25MDU	(10/5)	Belirlenemedi	



Şekil 4.3. $n_{MMA}/n_{dimetakrilat}$ ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları

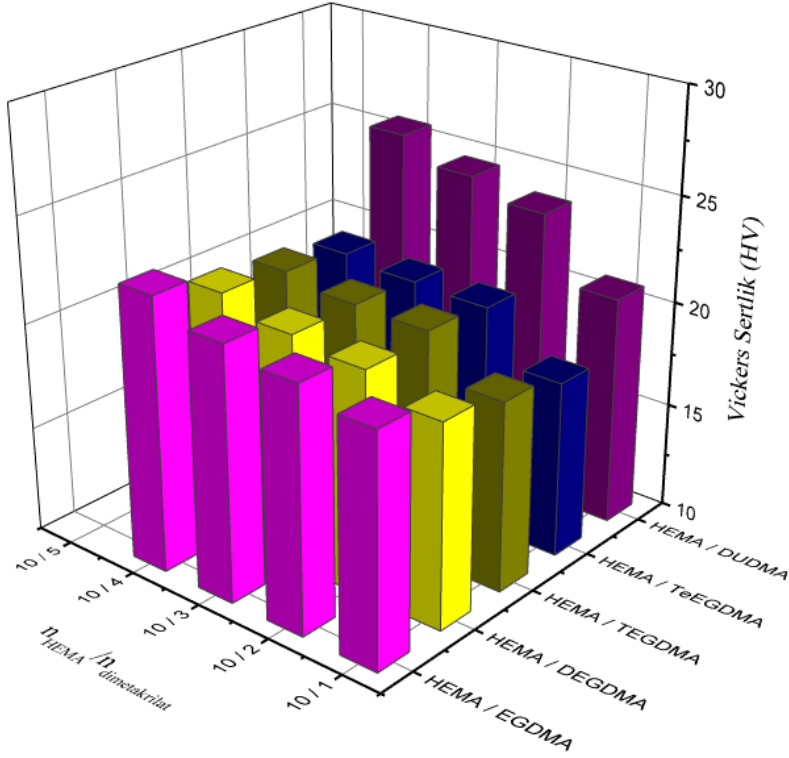
Çizelge 4.1'deki mikrosertlik değerleri ve Şekil 4.3'deki mikrosertlik değerlerindeki değişimler incelendiğinde MMA'nın EGDMA, DEGDMA, TEGDMA, TeEGDMA ile 10/4 mol oranında hazırlanan örneklerin sertliklerinin tekrar eden etilen glikol biriminin artmasıyla azaldığı gözlemlendi. Bu durum tekrar eden etilen glikol miktarının elde edilen polimerleri esnekletirmesinden kaynaklanmaktadır. Metil metakrilat kullanılarak hazırlanan polimerlerin çoğunda bozulmaların gözlenmesi MMA'nın kimyasal yapısına bağlı polimerdeki hacim büzülmesinden meydana gelmekte olduğu düşünülmüştür. Yapılan çalışmalar kısa zincirli metakrilat bileşiklerinin polimerleşme esnasında hacimsel daralmaya bağlı polimer yapısında boşlukların kalabileceğini göstermektedir. (Matsumoto vd 2000, Davidson 1996). Ayrıca literatürde tanımlanan jel etkisi durumuna bağlı olarak polimerleşme esnasında meydana gelen bölgesel viskozite artışları ve çapraz bağlanma yoğunluğunun yine bölgesel artışından çatlaklar oluşabilmektedir (Alain 2012, Liu 2006). MMA'nın DUDMA ile hazırlanan örnekleri diğer dimetakrilat bileşikleriyle elde edilen örneklerle görsel açıdan karşılaştırıldığında; gözlenen bozulmalarda belirgin azalma olmuştur; ancak tamamen bu çatlaklar engellenememiştir. Bu durum elde edilen polimerlerdeki hacim büzülmesinin yüksek molekül ağırlıklı DUDMA kullanımı ile kontrol altına alınabildiğini göstermektedir. Artan DUDMA ile polimerlerin mikrosertlik değerleri düşmektedir. Bu durum MMA'daki metil grubunun kısa, HEMA ve HPA monomerlerine göre daha az sterik engel teşkil etmektedir ki, artan DUDMA miktarı ile üreten grupları vasıtasıyla elde edilen moleküler yapı daha esnek hale gelebilmektedir. Fakat 25MDU örneğinde ise tekrar yoğun çatlakların gözlenmesi DUDMA'daki üreteran gruplarının polimerleşme esnasında meydana gelen gerginliği azaltmadığı için tekrar örneklerde çatlakların gözlemlendiği düşünülmektedir.

4.1.1.2. HEMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin mikrosertlik analizleri

HEMA / EGDMA – DEGDMA – TEGDMA – TeEGDMA – DUDMA sistemleri ile hazırlanan polimerlerin vickers sertlik değerleri Çizelge 4.2 ve Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Elde edilen polimer örneklerinden 30HE, 35HD, 40HT, 45HTe, 50HDU Şekil 4.2’deki fotoğrafta görüldüğü gibi yoğun çatlamalara bağlı tamamen gözenekli yapıda olması nedeniyle mikro sertlik incelemeleri yapılamamıştır.

Çizelge 4.2. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{dimetakrilat}}$ ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları

Numune No	$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{EDGMA}}$	Harness Vickers (HV)	Sertlik (MPa)
26HE	(10/1)	20,83	204,30
27HE	(10/2)	21,52	211,00
28HE	(10/3)	22,00	215,80
29HE	(10/4)	22,96	225,20
30HE	(10/5)	Belirlenemedi	
$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DEGDMA}}$			
31HD	(10/1)	19,60	192,20
32HD	(10/2)	20,64	202,40
33HD	(10/3)	21,01	206,00
34HD	(10/4)	21,77	213,50
35HD	(10/5)	Belirlenemedi	
$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$			
36HT	(10/1)	18,95	185,80
37HT	(10/2)	20,96	205,60
38HT	(10/3)	21,03	206,20
39HT	(10/4)	21,47	210,60
40HT	(10/5)	Belirlenemedi	
$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGMA}}$			
41HTe	(10/1)	18,3	179,50
42HTe	(10/2)	20,67	202,70
43HTe	(10/3)	20,78	203,80
44HTe	(10/4)	21,06	206,50
45HTe	(10/5)	Belirlenemedi	
$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$			
46HDU	(10/1)	20,82	204,20
47HDU	(10/2)	23,79	233,3
48HDU	(10/3)	24,59	241,2
49HDU	(10/4)	25,65	251,5
50HDU	(10/5)	Belirlenemedi	



Şekil 4.4. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{dimetakrilat}}$ ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları

HEMA'nın EGDMA, DEGDMA, TEGDMA, TeEGDMA ile hazırlanan polimer sistemleri incelendiğinde; difonksiyonel metakrilat bileşiğindeki tekrar eden birim sayısının artmasıyla elde edilen polimerlerin daha esnek hale gelmesinden sertlik değeri azalan yönde eğilim gösterirken, aynı tür dimetakrilat bileşiğinin artan oranlarında çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasına paralel sertliğin arttığı görülmektedir. DUDMA ile hazırlanan örneklerin sertliklerinin diğer grup dimetakrilatlara göre daha yüksek olduğu ve benzer şekilde artan DUDMA oranı ile sertliğin diğer gruplara benzer nedenlerden dolayı arttığı sonucu elde edilmiştir. Difonksiyonel metakrilat bileşiğinin arttırılmasına bağlı çapraz bağlanma yoğunluğunun artmasıyla 10/5 mol oranında hazırlanan örneklerde yoğun çatlama gözlenmiştir.

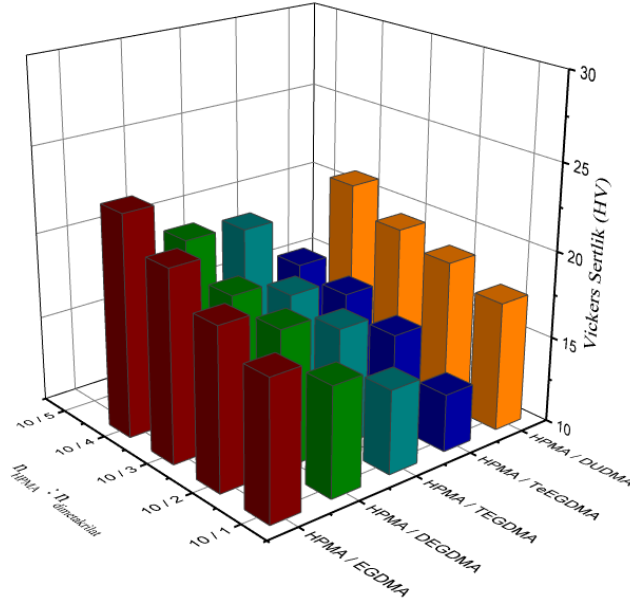
4.1.1.3. HPMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin mikrosertlik analizleri

HPMA / EGDMA – DEGDMA – TEGDMA – TeEGDMA – DUDMA sistemleri ile hazırlanan polimerlerin vickers sertlik değerleri Çizelge 4.3 ve Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Elde edilen polimer örneklerinden 55HpE, 60HpD, 65HpT, 70HpTe, 75HpDU Şekil 4.2'deki fotoğrafta görüldüğü gibi yoğun çatlamalara bağlı tamamen gözenekli yapıda olması nedeniyle mikro sertlik incelemeleri yapılamamıştır.

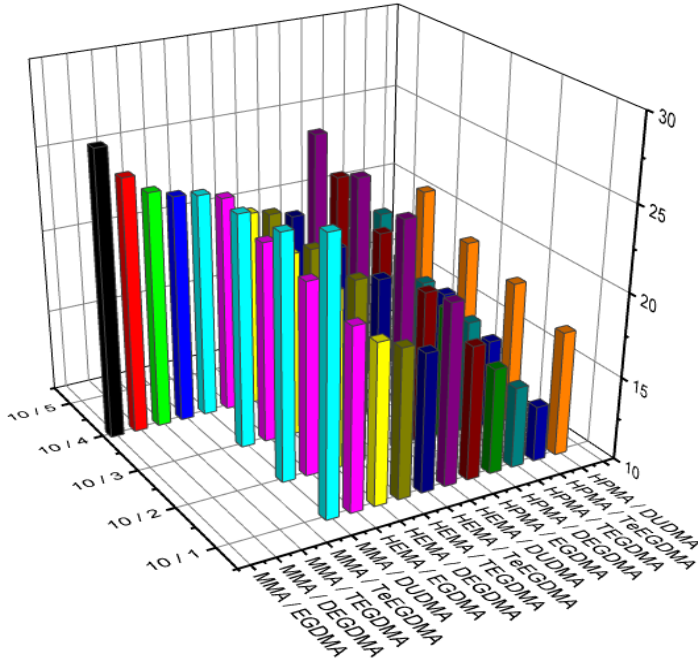
Çizelge 4.3. $n_{HPMA}/n_{dimetakrilat}$ ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları

Numune No	n_{HPMA}/n_{EGDMA}	Harness Vickers (HV)	Sertlik (MPa)
51HpE	(10/1)	18,00	176,5
52HpE	(10/2)	19,30	189,3
53HpE	(10/3)	21,08	206,70
54HpE	(10/4)	22,87	224,30
55HpE	(10/5)	Belirlenemedi	
n_{HPMA}/n_{DEGDMA}			
56HpD	(10/1)	16,32	160,10
57HpD	(10/2)	17,96	176,10
58HpD	(10/3)	18,52	181,60
59HpD	(10/4)	20,42	200,30
60HpD	(10/5)	Belirlenemedi	
n_{HPMA}/n_{TEGDMA}			
61HpT	(10/1)	14,84	145,50
62HpT	(10/2)	16,86	165,30
63HpT	(10/3)	17,49	171,50
64HpT	(10/4)	20,1	197,10
65HpT	(10/5)	Belirlenemedi	
$n_{HPMA}/n_{TeEGDMA}$			
66HpTe	(10/1)	13,32	130,60
67HpTe	(10/2)	15,36	150,60
68HpTe	(10/3)	16,47	161,50
69HpTe	(10/4)	17	166,70
70HpTe	(10/5)	Belirlenemedi	
$n_{HPMA}/n_{TeEGDMA}$			
71HpDU	(10/1)	17,45	171,10
72HpDU	(10/2)	18,56	182,00
73HpDU	(10/3)	19,35	189,80
74HpDU	(10/4)	20,93	205,29
75HpDU	(10/5)	Belirlenemedi	

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.5 incelendiğinde HPMA'nın EGDMA, DEGDMA, TEGDMA, TeEGDMA ve DUDMA ile hazırlanan sistemler, HEMA'ile hazırlanan sistemler ile aynı eğilimlerde sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.5. n_{HPMA}/n_{dimetakrilat} ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik sonuçları



Şekil 4.6. Organik polimerlerin toplu Vickers mikrosertlik sonuçları

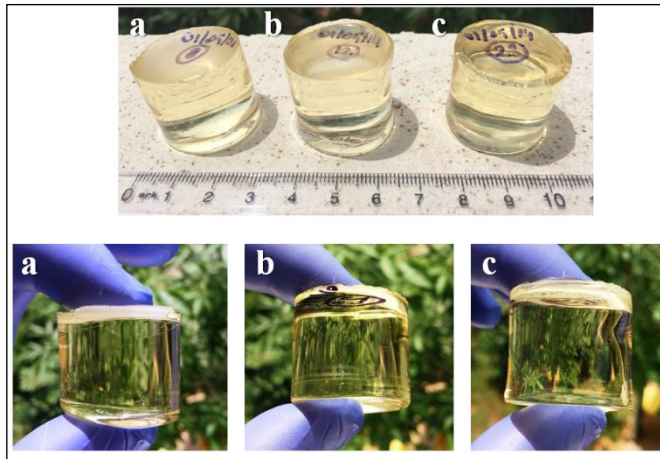
Şekil 4.6'da görüldüğü gibi elde edilen tüm sistemler göz önüne alınarak görsel yönden ve sertlik değerleri bakımından değerlendirildiğinde;

Özellikle MMA ile hazırlanan polimer örneklerinde çeşitli yoğunluklarda çatlama gözlenmiş olup, mikrosertliklerinin belirlenmesinde zorluklar oluşturmuş, çoğu örneğin mikro sertlikleri incelenememiştir. Bu durum önceki bölümlerde bahsedildiği gibi hacim büzülmesinden ve jel etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu tür dezavantajları ortadan kaldırmak amacıyla, diğer bir deyişle polimerizasyon

reaksiyonlarının kontrollü olarak gerçekleştirilebilmesi için HEMA veya HPMA gibi alkil metakrilatlar tercih edilmektedir (Robinson 2001). Hidroksi alkil grupları polimer yapısında sterik engeller oluşturarak çapraz bağlanmaları kontrol altına alabilmekte, böylece moleküler yapıda hareketlilik oluşturarak polimerleşme esnasında meydana gelen gerginlikten kaynaklanan çatlamları da engellemektedir.

Şekil 4.6 incelendiğinde MMA, HEMA ve HPMA mono fonksiyonel metakrilat bileşiklerinin di fonksiyonel metakrilat bileşikleri ile oluşturulan polimer örneklerinin vickers sertlik değerleri mono metakrilattaki artan zincir uzunluğu ile azalmakta olduğu görülmektedir.

Ayrıca mono, di, tri, tetra etilen glikol dimetakrilat bileşiklerindeki artan etilen glikol biriminin elde edilen polimer yapısına esneklik sağlayabilmesi sayesinde beklenildiği üzere sertlik değerlerinin azaldığı, fakat aynı di fonksiyonel metakrilat bileşiğinin kullanıldığı gruplarda artan oranları ile sertliğin arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.7 a., 4.7 b., 4.7 c.'de HEMA ile hazırlanan polimer örneklerden $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} (10 / 2)$, $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}} (10 / 2)$ ve $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} (10 / 4)$ sistemlerine ait görseller bulunmaktadır.



Şekil 4.7. Organik polimerlerin görünüşleri: a) $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} (10/2)$; b) $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}} (10/2)$; c) $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} (10/4)$

Şekil 4.7'deki polimerleşme silindir şeklindeki kalıplarda gerçekleştirilmiştir. Fotoğraflardan da görüldüğü gibi polimer iç yapısında veya yüzeylerinde herhangi bir çatlama, gibi bozulmalara rastlanmamıştır.

$n_{\text{MMA}} - n_{\text{dimetakrilat}}$ sistemleri ile hazırlanan örneklerde gözlenen bozulmalar ve $n_{\text{HPMA}} - n_{\text{dimetakrilat}}$ sistemleri ile hazırlanan örneklerin mikrosertlik değerlerinin düşük olması nedeniyle bu sistemler ve $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{Dimetakrilat}} (10/5)$ sistemleri ile hazırlanan örneklerde yoğun çatlamlar gözlemlendiği için elenmiştir. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{Dimetakrilat}} (10/1, 10/2, 10/3, 10/4)$ oranları ile hazırlanan örneklerin termal incelemelerine ve araştırılmalarına karar verilmiştir.

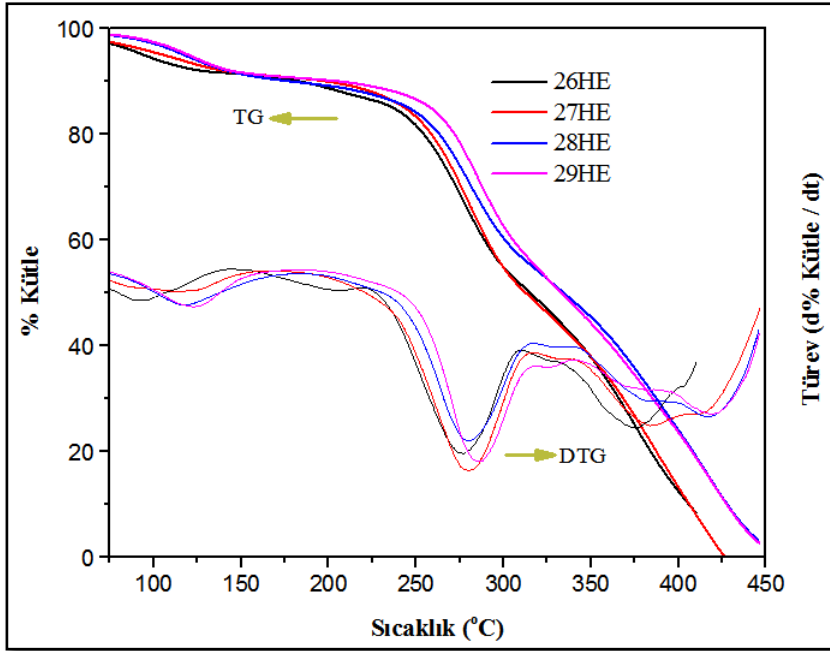
4.1.2. Termal gravimetrik analizler

Elde edilen organik polimerlerden $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$; $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$; $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$; $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TcEGDMA}}$ ve $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemlerine ait örneklerin termal davranışları termal gravimetrik analiz metodu ile incelenmiştir.

TG sonuçlarının zamana göre birinci türevleri alınarak elde edilen DTG derivative termal gravimetri (DTG) eğrilerinden polimerlerin bozunma basamakları belirlenmiştir.

4.1.2.1. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ grubu için elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.8'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 4.4'te özetlenmiştir.



Şekil 4.8. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ sistemlerinin TG-DTG eğrileri

Şekil 4.8 ve Çizelge 4.4 incelendiğinde; sentezlenen polimerlerde EGDMA oranının artırılması polimerlerin termal dayanımlarını arttırmıştır. Polimer örneklerde 190°C'ye kadar %10 luk kütle azalmasının polimerleşmeden kalan monomerdan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.4. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ sistemleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

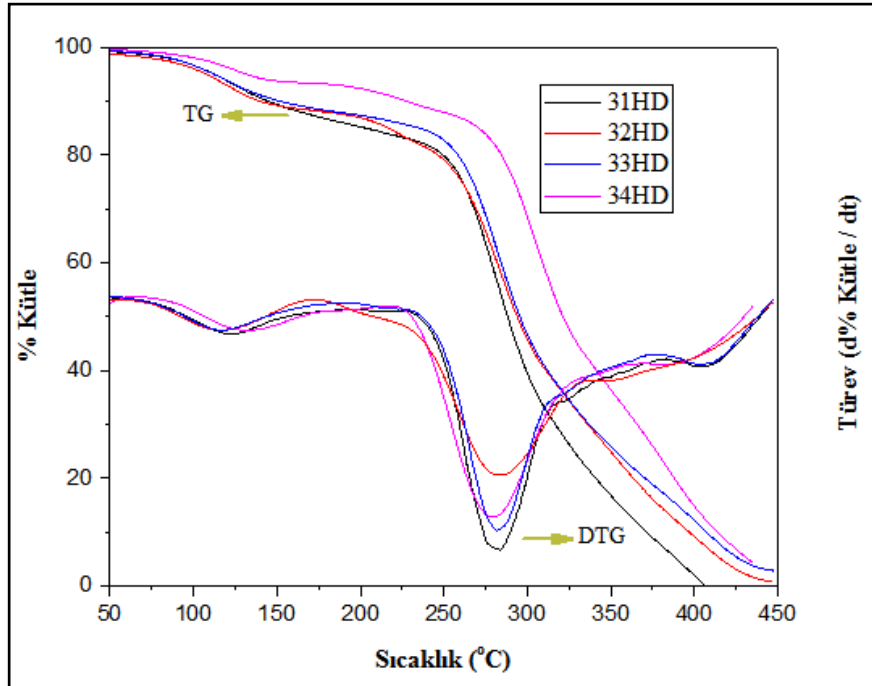
Numune No	$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{EGDMA}}$	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%30}$ (°C)	$T_{\%50}$ (°C)	$T_{\%80}$ (°C)
26HE	10/1	183	273	315	384
27HE	10/2	197	276	320	387
28HE	10/3	199	282	334	408
29HE	10/4	204	288	337	412

Örnek kütlelerinin %30 unu kaybettiği sıcaklıklar ($T_{\%30}$) dikkate alındığında, 27HE, 28HE ve 29HE sistemlerindeki sıcaklık artışları 26HE sistemine göre sırasıyla 3°C, 9°C ve 15 °C'dir. $T_{\%30}$ değerlerindeki bu artmalar örneklerin termal dayanımlarının arttığını ifade etmektedir. Elde edilen termal dayanımlardaki bu iyileşmeler sentezlenen polimerlerdeki EGDMA oranının artırılması ile meydana gelen çapraz bağlanmaların artması ile ilişkilidir (Podkoscielna vd 2010, Podkoscielna vd 2011, Podkoscielna vd 2012).

Şekil 4.8'deki $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ sistemlerine ait DTG eğrileri incelendiğinde 3 farklı dekompozisyon basamağının olduğu görülmektedir. İlk dekompozisyon piki 90 – 120°C aralığında gözlenmekte olup maddedeki nem kaybı ve benzoil peroksitin dekompozisyonu ile ilişkilidir (Podkoscielna vd 2012, Gałka vd 2014). İkinci dekompozisyon basamağı 270 – 290°C'de gözlenmekte olup polimer yapısındaki ester bağlarının kırılmasından kaynaklanmaktadır. 350 – 430°C aralıklarında gözlenen üçüncü dekompozisyon piki ise polimer yapısının tamamen bozulmasından kaynaklanmaktadır (Podkoscielna vd 2012, Worzakowska 2008, Worzakowska 2009).

4.1.2.2. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$ sistemleri için elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.9'da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 4.5'te özetlenmiştir.



Şekil 4.9. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$ sistemlerinin TG-DTG eğrileri

Şekil 4.9 ve Çizelge 4.5 incelendiğinde; sentezlenen polimerlerde DEGDMA oranının artırılması polimerlerin termal dayanımlarını arttırmaktadır.

Çizelge 4.5. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$ sistemleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

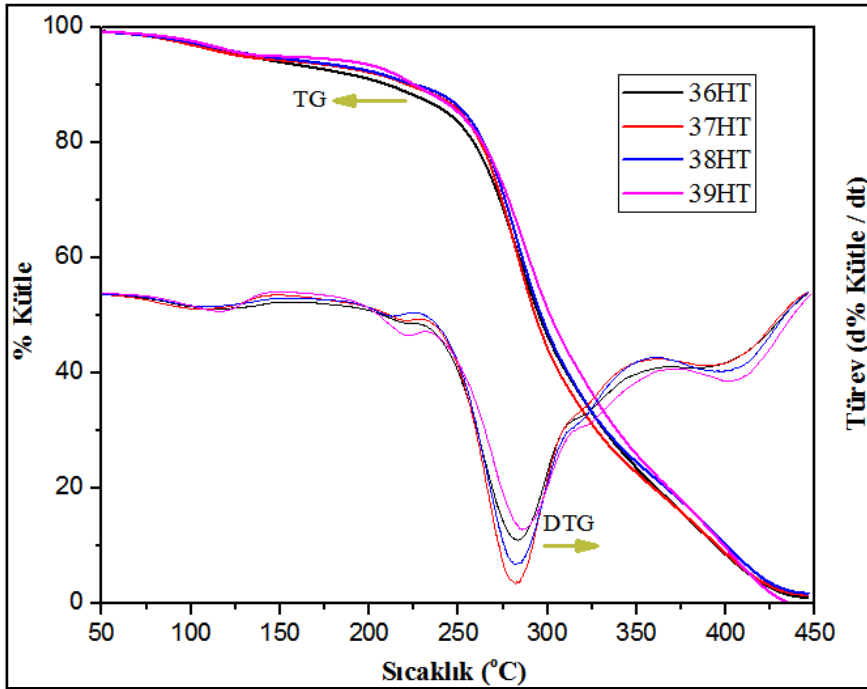
Numune No	$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%30}$ (°C)	$T_{\%50}$ (°C)	$T_{\%80}$ (°C)
31HD	10/1	144	268	288	341
32HD	10/2	144	269	294	364
33HD	10/3	152	274	295	370
34HD	10/4	195	286	309	374

Organik polimerlerin $T_{\%30}$ değerleri dikkate alındığında, 32HD, 33HD ve 34HD sistemlerindeki sıcaklık artışları 31HD sistemine göre sırasıyla 1°C, 6°C ve 18°C'dir. $T_{\%30}$ değerlerindeki bu artmalar örneklerin termal dayanımlarının arttığını ifade etmektedir. Elde edilen termal dayanımlardaki bu iyileşmeler EGDMA ile hazırlanan örneklerde olduğu gibi DEGDMA oranının artırılması ile meydana gelen çapraz bağlanmalar ile ilişkilidir.

Şekil 4.9'daki $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$ sistemlerine ait DTG eğrileri incelendiğinde $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ grubuna benzer sonuçları içerdiği ve aynı degregasyon basamaklarında bozunmanın olduğu sonucu tespit edilmiştir.

4.1.2.3. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemleri için elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.10'da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 4.6'da özetlenmiştir.

Şekil 4.10. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemlerinin TG-DTG eğrileri

Şekil 4.10 ve Çizelge 4.6 incelendiğinde; sentezlenen polimerlerde TEGDMA oranının artırılması polimerlerin termal dayanımlarını arttırmaktadır.

Çizelge 4.6. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

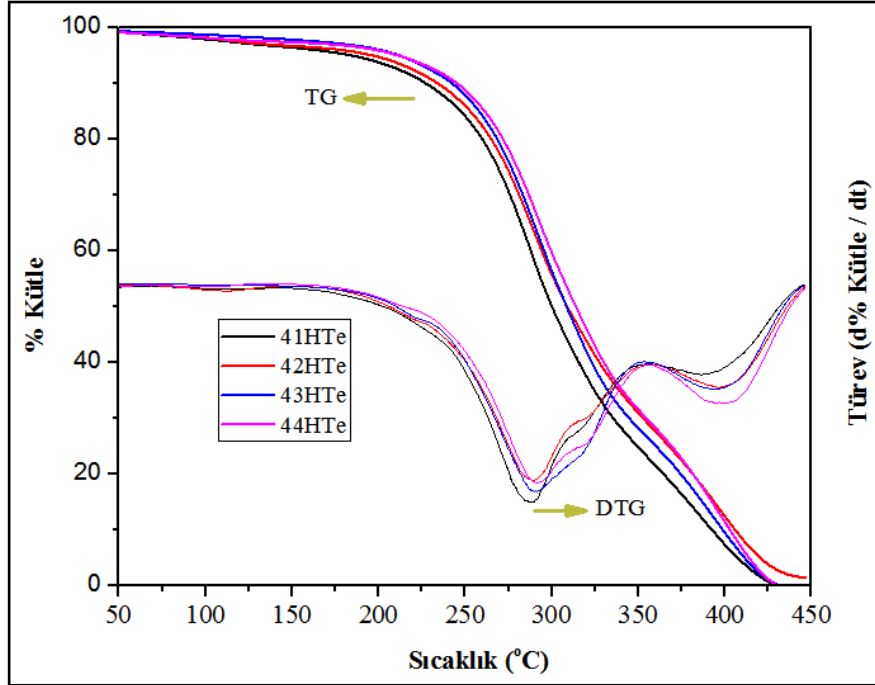
Numune No	$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%30}$ (°C)	$T_{\%50}$ (°C)	$T_{\%80}$ (°C)
36HT	10/1	211	273	295	361
37HT	10/2	222	274	293	360
38HT	10/3	226	276	296	367
39HT	10/4	230	278	301	370

Organik polimerlerin $T_{\%30}$ değerleri dikkate alındığında, 37HT, 38HT ve 39HT sistemlerindeki sıcaklık artışları 36HT sistemine göre sırasıyla 1°C, 3°C ve 5 °C'dir. $T_{\%30}$ değerlerindeki bu artmalar örneklerin termal dayanımlarının arttığını ifade etmektedir. Elde edilen termal dayanımlardaki bu iyileşmeler EGDMA, DEGDMA ile hazırlanan örneklerde olduğu gibi TEGDMA oranının artırılması ile meydana gelen çapraz bağlanmaların artmasıyla ilişkilidir.

Şekil 4.10'deki $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemlerine ait DTG eğrileri incelendiğinde $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ grubuna benzer sonuçları içerdiği ve aynı degregasyon basamaklarında bozunmanın olduğu sonucu tespit edilmiştir.

4.1.2.4. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemleri için elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.11'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 4.7'de özetlenmiştir.

Şekil 4.11. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemlerinin TG-DTG eğrileri

Şekil 4.11 ve Çizelge 4.7 incelendiğinde; sentezlenen polimerlerde TeEGDMA oranının artırılması polimerlerin termal dayanımlarını arttırmıştır.

Çizelge 4.7. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

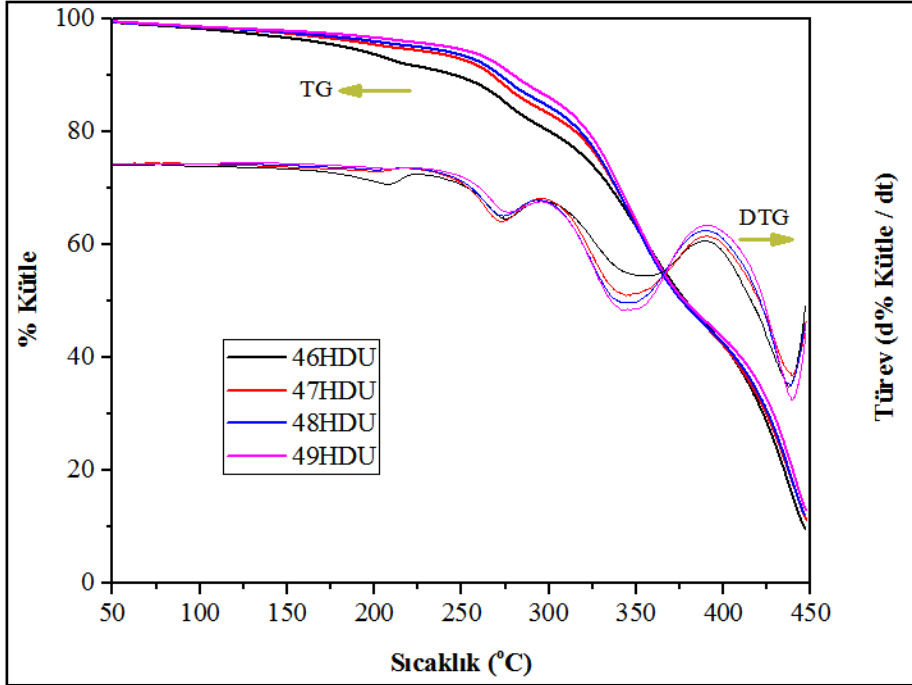
Numune No	$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%30}$ (°C)	$T_{\%50}$ (°C)	$T_{\%80}$ (°C)
41HTe	10/1	227	276	300	364
42HTe	10/2	234	281	309	374
43HTe	10/3	242	283	312	381
44HTe	10/4	245	287	320	381

Organik polimerlerin $T_{\%30}$ değerleri dikkate alındığında, 42HTe, 42HTe ve 42HTe sistemlerindeki sıcaklık artışları 41HTe sistemine göre sırasıyla 5°C, 7°C ve 11°C'dir. $T_{\%30}$ değerlerindeki bu artmalar örneklerin termal dayanımlarının arttığını ifade etmektedir. Elde edilen termal dayanımlardaki bu iyileşmeler EGDMA, DEGDMA, TEGDMA ile hazırlanan örneklerde olduğu gibi TeGDMA oranının artırılması ile meydana gelen çapraz bağlanmaların artmasıyla ilişkilidir

Şekil 4.11'deki $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemlerine ait DTG eğrileri incelendiğinde $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ sistemiyle benzer sonuçları içerdiği ve aynı degregasyon basamaklarında bozunmanın olduğu sonucu tespit edildi.

4.1.2.5. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ 'dan oluşan polimerler

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemleri için elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.12'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 4.8 de özetlenmiştir.

Şekil 4.12. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemlerinin TG-DTG eğrileri

Şekil 4.12 ve Çizelge 4.8 incelendiğinde; sentezlenen polimerlerde DUDMA oranının artırılması polimerlerin termal dayanımlarını arttırmaktadır.

Çizelge 4.8. n_{HEMA} / n_{DUDMA} sistemleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Numune No	n _{HEMA} / n _{DUDMA}	T _{%10} (°C)	T _{%30} (°C)	T _{%50} (°C)	T _{%80} (°C)
46HDU	10/1	246	335	370	435
47HDU	10/2	268	338	375	437
48HDU	10/3	273	339	376	438
49HDU	10/4	279	345	380	440

Organik polimerlerin T_{%30} değerleri dikkate alındığında, 47HDU, 48HDU ve 49HDU sistemlerindeki sıcaklık artışları 46HDU sistemine göre sırasıyla 3°C, 4°C ve 10 °C'dir. T_{%30} değerlerindeki bu artmalar örneklerin termal dayanımlarının arttığını ifade etmektedir. Elde edilen termal dayanımlardaki bu iyileşmeler EGDMA, DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA ile hazırlanan örneklerde olduğu gibi DUDMA oranının artırılması ile meydana gelen çapraz bağlanmalar ile ilişkilidir

Şekil 4.12'deki n_{HEMA} / n_{DUDMA} sistemlerine ait DTG eğrileri incelendiğinde 4 farklı degregasyon basamağının olduğu görülmektedir. İlk dekompozisyon piki 200 – 230°C aralığında gözlenmekte olup polimer yapısındaki kararsız zincir uçları (terminal bağlar, doymamışlık ya da başlatıcı yapısı) ile radikal oluşumu ile ilişkilidir (Garcia vd 2007, Liu vd 2005). İkinci dekompozisyon basamağı 250 – 270°C'de polimer yapısındaki ester bağlarının kırılmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü pik 300 – 400°C'de ve dördüncü pik ise 400 – 450°C'de gözlenmekte olup bu degregasyonlar polimer yapısının tamamen bozulmasından kaynaklanmaktadır (Podkoscielna 2010, Podkoscielna 2011, Andrzejewska 1993).

Ayrıca bu grup örnekler de 300 °C ye kadar %25 oranında kütle kaybı gözlenirken bu oran diğer difonksiyonel metakrilat bileşikleri (EGDMA, DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA) ile hazırlanan örneklerde ise %50 civarındadır. DUDMA ile hazırlanan örneklerin diğer difonksiyonel metakrilat bileşikleri ile hazırlanan örnekler ile karşılaştırıldığında daha yüksek termal kararlılığa sahip olmasının anlaşılması için kimyasal yapıları incelenmiştir. Şekil 4.13'de polimer örneklerinin sentezinde kullanılan dimetakrilatların molekül yapıları görülmektedir. Yapısında etilen glikol birimi bulunan difonksiyonel metakrilat bileşikleri ile DUDMA arasında 2 temel farklılık göze çarpmaktadır;

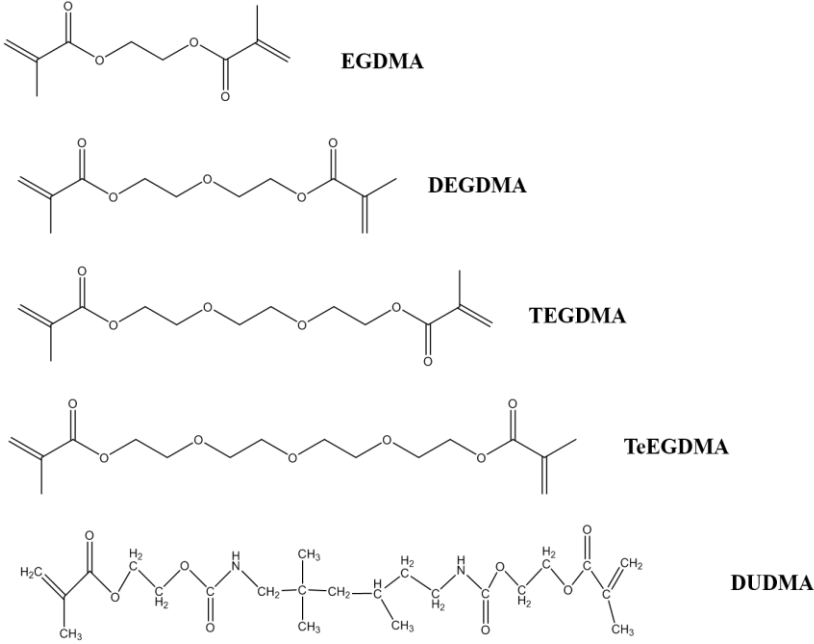
1. DUDMA'daki N–H grupları ile meydana gelen hidrojen bağ etkileşimlerinin varlığı ile ilişkilidir (Achilias 2008).

Yapıdaki hidrojen bağ etkileşimleri vizkosite artışlarına neden olmakla beraber polimerik yapının degregasyonu için fazladan enerji gereksinimine neden olmaktadır ki bu sebeple yapının termal dayanımı da artmaktadır.

2. Polimer yapısında siklizasyon reaksiyonlarının meydana gelmesidir (Elliott vd 2001, Lovell vd 2001, Kannurpatti vd 1998).

Polimer yapının eldesi için monomer karışımı hazırlandığında seyreltme faktörüne bağlı olarak çapraz bağlanma alanlarında değişiklikler meydana gelmektedir. Eğer çapraz bağlanmanın meydana gelebileceği alan az, diğer deyişle seyreltme yok ise

siklizasyon meydana (Bakınız Şekil 4.14) gelmektedir (Kannurpatti 1998). Bu durum polimer yapısının daha yüksek molekül ağırlığında olmasını beraberinde getirmektedir. (Achilias 2008). Ayrıca; DUDMA'nın molekül ağırlığı 470g/mol iken DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA'nın molekül ağırlıkları sırasıyla 242g/mol, 286 g/mol, 330 g/mol'dür. Artan bu molekül ağırlığına bağlı olarak DUDMA ile elde edilen polimer yapının bozunması için daha yüksek sıcaklıklar gerekmektedir.

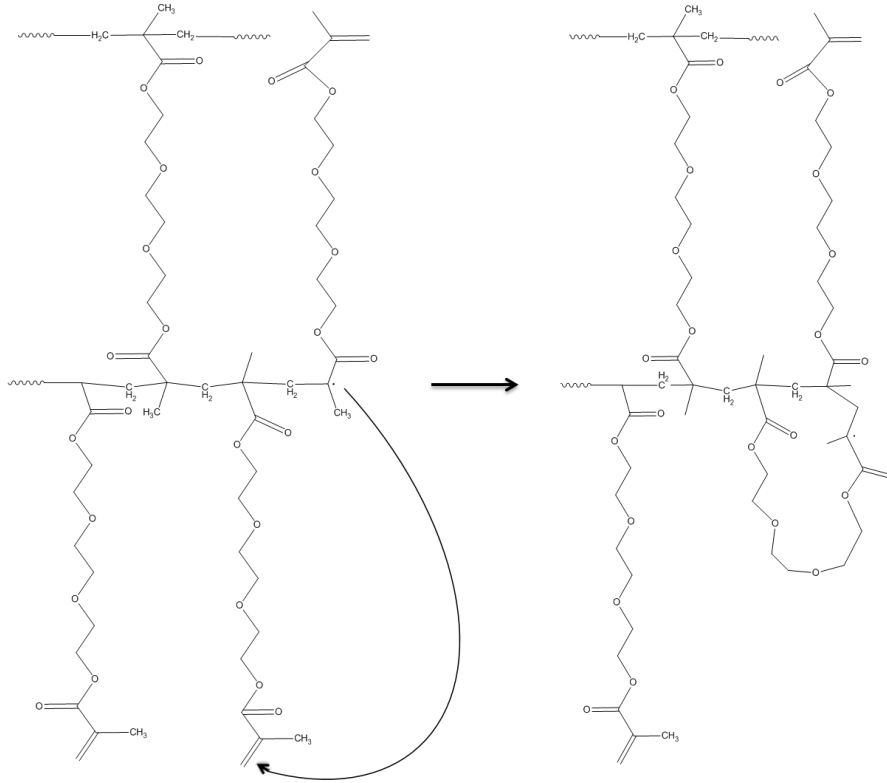


Şekil 4.13. Polimer örneklerinin sentezinde kullanılan dimetakrilatların molekül yapıları

EGDMA, DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin termal kararlılıklarının birbirleri ile karşılaştırıldığında; 26HE, 31HD, 36HT, 41HTE sistemlerinin $T_{%30}$ değerleri sırasıyla 275°C, 268°C, 271°C, 276°C'dir. Elde edilen bu değerler sistemler için sırasıyla incelendiğinde DEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerde EGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlere göre kütle kaybı sıcaklığının azalmasıyla termal dayanımın azaldığını göstermiştir. EGDMA'nın diğer dimetakrilat bileşiklerine göre daha kısa zincir uzunluğuna sahip, mobilitesi yüksek ve polimerleşme derecesi fazladır. Bu sebeple meydana gelen çapraz bağlanmalar daha kısa zincir aralıkları ile gerçekleşmektedir. Böylece elde edilen polimerlerde moleküler düzeyde mobilite kısıtlanmaktadır. Bunun sonucu olarak EGDMA ile hazırlanan örneklerin termal dayanımları DEGDMA ile hazırlanan örneklerden daha yüksektir. Elde edilen bu sonuçlar EGDMA kullanılarak hazırlanan örneklerde çapraz bağlanma yoğunluğuna bağlı Bölüm 4.1'deki Şekil 4.1.d'deki polimer örneğinde meydana gelen çatlama yoğun çapraz bağlanmaların neden olduğu, polimer yapısında meydana gelen gerginliğin çatlama ile azaltmasından kaynaklanabileceği sonucu, bu örneklerin termal dayanımlarının yüksek olmasının nedenleri ile uyum içerisindedir. Ayrıca bu örneklerin mikrosertlik değerlerinin yüksek olmasının da bu durumdan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA kullanılarak hazırlanan polimerlerin termal dayanımları, yukarıda açıklanan durumun aksine, sırasıyla arttığı tespit

edilmiştir. Bu durum ise kullanılan dimetakrilat monomerlerinin artan molekül ağırlıklarına bağlı olarak elde edilen polimer yapısının molekül ağırlığını arttırmasından kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca Şekil 4.14’de gösterildiği üzere polimer yapısında çapraz bağlanmalar ile birlikte siklizasyon reaksiyonları meydana gelebilmektedir.



Şekil 4.14. TEGDMA polimerizasyonunda gözlenen siklizasyon reaksiyonu

Siklizasyon reaksiyon olasılığının artması polimer yapısının dekompozisyonunu kolaylaştırdığı bildirilmiştir (Elliott 2001, Elliott 1999, Kannurpatti 1998). Ancak çapraz bağlanmalar ile birlikte gözlenen siklizasyonların elde edilen polimer yapısının molekül ağırlığını arttırabileceği bildirilmiştir (Bresler 2003). Buna bağlı olarak DEGDMA, TEGDMA ve TeEGDMA çapraz bağlayıcı monomerleri ile hazırlanan örneklerin termal dayanımlarının arttığı düşünülmektedir.

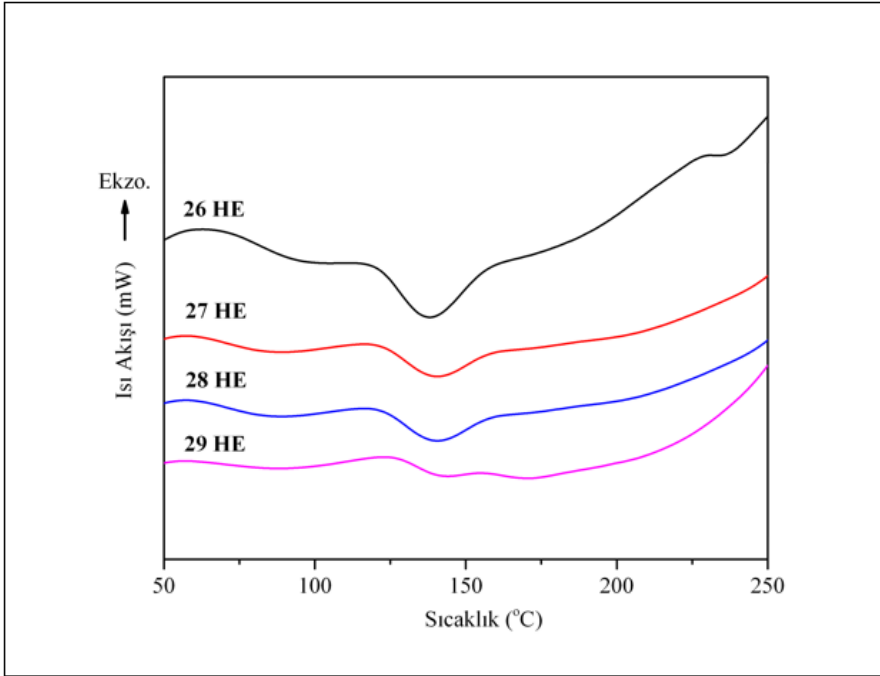
4.1.3. DSC Analizleri

Elde edilen organik polimerlerden $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$; $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$; $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$; $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ ve $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemlerine ait örneklerin camı geçiş sıcaklıkları DSC analizleri ile belirlenmiştir.

T_g sıcaklıkları; termogramlarda gözlenen endotermik pik dikkate alınarak belirlenmiştir (Mamun 2014, Otsuka 2010).

4.1.3.1. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler

Şekil 4.15 sentezlenen polimer örneklerine ait DSC termogramları; Çizelge 4.9'da ise bu termogramlardan elde edilen T_g sıcaklık değerleri bulunmaktadır.



Şekil 4.15. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ sistemlerinin DSC termogramları

Şekil 4.15'deki termogramlar incelendiğinde 120 - 150 °C arasında gözlenen endotermik pik örneklerin camı geçiş sıcaklıklarını göstermektedir. Artan EGDMA oranı ile endotermik pik şiddetlerinde azalma ve T_g sıcaklık değerlerinde artışlar gözlenmektedir. EGDMA oranının artırılması polimer yapısında meydana gelen çapraz bağlanmaları arttırmakta ve T_g sıcaklığını yükseltmektedir. Böylece meydana gelen çapraz bağlanmalar Çizelge 4.9'da görüldüğü üzere 26HE sistemi için 136°C olan T_g sıcaklık değerini 27HE, 28HE ve 29HE sistemleri için sırasıyla 140°C, 142°C ve 145°C'ye yükseltmiştir. Polimer yapısında meydana gelen çapraz bağlanmalar moleküller arası rijitliği arttırmakta ve böylece T_g sıcaklık değerlerinin yükselmesine neden olmaktadır (Jerolimov 1994).

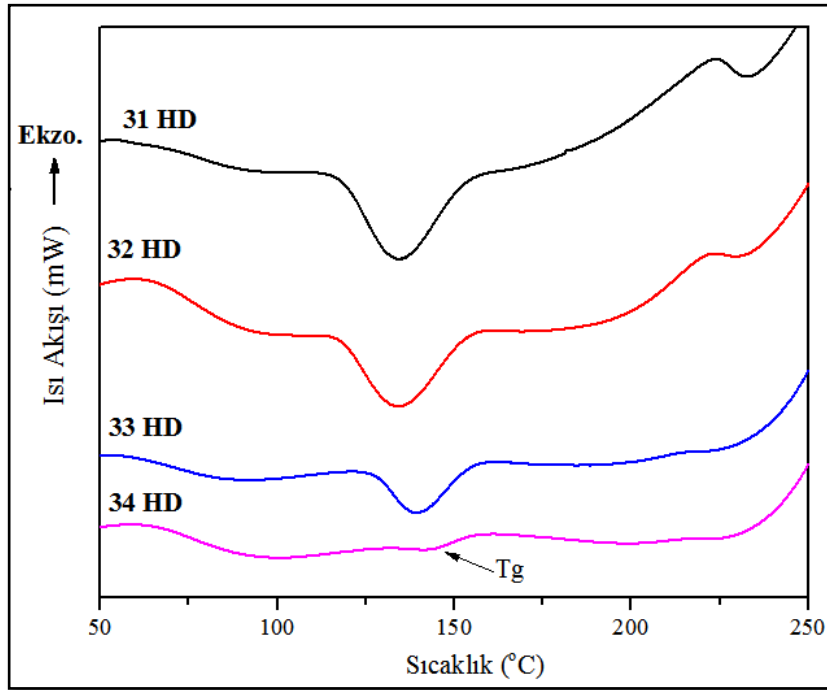
Çizelge 4.9. n_{HEMA} / n_{EGDMA} sistemleri için T_g sıcaklıkları

Numune No	n _{HEMA} / n _{EGDMA}	T _g (°C)
26HE	10/1	136
27HE	10/2	140
28HE	10/3	142
29HE	10/4	145

Sonuç olarak T_g sıcaklık değerindeki artan bu eğilim, polimer ağ yapısının moleküler düzeydeki hareketliliğin ve brownian hareketliliğin azalmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca meydana gelen çapraz bağlanmalar polimer yapısındaki hareketlilik için aktivasyon enerjisini arttırmakta bunun sonucu olarak T_g sıcaklığında artış gözlenmektedir (Fleischhaker 2014).

4.1.3.2. n_{HEMA} / n_{DEGDMA}'dan oluşan polimerler

Şekil 4.16'de sentezlenen polimer örneklerine ait DSC termogramları; Çizelge 4.10'da ise bu termogramlardan elde edilen T_g sıcaklık değerleri bulunmaktadır

Şekil 4.16. n_{HEMA} / n_{DEGDMA} sistemlerinin DSC termogramları

Şekil 4.16'deki termogramlar incelendiğinde 110 - 155 °C arasında gözlenen endotermik pik, örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarını göstermektedir. Çizelge 4.10'da görüldüğü üzere artan DEGDMA oranı ile meydana gelen çapraz bağlanma miktarındaki artışlar 31HD sisteminin 132°C olan T_g sıcaklığının 32HD, 33HD ve 34HD sistemlerinde sırasıyla 135, 140 ve 143°C'de gözlenmesiyle sonuçlanmıştır. Elde

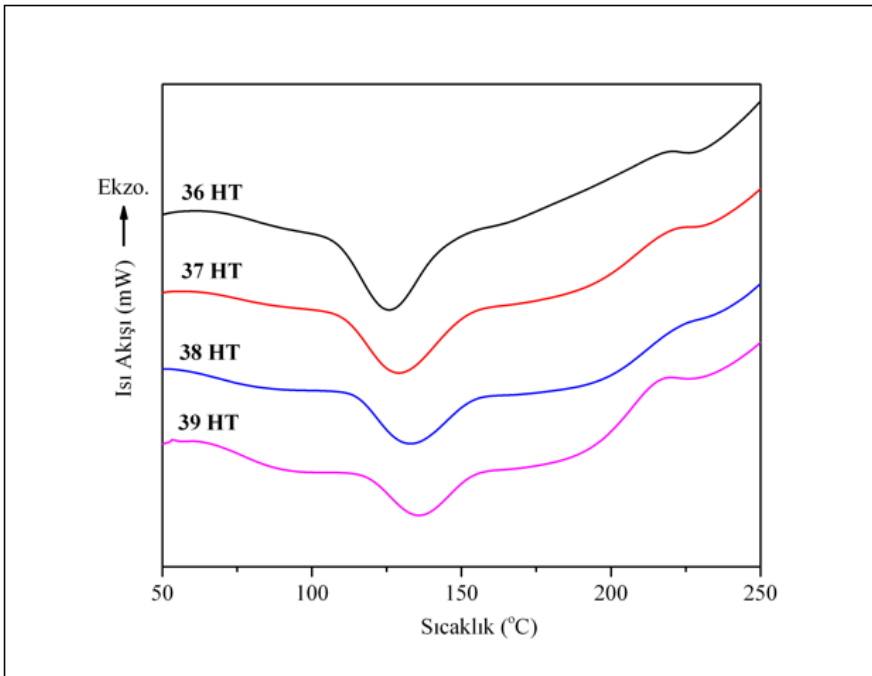
edilen bulguların $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$ sistemlerindeki açıklanan sebeplerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.10. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$ sistemleri için Tg sıcaklıkları

Numune No	$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DEGDMA}}$	Tg (°C)
31HD	10/1	132
32HD	10/2	135
33HD	10/3	140
34HD	10/4	143

4.1.3.3. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler

Şekil 4.17'de sentezlenen polimer örneklerine ait DSC termogramları; Çizelge 4.11'de ise bu termogramlardan elde edilen Tg sıcaklık değerleri bulunmaktadır.



Şekil 4.17. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemleri için DSC termogramları

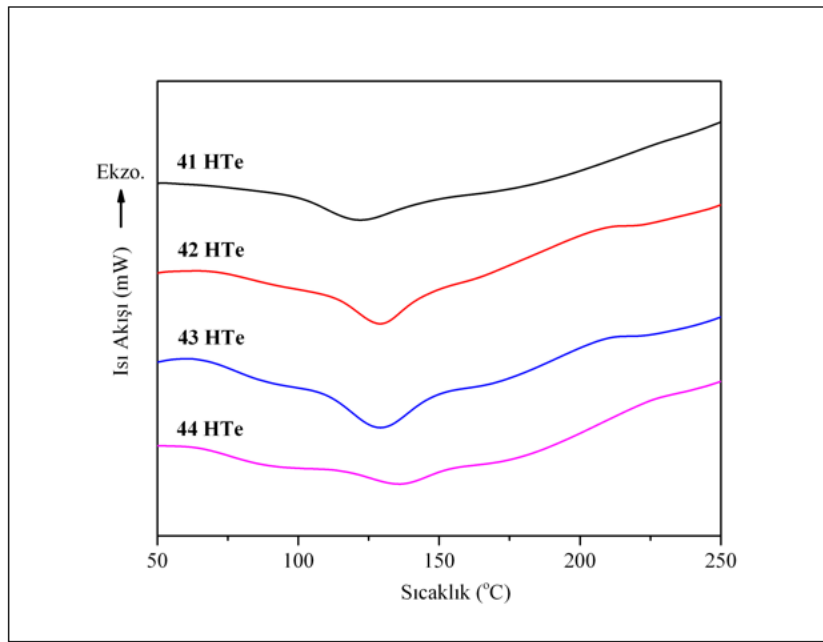
Şekil 4.17'deki termogramlar incelendiğinde 105 - 155 °C arasında gözlenen endotermik pik, örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarını göstermektedir. Çizelge 4.11'de görüldüğü üzere artan TEGDMA oranı ile meydana gelen çapraz bağlanma miktarındaki artışlar 36HT sisteminin 125°C olan Tg sıcaklığını 37HT, 38HT ve 39HT sistemlerinde sırasıyla 130, 133 ve 136°C'de arttırmıştır. Elde edilen sonuçların $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ sistemlerindeki açıklanan sebeplerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.11. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemleri için Tg sıcaklıkları

Numune No	$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$	Tg (°C)
36HT	10/1	125
37HT	10/2	130
38HT	10/3	133
39HT	10/4	136

4.1.3.4. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ 'dan oluşan polimerler

Şekil 4.18'de sentezlenen polimer örneklerine ait DSC termogramları; Çizelge 4.12'de ise bu termogramlardan elde edilen Tg sıcaklık değerleri bulunmaktadır.

Şekil 4.18. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemleri için DSC termogramları

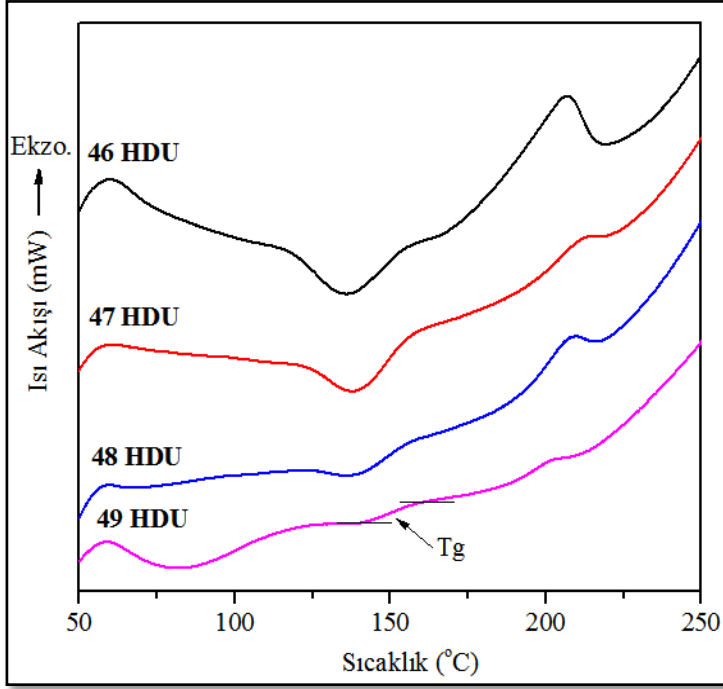
Şekil 4.18'deki termogramlar incelendiğinde 100 - 155 °C arasında gözlenen endotermik pik, örneklerin camsı geçiş sıcaklıklarını göstermektedir. Çizelge 4.12'de görüldüğü üzere artan TEGDMA oranı ile meydana gelen çapraz bağlanma miktarındaki artışlar 41HTe sisteminin 122°C olan Tg sıcaklığını 42HTe, 43HTe ve 44HTe sistemlerinde sırasıyla 125, 129 ve 135°C'de gözlenmesini sağlamıştır. Elde edilen bulguların $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{EGDMA}}$ sistemlerindeki açıklanan sebeplerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.12. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemleri için Tg sıcaklıkları

Numune No	$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$	Tg (°C)
41HTe	10/1	122
42HTe	10/2	125
43HTe	10/3	129
44HTe	10/4	135

4.1.3.5. n_{HEMA} / n_{DUDMA}'dan oluşan polimerler

Şekil 4.19'de sentezlenen polimer örneklerine ait DSC termogramları; Çizelge 4.13'de ise bu termogramlardan elde edilen T_g sıcaklık değerleri bulunmaktadır.



Şekil 4.19. n_{HEMA} / n_{DUDMA} sistemleri için DSC termogramları

Şekil 4.19'deki termogramlar incelendiğinde endotermik pik, örneklerin camı geçiş sıcaklıklarını göstermektedir. Çizelge 4.13'de görüldüğü üzere artan DUDMA oranı ile meydana gelen çapraz bağlanma miktarındaki artışlar 46HDU sisteminin 126°C olan T_g sıcaklığını 47HDU, 48HDU ve 49HDU sistemlerinde sırasıyla 130, 132 ve 134°C'de gözlenmesini sağlamıştır. Elde edilen bulguların n_{HEMA} / n_{EGDMA} sistemlerindeki açıklanan sebeplerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.13. n_{HEMA} / n_{DUDMA} sistemleri için T_g sıcaklıkları

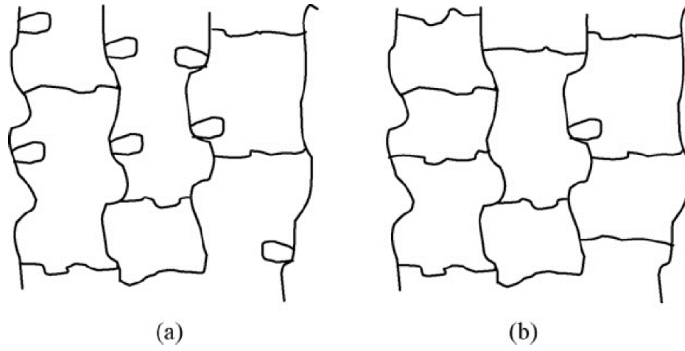
Numune No	n _{HEMA} / n _{DUDMA}	T _g (°C)
46HDU	10/1	135
47HDU	10/2	137
48HDU	10/3	141
49HDU	10/4	150

Bütün gruplar için elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde;

HEMA'nın EGDMA, DEGDMA, TEGDMA ve TeGDMA ile hazırlanan örnek gruplarının camı geçiş sıcaklıkları tekrar eden etilen glikol birimi ile azalma göstermiş olup bu durum molekülde artan zincir uzunluğunun yapıya esneklik sağlayabilmesi

sonucu polimer yapıdaki hareketlilikten kaynaklı olabileceği düşünülmüştür. Fleischhaker ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmaların sonucunda; polimer yapısındaki çapraz bağlayıcının özellikle düz, uzun ester zincirlerinden oluşması durumunda polimerin Tg sıcaklığını düşürdüğünü göstermişlerdir (Fleischhaker 2014). Bunun yanında EGDMA gibi kısa zincir uzunluğuna sahip çapraz bağlayıcıların kullanılması polimer ağ yapısını daha sert ve mobilitesinin kısıtlandığı bildirilmiştir (Jerolimov 1994).

Ayrıca Bölüm 4.2.1’de açıklanan polimer yapısındaki çapraz bağlanmalar ile birlikte meydana gelebilecek siklizasyon reaksiyonları Şekil 4.20’de şematize edilmiştir.



Şekil 4.20. Polimer yapısındaki olası yüksek (a) ve düşük (b) siklizasyon derecesi

Şekil 4.20.a’da yüksek; Şekil 4.20.b’de düşük siklizasyon dereceleri gözlenmektedir. Özellikle TEGDMA ve TeEGDMA çapraz bağlayıcılarda gözlenen bu durum polimer yapısında daha fazla bölgesel hareketlilik sağlamasıyla Tg sıcaklığının azalmasına katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

HEMA nın DUDMA çapraz bağlayıcısı ile hazırlanan grupta Tg sıcaklığı değerinin yukarıda yapılan yorumlar doğrultusunda artan zincir uzunluğu ile daha düşük olması beklenmektedir. Fakat elde edilen sonuçlar aksine, yüksektir. Bu durum ise bölüm 4.1.2.5.’de açıklanan DUDMA çapraz bağlayıcısının molekül yapısında bulunan N-H gruplarının varlığı sayesinde meydana gelen hidrojen bağ etkileşimlerinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Achilias 2007).

Organik bağlayıcı polimer sistemi için; elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde kompozit malzemelerin hazırlanmasında organik bağlayıcı olarak en yüksek sıcaklıkta en az kütle kaybı gözlenen, en yüksek mikrosertlik değerinin gözlendiği ve görsel açıdan polimerleşme esnasında yapısında bozulma oluşmayan;

Sistem 37HT: $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} (10/2)$

Sistem 42HTe: $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}(10/2)$

Sistem 49HDU: $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} (10/4)$

polimer bağlayıcılarının kullanılması uygun görülmüştür. Ayrıca bu sistemlerin kimyasal yapıları FTIR incelemesi ile araştırılmıştır.

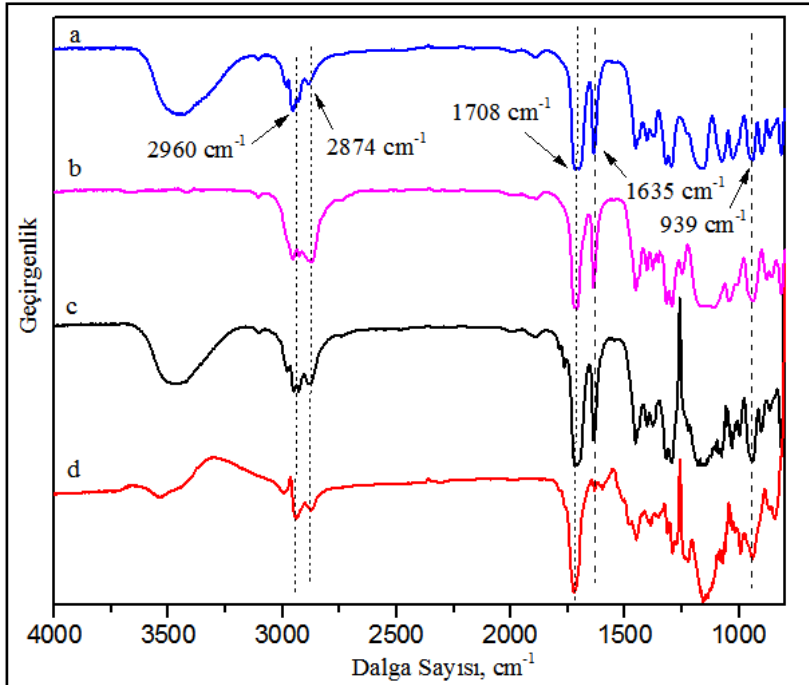
4.1.4. FTIR Analiz Sonuçları

Şekil 4.26, 4.27 ve 4.28’de sırasıyla 37HT, 42HTe ve 49HDU polimer numuneleri için gösterilen FT-IR spektrumlarında gözlenen piklerin dalga sayıları, bunların hangi tür titreşimler ve hangi organik gruplara ait olduğu Çizelge 3.2’de ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

Çizelge 4.14. Monomer ve karışımları, polimere ait FT-IR spektrumundaki piklerin tanımlanması

Titreşim Türü	Dalga Sayısı, cm^{-1}	Açıklama
$\text{V}_{\text{as}}-\text{CH}_3$	2960	$-\text{CH}_3$
$\text{V}_{\text{s}}-\text{CH}_3 / \text{V}_{\text{s}}-\text{CH}_2$	2874	$-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$
$\text{V}_{\text{as}}-\text{C}=\text{O}$	1708	$-\text{C}=\text{O}, -\text{C}=\text{OO}-$
$\text{V}_{\text{s}}-\text{C}=\text{C}-$	1635	$-\text{C}=\text{C}-$
$\text{V}_{\text{as}}-\text{C}-\text{H}$	939	$-\text{C}=\text{CH}_2-$

Şekil 4.21’de HEMA, TEGDMA ve polimerizasyon için hazırlanan monomer karışımının başlangıçtaki ve polimerleşme sonrasında alınan FT-IR spektrumları verilmiştir.

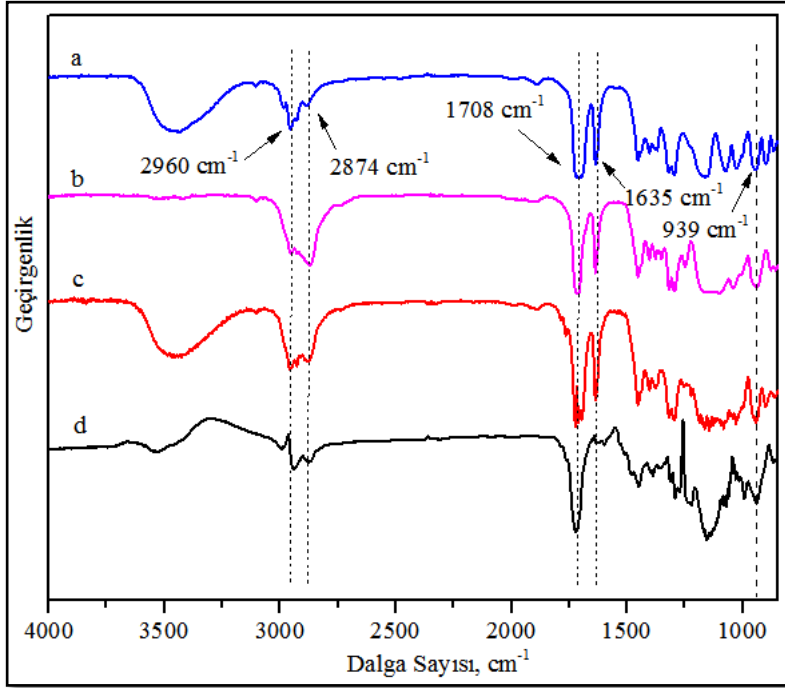


Şekil 4.21. 37HT polimerine ait FTIR spektrumu; a. HEMA, b. TEGDMA, c. Monomer Karışımı, d. Polimer

Şekil 4.21 incelendiğinde 4 spektrumda da 2900 – 3000 cm^{-1} dalga sayısı aralığında alkil gruplarına ait pikler görülmektedir. Metil grubunun asimetric C–H gerilme piki 2983 cm^{-1} ve metilen –C– grubuna ait C–H gerilme piki 2940 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Diğer en belirgin pik olan dalga sayısı 1700 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil grubuna ait gerilme vibrasyon piki dir.

Monomer karışımı ve polimer spektrumlarındaki en belirgin farklılık ise; 1635 cm^{-1} deki C=C gerilmesinin ve 939 cm^{-1} deki C=CH₂ grubuna ait C-H gerilmesi pik şiddetlerinin azalmasıdır. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda polimer yapısının oluşturulduğu FTIR analizleri ile kanıtlanmıştır. Metakrilat monomerlerinin polimerizasyon sonrası tümünün polimerleşmediği bildirilmiştir (Cardenas 2003). Bu nedenle polimere ait spektrumdaki monomere ait gözlenen zayıf piklerin gözlenmesi olası durumdur.

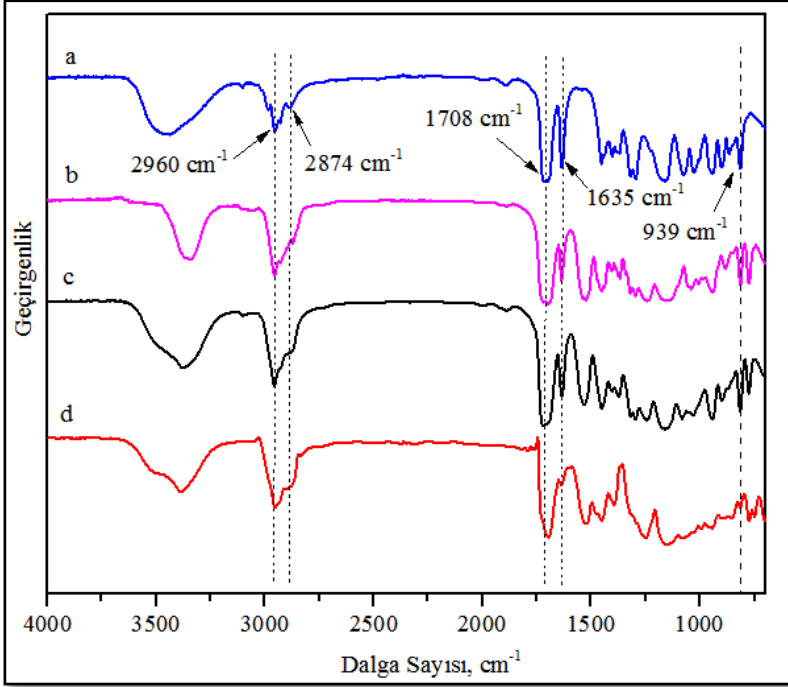
Şekil 4.22'de HEMA, TeEGDMA ve polimerizasyon için hazırlanan monomer karışımının başlangıçtaki ve polimerleşme sonrasında alınan FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.22. 42HTE polimerine ait FTIR spektrumu; a. HEMA, b. TeEGDMA, c. Monomer Karışımı, d. Polimer

Şekil 4.22'deki spektrumlar incelendiğinde n_{HEMA} / n_{TEGDMA} (10/2) sistemine ait benzer sonuçlar içerdiği görülmektedir. Polimere ait spektrumda 1635 cm^{-1} deki C=C gerilmesinin ve 939 cm^{-1} deki C=CH₂ grubuna ait C-H gerilmesi pik şiddetlerinin azalması polimetakrilat yapısının oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.23’de HEMA, DUDMA ve polimerizasyon için hazırlanan monomer karışımının başlangıçtaki ve polimerleşme sonrasında alınan FT-IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.23. 49HDU polimerine ait FTIR spektrumu; a. HEMA, b. DUDMA, c. Monomer Karışımı, d. Polimer

Şekil 4.23’deki spektrumlar incelendiğinde $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ (10/2) sistemine ait benzer sonuçlar içerdiği görülmektedir. Polimere ait spektrumda 1635 cm^{-1} deki C=C gerilmesinin ve 939 cm^{-1} deki C=CH₂ grubuna ait C-H gerilmesi pik şiddetlerinin azalması polimetakrilat yapısının oluştuğunu göstermektedir.

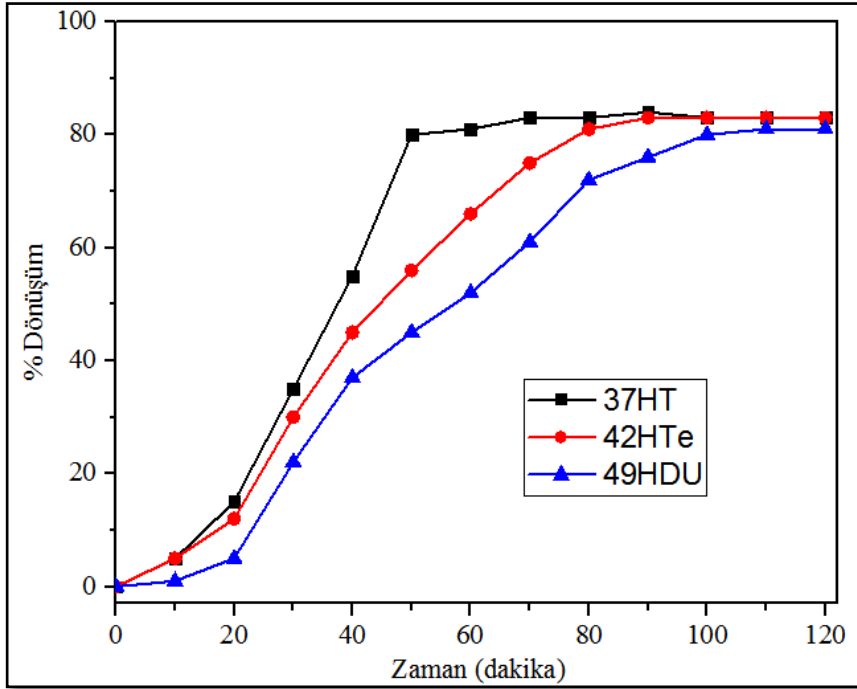
Çizelge 4.15. Polimer örneklerinin C=C grubuna ait real time FT-IR Spektrumlarına göre zamana bağlı % dönüşümleri

Zaman (dakika)	% Dönüşüm			Zaman (dakika)	% Dönüşüm		
	37HT	42HTe	49HDU		37HT	42HTe	49HDU
0	0	0	0	70	83	75	61
10	5	5	1	80	83	81	72
20	15	12	5	90	84	83	76
30	35	30	22	100	83	83	80
40	55	45	37	110	83	83	81
50	80	56	45	120	83	83	81
60	81	66	52				

Ayrıca $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ (10/2) (37HT); $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ (10/2) (42HTE) ve $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ (10/4) (49HDU) sistemlerinin gerçek zamanlı FT-IR (Real Time Infrared) spektrumları 10 ar dakikalık periyotlarda 120 dakika alındı. Bu spektrumlarda metakrilat gruplarına ait C=C bağlarının 1635cm^{-1} deki pik şiddetinin zamanla azalmasına bağlı pik alanı hesaplaması ile C=C bağlarının % dönüşümleri tespit edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.15 ve Şekil 4.29’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.15 ve Şekil 4.24 incelendiğinde 37HT sistem için C=C dönüşümü 50. dakikadan sonra dengeye gelmekte iken 42HTE ve 49HDU sistemleri sırasıyla 80 ve 100. dakikadan sonra dengeye ulaşmaktadır.

Önceki bölümlerde dimetakrilatın kimyasal yapısına bağlı polimerleşme reaksiyonlarının yanında siklizasyon reaksiyonlarının meydana gelebildiğinden bahsedilmişti. Böyle durumların gözlemlendiği koşullarda, yüksek molekül ağırlığına sahip çapraz bağlayıcıdaki çift bağların monometakrilat bileşiği ile polimerleşme reaksiyonuna katılabilmesi daha uzun zamanda meydana gelebileceği bildirilmiştir (Achilias 2007). Elde edilen polimerlerdeki C=C grublarının % dönüşüm süreleri incelendiğinde, polimer yapısındaki dimetakrilatın artan molekül ağırlığının artmasıyla arttığı görülmekte olup, elde edilen bulgular Bölüm 4.1.2’de yapılan yorumları desteklemekte olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24. Polimer örneklerinin C=C grubuna ait real time FT-IR Spektrumlarına göre zamana bağlı % dönüşüm eğrileri

4.2. Seramik Partikülü Yüzey Modifikasyonu

SiO₂ (SF800, SF600, SF300) ve SiC (UF05, UF10, UF15) seramik partiküllerinin MPTS ile yüzey modifikasyonunu karakterize etmek amacıyla elementel analiz ve FTIR analizinden yararlanıldı.

4.2.1. Elementel Analiz

Elementel analiz cihazı ile yüzeyi modifiye edilmiş ve edilmemiş seramik partikülleri için karbon, hidrojen elementlerinin analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlardan karbon miktarının hidrojen miktarına (C/H) oranı hesaplanmıştır. Ayrıca teorik olarak MPTS den kaynaklanan karbon, hidrojen oranları ve teorik C/H oranları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar çizelge 4.15'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.16. Seramik partikülleri için elementel analiz sonuçları

Seramik Partikülü	Elementel Kompozisyon				Normalizasyon*		C/H
	Modifikasyon Öncesi		Modifikasyon Sonrası		C	H	
	C	H	C	H			
<i>Aer. 200</i>	0,419	0,252	2,849	0,671	2,430	0,419	5,80
<i>SF 300</i>	0,069	0,007	2,706	0,499	2,637	0,492	5,36
<i>SF 600</i>	0,066	0,016	2,515	0,463	2,449	0,447	5,48
<i>SF 800</i>	0,090	0,037	2,344	0,440	2,254	0,403	5,59
<i>UF 05</i>	21,380	0,058	24,012	0,463	2,632	0,405	6,50
<i>UF 10</i>	30,440	0,088	32,536	0,551	2,096	0,463	4,52
<i>UF 15</i>	21,406	0,035	23,532	0,587	2,126	0,552	3,85

* Normalizasyon ile modifikasyon öncesi seramik partiküllerinden gelen C ve H miktarları modifikasyon sonrası C ve H miktarlarından çıkartılmıştır.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde modifiye edilen seramik partiküllerinin karbon ve hidrojen oranlarında artışların olduğu görülmektedir. Teorik olarak hesaplanan MPTS'nin C/H oranı 6,1'dir. SF300; SF600 ve SF800 için bu değerler sırasıyla 5,36, 5,48 ve 5,59 olup UF05; UF10 ve UF15 için 6,50; 4,52 ve 3,85'tir. Özellikle UF10 ve UF15 te en düşük C/H oranı gözlenmektedir, bu durumun partikül boyutunun küçülmesiyle çözgen ortamında partiküllerin zor disperse edilmesine bağlı, modifikasyon işleminin zorlaşmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.2.2. FTIR Analiz Sonuçları

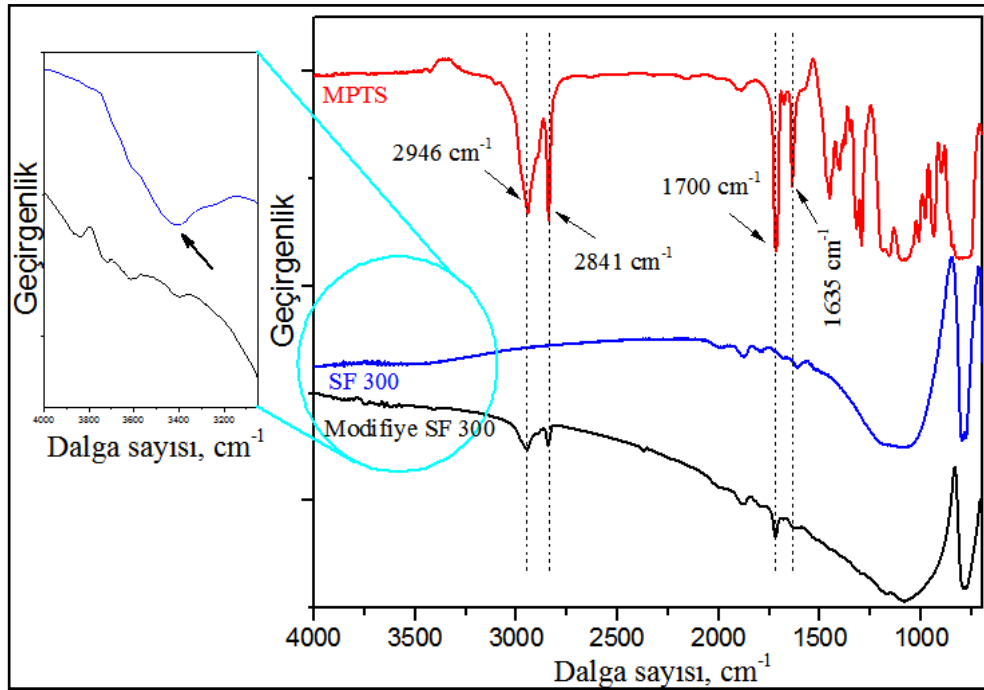
Elde edilen modifiye seramik partiküllerin FTIR spektrumları incelenerek, modifikasyonla seramik partiküllerinin yapısında meydana gelen değişimler belirlendi.

FT-IR spektrumlarında gözlenen piklerin dalga sayıları, bunların hangi tür titreşimler ve hangi organik gruplara ait olduğu Çizelge 4.16'da ayrıntılı olarak belirtilmiştir.

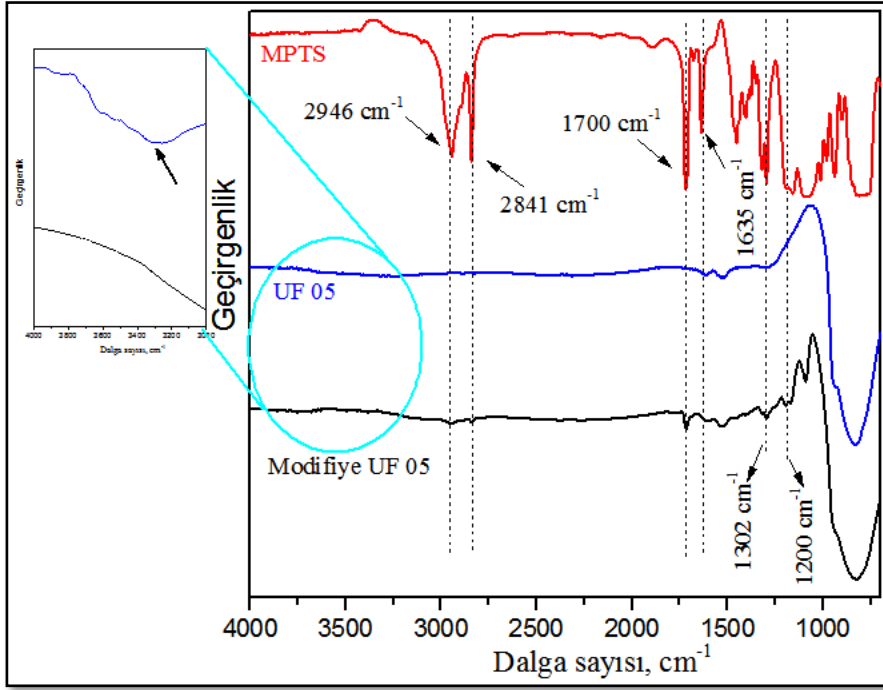
Çizelge 4.17. MPTS, SF300, UF05 ve modifiye SF300 / UF05'e ait FT-IR spektrumundaki piklerin tanımlanması

Titreşim Türü	Dalga Sayısı, cm^{-1}	Açıklama
$\nu_{\text{as}} -\text{CH}_3$	2946	$-\text{CH}_3$
$\nu_{\text{s}} -\text{CH}_3 / \nu_{\text{s}} -\text{CH}_2$	2840	$-\text{CH}_2, -\text{CH}_3$
$\nu_{\text{as}} -\text{C}=\text{O}$	1700	$-\text{C}=\text{O}, -\text{C}=\text{OO}-$
$\nu_{\text{s}} -\text{C}=\text{C}-$	1635	$-\text{C}=\text{C}-$
$\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{C}$	800	SiC

Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 sırasıyla SF300 (SiO_2) seramik partikülüne ve UF05 (SiC) seramik partikülüne ait modifikasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.25. MPTS, SF300 ve modifiye SF300'e ait FT-IR spektrumları



Şekil 4.26. MPTS, UF 05 ve modifiye UF 05'e ait FT-IR spektrumları

Şekil 4.25'de modifikasyon öncesi ve sonrasındaki SF 300 SiO₂ partikülleri ve MPTS'ye ait spektrumlar bulunmaktadır. SiO₂ spektrumlarında orta infrared bölgesi aralığında yer alan 800 ile 1300 cm⁻¹ arasında bir ana band görülmektedir. Bu band 1200 cm⁻¹, ~1150 cm⁻¹, ~1100 cm⁻¹ ve ~950 cm⁻¹'de gelen Si-O-Si ve Si-OH gruplarının gerilme ve eğilme titreşimlerine ait piklerin üst üste çakışmasıyla ortaya çıkmaktadır.

MPTS spektrumundaki 2900 – 3000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında alkil gruplarına ait pikler görülmektedir. Metil grubunun asimetrik C-H gerilme piki 2946 cm⁻¹ ve metilen -C- grubuna ait C-H gerilme piki 2841 cm⁻¹'de gözlenmektedir. Diğer en belirgin pik olan dalga sayısı 1700 cm⁻¹'de gözlenen karbonil grubuna ait gerilme vibrasyon piki ve 1635 cm⁻¹ deki C=C gerilmesine ait pik görülmektedir. Ayrıca 1302 ve 1200cm⁻¹'de α,β-doymamış ester bandları gözlenmektedir.

Şekil 4.25 ve 4.26'daki modifiye edilmiş seramik partiküllerine ait spektrumlar incelendiğinde 2900 – 3000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında belirginleşmeye başlayan MPTS'ye ait alkil grubu pikleri görülmektedir. Spektrumlarda 1700 cm⁻¹ de ortaya çıkan karbonil grubuna ait gerilme vibrasyon pikinin ve 1635 cm⁻¹ deki C=C gerilmesine ait pikin gözlenmesi ile MPTS nin varlığına rastlanmaktadır. Ayrıca Şekil 4.26'daki modifiye edilmiş SiC spektrumunda α,β-doymamış ester bandlarının gözlemlendiği 1302 ve 1200cm⁻¹'deki piklerde belirgindir. Elde edilen bu sonuçlar partikül ortamında MPTS varlığını kanıtlamaktadır.

Ayrıca Şekil 4.25 ve 4.26'daki modifiye edilmiş ve edilmemiş seramik partiküllerine ait spektrumların 3000 – 4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığı odaklanarak incelendiğinde; modifikasyon öncesi 3500 cm⁻¹'de gözlenen partikül yüzeyindeki -OH grubuna ait geniş pikin modifikasyon sonrası gözlenmemesi modifikatörün partikül yüzeyine bağlanmış olabileceğini göstermektedir.

4.3. Kompozit Polimerlerin Karakterizasyonu

Kompozit örneklerin sentezlenmesinde monofonksiyonel metakrilat bileşiği olarak; MMA ile elde edilen polimerlerde yoğun çatlamlar, HPMA ile elde edilen polimerlerde mikrosertlik değerinin düşük olması sebebiyle HEMA kullanıldı.

Difonksiyonel metakrilat bileşiği olarak elde edilen uygun polimerler TEGDMA, TeEGDMA ve DUDMA kombinasyonlarında gözlemlendiği için kompozit örneklerin hazırlanmasında bu bileşiklerin kullanımı, ayrıca aralarındaki oranlar $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$ (37HT), $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (42HTE) için 10/2 mol, $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (49HDU) için 10/4 mol olarak belirlendi. Bu aşamadan sonra metin içerisinde geçen $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$; $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ ve $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ kullanımları monomer oranlarının aralarında sırasıyla 10/2; 10/2 ve 10/4 olduğunu ifade etmektedir.

4.3.1. Kompozit polimer örneklerinin mikrosertlik analizleri

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$; $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ ve $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ polimer matrisine %25, %50 ve %75 oranlarında SiO_2 ve SiC seramik partikülleri katılarak hazırlanan kompozit polimerlerin mikrosertlik araştırmaları yapılmıştır.

4.3.1.1. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ - seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik analizleri

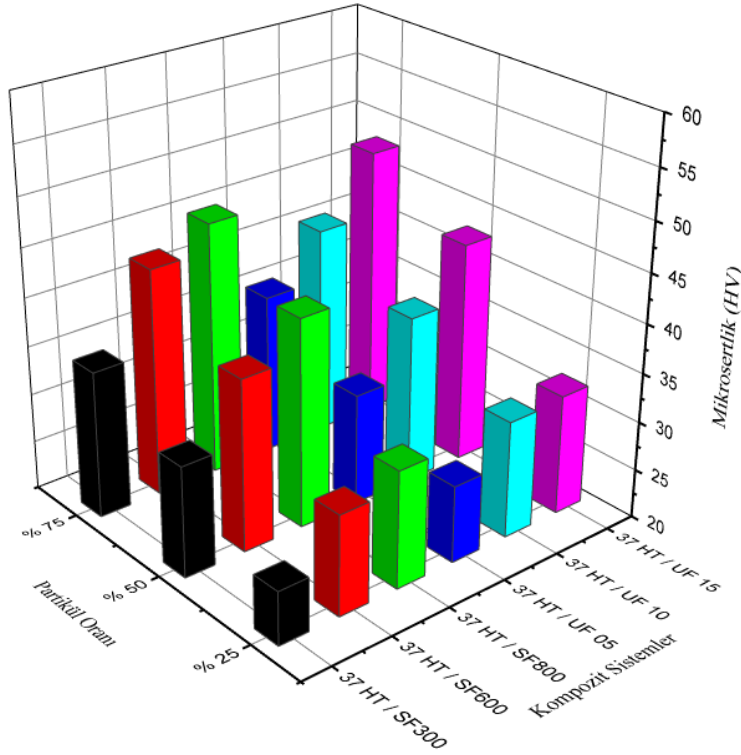
Çizelge 4.18'de $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemine seramik partikülü katılarak hazırlanan kompozit örneklerin mikrosertlik sonuçları gösterilmiş Şekil 4.27'de mikrosertlik eğilimleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.18. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları

Numune No	Partikül (% Katkılama)	Vickers Sertlik (HV)	MPa
1KHT	SF300 (25)	25,46	249,70
2KHT	SF300 (50)	31,34	307,40
3KHT	SF300 (75)	35,08	344,00
4KHT	SF600 (25)	30,23	296,50
5KHT	SF600 (50)	37,63	369,00
6KHT	SF600 (75)	43,36	425,20
7KHT	SF800 (25)	31,98	313,60
8KHT	SF800 (50)	41,42	406,20
9KHT	SF800 (75)	46,02	451,30
10KHT	UF 05 (25)	27,86	273,20
11KHT	UF 05 (50)	31,39	307,80
12KHT	UF 05 (75)	36,46	357,60
13KHT	UF 10 (25)	31,96	313,40
14KHT	UF 10 (50)	37,23	365,10
15KHT	UF 10 (75)	41,54	407,40
16KHT	UF 15 (25)	32,27	316,50
17KHT	UF 15 (50)	42,78	419,50
18KHT	UF 15 (75)	47,96	470,30

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemine farklı partikül boyut dağılımına sahip SiO_2 ve SiC seramik partikülleri %25, 50, 75 oranlarında katılanmıştır. %75 oranında seramik partikülü katılan kompozit sistemlerde çatlamlar oluşmuştur. Seramik partikülünün tane boyut dağılımının küçülmesi ile oluşan çatlamların yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir. Bu örneklerin mikrosertlik analizlerinin yapılabilmesi için çatlakların olmadığı bölgeler kesilerek ayrılmış ve incelemeler yapılmıştır.

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.27 incelendiğinde SiO_2 ve SiC seramik partiküllerinin artan oranlarda polimere ilave edilmesi ile örneklerin sertlik değerleri artmıştır. Ayrıca partikül boyutundaki küçülme sertliğin artmasını sağlamıştır. Bu durum seramik partikülünün küçülen tane boyutu ile kompozit malzemede partiküller arasında kalan boşluğun azalmasından ve artan yüzey alanı ile hacimsel yönden kompozit örnekte daha fazla yer kaplamasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.27. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları

Genel olarak %25, %50 ve %75 UF05, UF10, UF15 katılarak hazırlanan örneklerin mikro sertlik değerleri aynı oranda sırasıyla SF300, SF600, SF800 katılarak hazırlanan örneklerden daha yüksek değerlere sahiptir.

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ (37KHT) organik bağlayıcı polimerin mikrosertlik değerinin 20,97 HV olduğu göz önüne alındığında sentezlenen kompozit malzemelerin mikrosertlikleri değerinde % 21 – 129 arasında artışlar sağlanmıştır.

4.3.1.2. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ - seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik analizleri

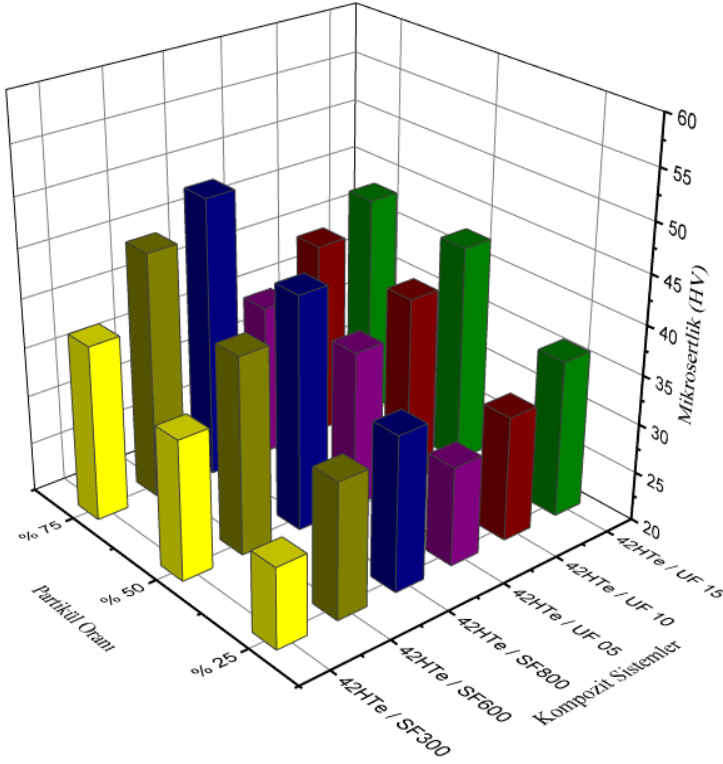
Çizelge 4.19’de $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemine seramik partikülü katkılanarak hazırlanan kompozit örneklerin mikrosertlik sonuçları gösterilmiş şekil 4.28’de genel mikrosertlik eğilimleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.19. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları

Numune No	Partikül (% Katkılama)	Vickers Sertlik (HV)	MPa
19KHTe	SF300 (25)	28,13	275,90
20 KHTe	SF300 (50)	34,2	335,40
21KHTe	SF300 (75)	37,87	371,40
22KHTe	SF600 (25)	33,67	330,20
23KHTe	SF600 (50)	39,98	392,10
24KHTe	SF600 (75)	45,03	441,60
25KHTe	SF800 (25)	35,63	349,40
26KHTe	SF800 (50)	43,76	429,20
27KHTe	SF800 (75)	48,56	476,20
28KHTe	UF 05 (25)	30,02	294,40
29KHTe	UF 05 (50)	35,96	352,70
30KHTe	UF 05 (75)	35,45	347,70
31KHTe	UF 10 (25)	32,64	320,10
32KHTe	UF 10 (50)	39,28	385,20
33KHTe	UF 10 (75)	40,01	392,40
34KHTe	UF 15 (25)	35,98	352,90
35KHTe	UF 15 (50)	42,54	417,20
36KHTe	UF 15 (75)	43,02	421,90

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemine farklı partikül boyut dağılımına sahip SiO_2 ve SiC seramik partikülleri %25, 50, 75 oranlarında katkılanmıştır. %75 oranında seramik partikülü katkılanan kompozit sistemlerde Bölüm 4.3.1.1’de bahsedildiği gibi çatlamlar oluşmuştur. Seramik partikülünün tane boyut dağılımının küçülmesi ile oluşan çatlamların yoğunluğunun arttığı fakat TEGDMA ile hazırlanan kompozit örneklerden daha az olduğu gözlenmiştir.

SiO_2 ve SiC seramik partiküllerinin artan oranlarda polimere ilave edilmesi ile Bölüm 4.3.1.1. ‘de elde edilen sonuçlara benzer eğilimler gözlenmiştir.



Şekil 4.28. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ (42HTe) organik bağlayıcı polimerin sertlik değerinin 20,67 HV olduğu göz önüne alındığında kompozit malzemelerin sertliklerinde bu değerden % 36 – 134 kadar daha artışlar elde edilmiştir.

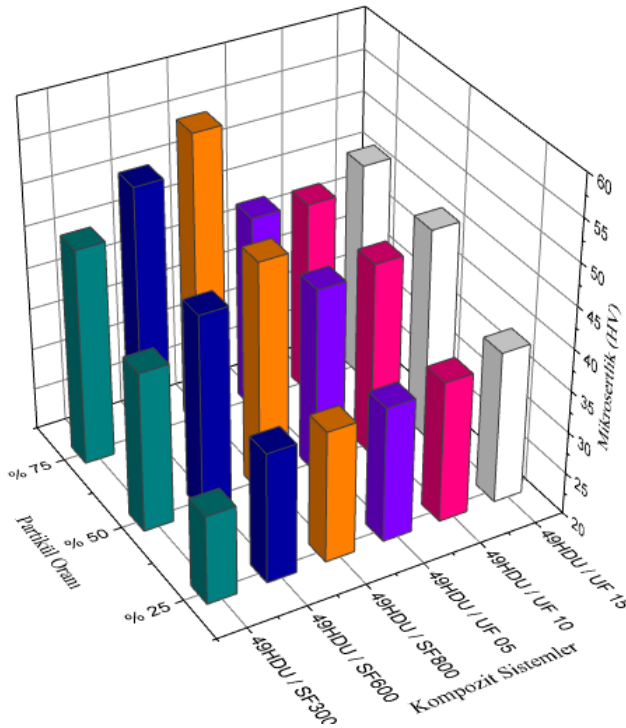
4.3.1.3. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ - seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik analizleri

Çizelge 4.20’de $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemine seramik partikülü katılarak hazırlanan kompozit örneklerin mikrosertlik sonuçları gösterilmiş Şekil 4.29’da genel sertlik eğilimleri özetlenmiştir.

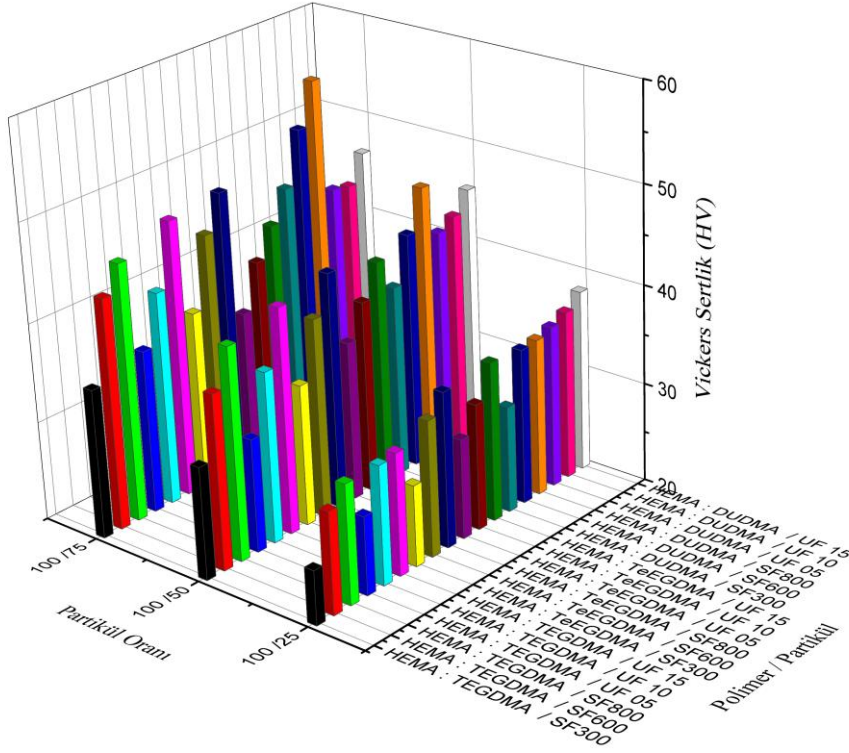
Çizelge 4.20. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları

Numune No	Partikül (% Katkılama)	Vickers Sertlik (HV)	MPa
37KHDU	SF300 (25)	30,67	300,80
38KHDU	SF300 (50)	39,21	384,50
39KHDU	SF300 (75)	46,09	452,00
40KHDU	SF600 (25)	35,62	349,30
41KHDU	SF600 (50)	43,78	429,40
42KHDU	SF600 (75)	51,41	504,20
43KHDU	SF800 (25)	35,78	350,90
44KHDU	SF800 (50)	47,81	468,90
45KHDU	SF800 (75)	55,69	546,20
46KHDU	UF 05 (25)	36,27	355,70
47KHDU	UF 05 (50)	42,51	416,90
48KHDU	UF 05 (75)	43,87	430,19
49KHDU	UF 10 (25)	36,98	362,70
50KHDU	UF 10 (50)	43,46	426,19
51KHDU	UF 10 (75)	43,52	426,80
52KHDU	UF 15 (25)	38,27	375,30
53KHDU	UF 15 (50)	45,46	445,80
54KHDU	UF 15 (75)	46,28	453,90

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ (49KHDU) sistemine farklı partikül boyut dağılımına sahip SiO_2 ve SiC seramik partikülleri %25, 50, 75 oranlarında katkılanmıştır. Çizelge 4.20 ve Şekil 4.34 incelendiğinde; SiO_2 ve SiC seramik partiküllerinin artan oranlarda polimere ilave edilmesi ile bölüm 4.3.1.1’de elde edilen sonuçlara benzer eğilimler gözlenmiştir.

Şekil 4.29. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – seramik partikülü sistemlerinin mikrosertlik sonuçları

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ (49H DU) organik bağlayıcı polimerin sertlik değerinin 25,59 HV olduğu göz önüne alındığında kompozit malzemelerin sertliklerinde bu değerden % 20 – 118 kadar daha artışlar elde edilmiştir.



Şekil 4.30. Kompozit sistemlerin mikrosertlik sonuçları

$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$ ve $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ polimer sistemlerine %75 seramik partikülü katılarak hazırlanan kompozitlerde oluşan çatlaklar artan seramik partikülleri ile partikül-polimer etkileşiminin azalmasına bağlı polimer yapı içerisinde partiküllerin dağılma zorluğundan kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Oysa çapraz bağlayıcıdaki tekrar eden etilen glikol biriminin artması ve buna bağlı elde edilen polimerin molekül ağırlığının artmasıyla polimere esneklik kazandırılmakta ve partikül-polimer etkileşimleri arttırılmaktadır. Partiküllerin polimer yapısıyla etkileşiminin arttırılması, ayrıca yüzey modifikasyonu yapılmış partiküllerin polimer matrisine bağlanabilmesi sayesinde çatlak problemlerinin azaldığı düşünülmektedir. Daha uzun molekül boyutuna ve molekül ağırlığına sahip DUDMA'da ise bu çatlakların olmaması düşünceleri desteklemektedir.

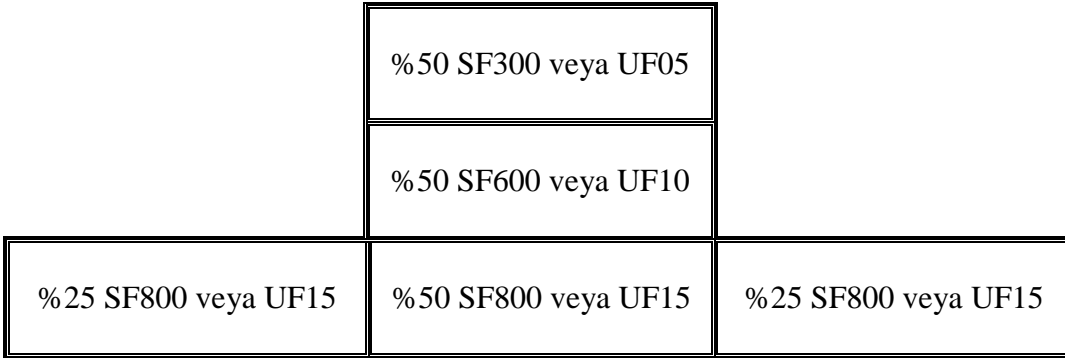
Malzeme olarak SiO_2 ve SiC'ün sertlik değerleri karşılaştırıldığında sırasıyla 600 ve 2800 kg/mm^2 olarak karşımıza çıkmaktadır ki; SiC, SiO_2 'ye göre oldukça sert bir malzemedir. Dolayısıyla SiC katılarak hazırlanan kompozit örneklerin SiO_2 katılarak hazırlanan örneklere göre sertlik değerlerinin daha yüksek olması beklenmektedir. Oysa elde edilen sonuçlar küçülen partikül boyutlarındaki SiO_2 ve SiC katılarak hazırlanan örnekler birbirleri ile karşılaştırıldığında; aralarında düzenli farklılıklar gözlenememiş olup, genel olarak SiC katılarak hazırlanan kompozitlerin

SiO₂ içeren kompozit örneklerin mikrosertlik değerlerine benzer veya daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum kompozit örneklerdeki SiC seramik partiküllerinin polimer yapısında homojen dağılıma sahip olamamasından kaynaklanabileceği öngörülmektedir.

Şekil 4.30'daki tüm kompozitlerin mikrosertlik sonuçları incelendiğinde 37HT, 42HTE ve 49HDU polimerlerine katılan daha küçük dağılım boyutuna sahip partiküller mikrosertlik değerlerini daha fazla arttırmaktadır. Dupont firmasına ait ticari olarak bulunan corian® marka ürünün mikrosertlik sonucu 34 HV olarak bulunmuş olup, sentezlenen kompozit polimerlerde en yüksek mikrosertlik değerleri SiO₂ seramik partikülleri katılarak hazırlanan 44KHDU ve 45KHDU sistemlerinde sırasıyla 47,81 HV (468.90 MPa) ve 55,69 HV (546.20 MPa) HV olarak gözlenmiştir.

4.3.2. Kompozit polimer örneklerinin TG / DTG analiz sonuçları

Elde edilen kompozit örneklerdeki SiO_2 ve SiC seramik partikül boyutunun ve miktarının termal davranışlar üzerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla şekil 4.36'da belirtilen bileşimlere sahip kompozit sistemlerin TG analizleri gerçekleştirilmiştir.

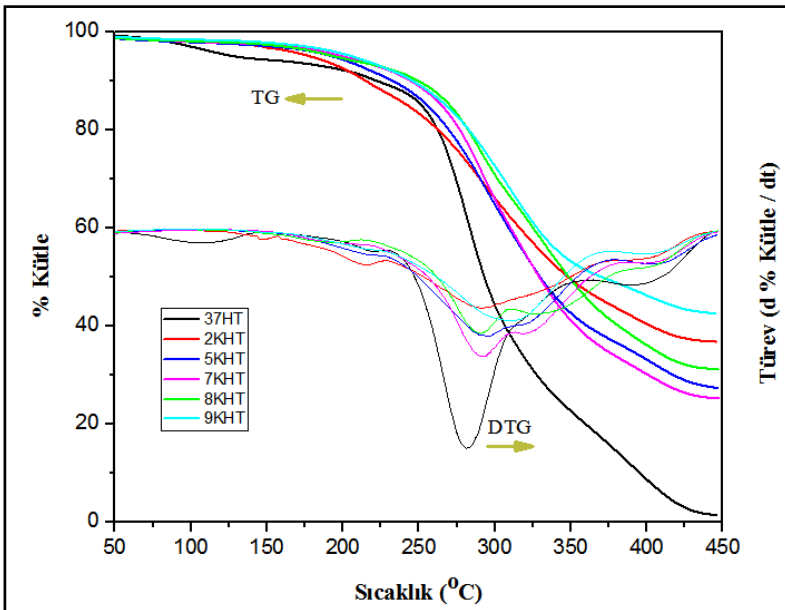


Şekil 4.31. Termal analizlerin yapıldığı örneklerin partikül içeriği

Şekil 4.31'de gösterildiği üzere; kompozit örneklerdeki SiO_2 seramik partikülünün boyut etkisini incelemek amacıyla %50 oranında SF300 (veya UF05), SF600 (veya UF10) ve SF800 (veya UF05) katkılanarak hazırlanan örnekler; seramik partikülü katkılanma oranının incelenmesi amacıyla % 25, % 50 ve % 75 oranlarında SF800 (veya UF15) ile hazırlanan kompozit örnekler seçilmiştir.

4.3.2.1. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} - \text{SiO}_2$ ve SiC kompozit örneklerin TG / DTG analizleri

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} - \text{SiO}_2$ kompozit örnekleri için elde edilen TG-DTG eğrileri Şekil 4.32'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 4.21'de özetlenmiştir.



Şekil 4.32. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} - \text{SiO}_2$ kompozitleri için TG-DTG eğrileri

Çizelge 4.21. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} / \text{SiO}_2$ kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katkılanma Oranı)	T _{%10} (°C)	T _{%30} (°C)	T _{%50} (°C)
37HT	0	222	274	299
2KHT	SF300 (%50)	225	286	341
5KHT	SF600 (%50)	233	290	345
7KHT	SF800 (%25)	245	293	329
8KHT	SF800 (%50)	248	302	349
9KHT	SF800 (%75)	251	306	370

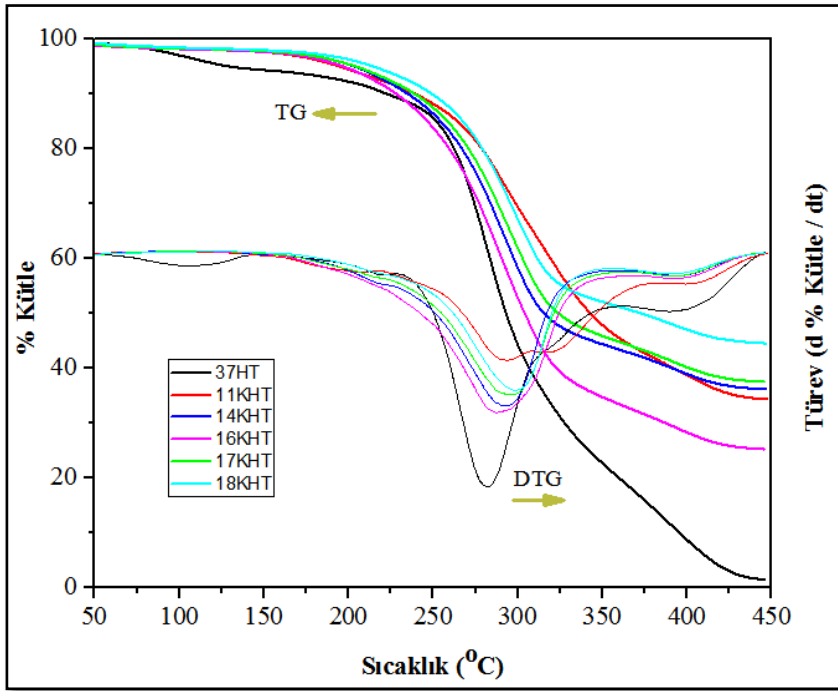
Şekil 4.32 ve Çizelge 4.21 incelendiğinde; sistem 37HT'ye SiO₂ seramik partiküllerinin katkılanması kütle kaybı sıcaklıklarını arttırmaktadır. Elde edilen bu sıcaklık artışları aynı zamanda örnekelerin termal dayanımlarının da arttığını göstermektedir.

Sistem 37 HT için %30 kütle kaybı sıcaklığı 274°C'dir. %50 oranında SF300 (2KHT), SF600 (5KHT) ve SF800 (7KHT) katkılanarak hazırlanan kompozit örneklerin T_{%30} sıcaklıkları sistem 37HT ye göre karşılaştırıldığında sırasıyla %4,4, %5,8 ve %10,2°C arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar iki durum ile açıklanabilmektedir;

1. Bölüm 3.1.1'de Çizelge 3.2'de görüldüğü gibi SiO₂ partikül boyutunun küçülmesi ile partikül yüzey alanı artmaktadır. Böylece polimer matriks kütlece aynı miktardaki daha küçük partikül boyut dağılımına sahip SF 800 ile daha fazla etkileşime girebilmektedir.
2. Aynı zamanda partikül yüzeylerinin MPTS ile modifiye edilmesi, partiküllerin polimer matriksine bağlanarak daha kararlı ve polimer matriks içerisinde homojen partikül dağılımına sahip kompozit örneklerin hazırlanmasını sağlamaktadır (Chaijareenont 2012, Arksornnukit 2004).

Böylece küçülen partikül boyutuna bağlı artan yüzey alanı ile SF800 partiküllerinin polimer matrikste hacimsel olarak daha fazla yer kaplaması, ayrıca partiküllerin yüzey modifikasyonu ile polimer yapısına bağlanabilmesi sayesinde elde edilen kompozit örneklerdeki partikül boyutunun küçülmesi kütle kaybı sıcaklıklarını arttırdığı düşünülmektedir. Bunun yanında 37 HT sistemine göre %25 SF800 katkılanarak hazırlanan 7 KHT örneği T_{%30} sıcaklık değerini % 6,9; %75 SF800 katkılanarak hazırlanan 9 KHT örneği ise %11,7 °C arttırmaktadır. Elde edilen kompozit örneklerde yüzeyi modifiye edilmiş SF800 miktarının arttırılması ile, daha fazla seramik partikülünün matriks ile etkileşime girmesi sayesinde termal kararlılığı arttırdığı düşünülmüştür.

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} - \text{SiC}$ kompozit örnekleri için elde edilen TG eğrileri Şekil 4.33'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 4.22'de özetlenmiştir.



Şekil 4.33. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ - SiC kompozitleri için TG-DTG eğrileri

Çizelge 4.22. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ - SiC kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katkılanma Oranı)	T _{%10} (°C)	T _{%30} (°C)	T _{%50} (°C)
37HT	0	222	274	299
11KHT	UF05 (%50)	235	284	315
14KHT	UF10 (%50)	239	288	324
16KHT	UF15 (%25)	228	277	304
17KHT	UF15 (%50)	239	299	343
18KHT	UF15 (%75)	249	300	372

Şekil 4.33 ve Çizelge 4.22 incelendiğinde; sistem 37HT'ye SiC seramik partiküllerinin katkılanması kütle kaybı sıcaklıklarını arttırmaktadır. Elde edilen bu sıcaklık artışları aynı zamanda örneklerin termal dayanımlarının da arttığını göstermektedir.

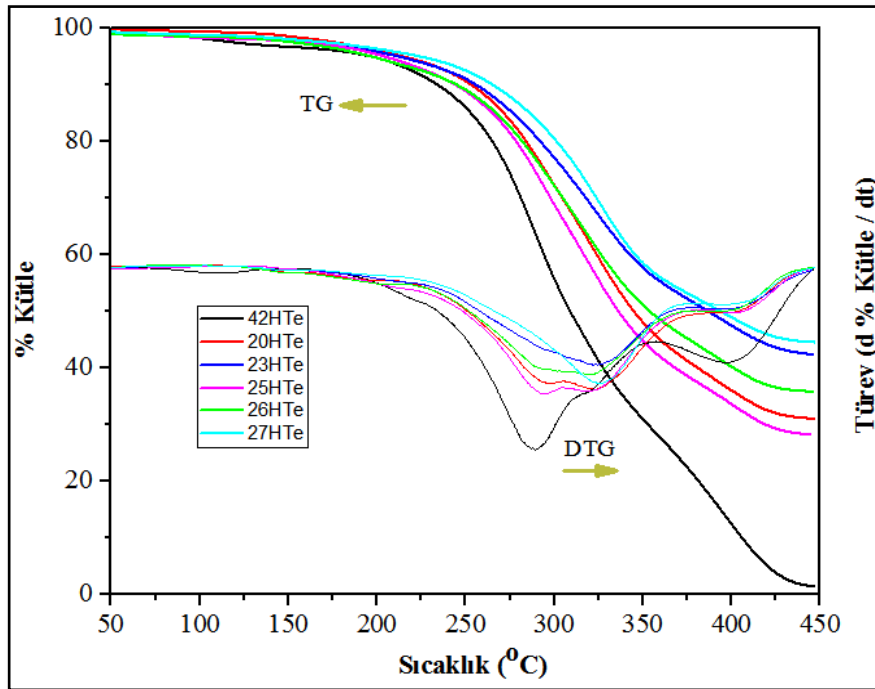
%50 oranında UF05 (11KHT), UF10 (14KHT) ve UF15 (17KHT) katkılanarak hazırlanan kompozit örneklerin T_{%30} sıcaklıkları sistem 37HT ye göre karşılaştırıldığında sırasıyla %3,6, %5,1 ve %9,1 artışlar tespit edilmiştir. Bunun yanında %25 UF15 katkılanarak hazırlanan 16KHT örneği T_{%30} sıcaklık değerini % 1,1; %75 UF15 katkılanarak hazırlanan 18KHT örneği ise %9,5 °C arttırdığı tespit edilmiştir.

Artan sıcaklık değerleri kompozit örneklerin termal dayanımlarını arttırdığını göstermekte olup, bu artışların SiO₂ katkılanarak hazırlanan sistemlerde açıklanan nedenlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de SiO₂ ve SiC katkıları ile hazırlanan kompozit örneklerine ait DTG eğrileri görülmektedir. Bu eğriler incelendiğinde n_{HEMA} / n_{TEGDMA} organik polimer sistemi için ~290°C’de gözlenen bozunma piki ve 350 – 400°C’de gözlenen omuz, kompozit örneklerde bir araya geldiği görülmektedir. Organik polimer sistemine ait termogramdaki 100°C’de olan pikin kompozit örneklerde kaybolduğu görülmektedir. Bu ilk dekompozisyon pikinin kompozit örneklerde olmaması örneklerde nem içeriğinin olmadığını ve organik polimer yapısına seramik partiküllerinin katılması benzoil peroksit ile dekompozisyonu engellediği ile ilişkilidir.

4.3.2.2. n_{HEMA} / n_{TEGDMA} – SiO₂ ve SiC kompozit örneklerin TG / DTG analizleri

n_{HEMA} / n_{TEGDMA} SiO₂ kompozit örnekleri için elde edilen TG eğrileri Şekil 4.34 de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 4.23’de özetlenmiştir.



Şekil 4.34. n_{HEMA} / n_{TEGDMA} - SiO₂ kompozitleri için TG-DTG eğrileri

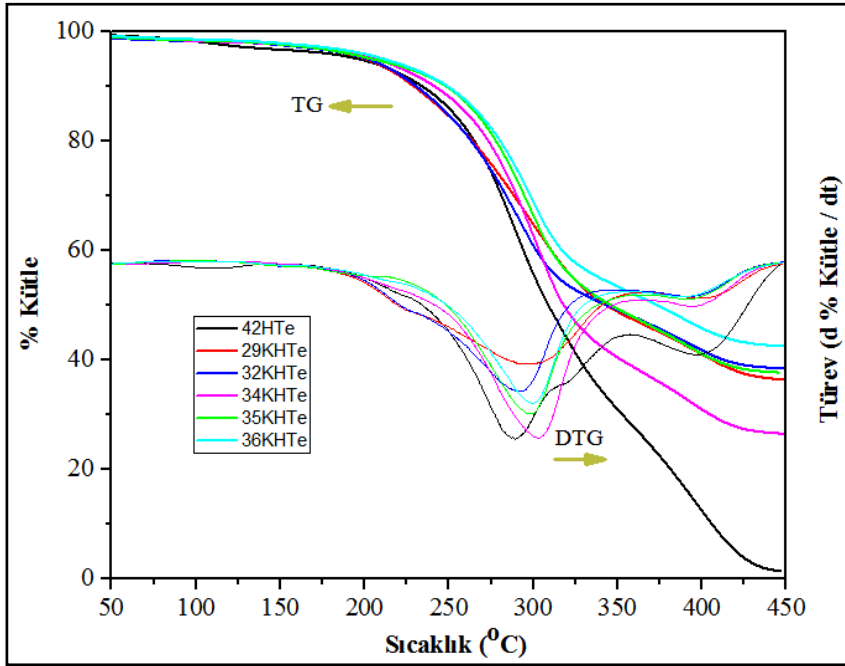
Çizelge 4.23. n_{HEMA} / n_{TEGDMA} - SiO₂ kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katkılanma Oranı)	T _{%10} (°C)	T _{%30} (°C)	T _{%50} (°C)
42HTe	0	234	281	309
20KHTe	SF300 (%50)	248	304	345
23KHTe	SF600 (%50)	249	305	354
25KHTe	SF800 (%25)	244	298	336
26KHTe	SF800 (%50)	253	318	386
27KHTe	SF800 (%75)	265	324	394

Şekil 4.34 ve Çizelge 4.23 incelendiğinde; sistem 42HTe'ye SiO₂ seramik partiküllerinin katılanması kütle kaybı sıcaklıklarını arttırmaktadır. Elde edilen bu sıcaklık artışları aynı zamanda örneklerin termal dayanımlarının da arttığını göstermektedir.

42HTe numunesi için %30 kütle kaybı sıcaklığı 281°C'dir. %50 oranında SF300 (2KHT), SF600 (5KHT) ve SF800 (7KHT) katılarak hazırlanan kompozit örneklerin T_{%30} sıcaklıkları sistem 42HTe'ye göre karşılaştırıldığında sırasıyla %8,2; %8,5 ve %13,2 °C artışlar tespit edilmiştir. Bunun yanında %25 SF800 katılarak hazırlanan 25KHTe örneği T_{%30} sıcaklık değerini % 6,0; %75 SF800 katılarak hazırlanan 27KHTe örneği ise %15,3 °C arttırdığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklık değerleri kompozit örneklerin termal dayanımlarını arttırdığını göstermekte olup, bu artmaların Bölüm 4.3.2.1'de açıklanan nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

n_{HEMA} / n_{TeEGDMA} - SiC kompozit örnekleri için elde edilen TG eğrileri Şekil 4.35 de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 4.24'te özetlenmiştir.



Şekil 4.35. n_{HEMA} / n_{TeEGDMA} - SiC kompozitleri için TG-DTG eğrileri

Çizelge 4.24. n_{HEMA} / n_{TeEGDMA} - SiC kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katılanma Oranı)	T _{%10} (°C)	T _{%30} (°C)	T _{%50} (°C)
42HTe	0	234	281	309
29KHTE	UF05 (%50)	229	289	343
32KHTE	UF10 (%50)	230	284	343
34KHTE	UF15 (%25)	241	290	318
35KHTE	UF15 (%50)	248	295	346
36KHTE	UF15 (%75)	249	298	373

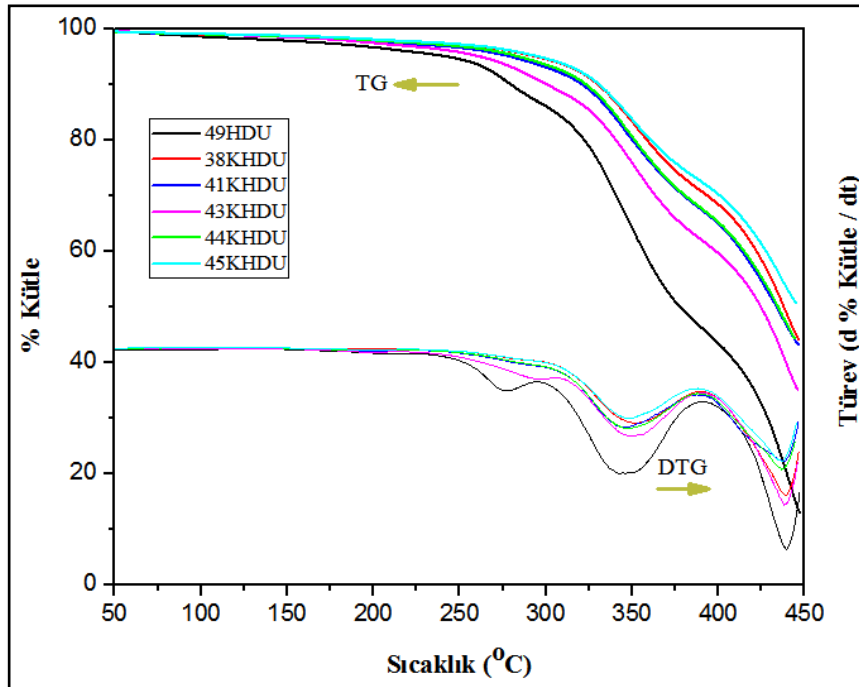
Şekil 4.35 ve Çizelge 4.24 incelendiğinde; sistem 42HTE'ye SiC seramik partiküllerinin katkılanması kütle kaybı sıcaklıklarını arttırmaktadır. Elde edilen bu sıcaklık artışları aynı zamanda örneklerin termal dayanımlarının da arttığını göstermektedir.

%50 oranında UF05 (11KHT); UF10 (14KHT) ve UF15 (17KHT) katkılanarak hazırlanan kompozit örneklerin T₃₀ sıcaklıkları sistem 42HT ye göre karşılaştırıldığında sırasıyla %2,8; %1,1 ve %5,0 °C artışlar tespit edilmiştir. Bunun yanında %25 UF15 katkılanarak hazırlanan 34KHTE örneği T₃₀ sıcaklık değerini %3,2; %75 UF15 katkılanarak hazırlanan 36KHT örneği ise %6,0 °C arttırdığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklık değerleri kompozit örneklerin termal dayanımlarını arttırdığını göstermekte olup, bu artışların Bölüm 4.3.2.1'de açıklanan nedenlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te SiO₂ ve SiC katkılanarak hazırlanan kompozit örneklere ait DTG eğrileri görülmektedir. Bu eğriler incelendiğinde Bölüm 4.3.2.1'deki gibi benzer sonuçlar elde edilmiş olup, polimer yapısına seramik partikülün katkılanması belirli ölçüde polimer dekompozisyonunu engellediği görülmektedir.

4.3.2.3. n_{HEMA} / n_{DUDMA} – SiO₂ ve SiC kompozit örneklerin TG / DTG analizleri

n_{HEMA} / n_{DUDMA} - SiO₂ kompozit örnekleri için elde edilen TG - DTG eğrileri Şekil 4.36'da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 4.25'te özetlenmiştir.



Şekil 4.36. n_{HEMA} / n_{TEGDMA} - SiO₂ kompozitleri için TG-DTG eğrileri

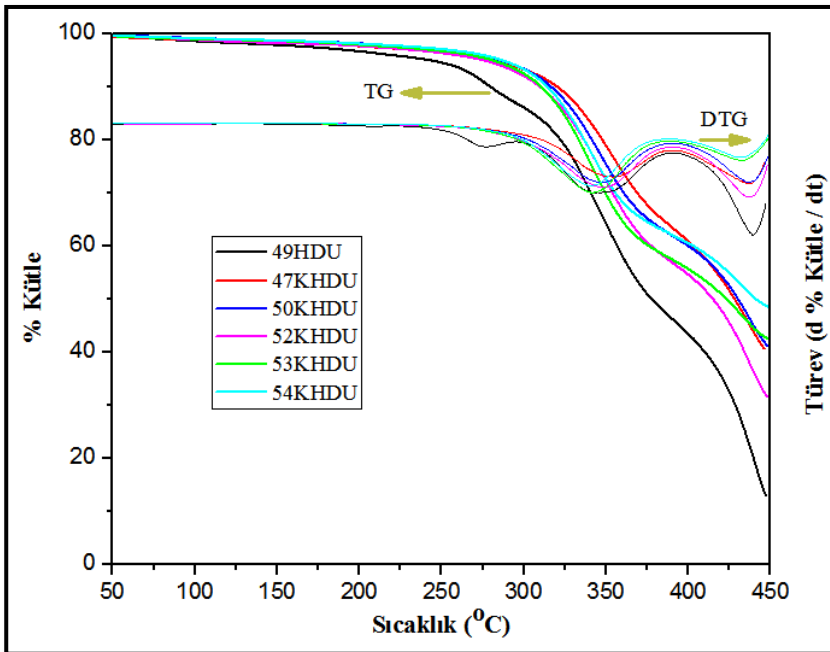
Çizelge 4.25. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \text{SiO}_2$ kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katkılanma Oranı)	T _{%10} (°C)	T _{%30} (°C)	T _{%50} (°C)
49HDU	0	279	345	380
38KHDU	SF300 (%50)	321	380	434
41KHDU	SF600 (%50)	324	381	435
43KHDU	SF800 (%25)	301	364	425
44KHDU	SF800 (%50)	330	394	438
45KHDU	SF800 (%75)	331	401	450

Şekil 4.36 ve Çizelge 4.25 incelendiğinde; sistem 49HDU'ye SiO_2 seramik partiküllerinin katkılanması kütle kaybı sıcaklıklarını arttırmaktadır. Elde edilen bu sıcaklık artışları aynı zamanda örneklerin termal dayanımlarının da arttığını göstermektedir.

49HDU için %30 kütle kaybı sıcaklığı 345°C 'dir. %50 oranında SF300 (38KHDU), SF600 (41KHDU) ve SF800 (44KHDU) katkılanarak hazırlanan kompozit örneklerin T%30 sıcaklıkları sistem 49HDU'ya göre karşılaştırıldığında sırasıyla %10,1; %10,4 ve %14,2 $^\circ\text{C}$ artışlar tespit edilmiştir. Bunun yanında %25 SF800 katkılanarak hazırlanan 43KHDU örneği T%30 sıcaklık değerini % 5,5; %75 SF800 katkılanarak hazırlanan 45KHDU örneği ise %16,2 $^\circ\text{C}$ arttırdığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklık değerleri kompozit örneklerin termal dayanımlarını arttırdığını göstermekte olup, bu artışların Bölüm 4.3.2.1'de açıklanan nedenlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \text{SiC}$ kompozit örnekleri için elde edilen TG - DTG eğrileri Şekil 4.37'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen veriler Çizelge 4.26'da özetlenmiştir.

Şekil 4.37. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \text{SiC}$ kompozitleri için TG-DTG eğrileri

Çizelge 4.26. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ - SiC kompozitleri için çeşitli kütle kaybı sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katılanma Oranı)	T _{%10} (°C)	T _{%30} (°C)	T _{%50} (°C)
49HDU	0	279	345	380
47KHDU	UF05 (%50)	318	350	423
50KHDU	UF10 (%50)	320	369	428
52KHDU	UF15 (%25)	310	354	415
53KHDU	UF15 (%50)	317	371	430
54KHDU	UF15 (%75)	334	356	441

Şekil 4.37 ve Çizelge 4.26 incelendiğinde; sistem 49HDU'ya SiC seramik partiküllerinin katılanması kütle kaybı sıcaklıklarını arttırmaktadır. Elde edilen bu sıcaklık artışları aynı zamanda örneklerin termal dayanımlarının da arttığını göstermektedir.

%50 oranında UF05 (47KHDU); UF10 (50KHDU) ve UF15 (53KHDU) katılarak hazırlanan kompozit sistemlerin T₃₀ sıcaklıkları sistem 49HDU ya göre karşılaştırıldığında sırasıyla %1,4; %6,9 ve %7,5 °C artışlar tespit edilmiştir. Bunun yanında %25 UF15 katılarak hazırlanan 52KHDU örneği T₃₀ sıcaklık değerini % 2,6; %75 UF15 katılarak hazırlanan 54KHDU örneği ise %3,2 °C arttırdığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklık değerleri kompozit örneklerin termal dayanımlarını arttırdığını göstermekte olup, bu artışların Bölüm 4.3.2.1'de açıklanan nedenlerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de SiO₂ ve SiC katılarak hazırlanan kompozit örneklere ait DTG eğrileri görülmektedir. Bu eğriler incelendiğinde 49HDU örneği için gözlenen 200 – 230°C aralığında ilk dekompozisyon piki ve 250 – 270°C aralığındaki ikinci dekompozisyon basamağı kompozit örneklerde neredeyse gözlenmemektedir. İlk dekompozisyon piki polimer yapısındaki kararsız zincir uçları (terminal bağlar, doymamışlık ya da başlatıcı yapısı) ile radikal oluşumu ile ilişkilidir. İkinci dekompozisyon piki polimer yapısındaki ester bağlarının kırılmasından kaynaklanmakta olup, 300 – 400°C ve 400 – 450°C'de gözlenen 3. ve 4. dekompozisyon pikleri ise polimer yapısının bozulmasından kaynaklanmaktadır (Vouvoudi 2015, Achilias 2010, Achilias 2009).

Bölüm 4.3.2.1'de $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ ve Bölüm 4.3.2.2'de $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ sistemlerine seramik partiküllerinin katılanması ile hazırlanan kompozit malzemelerin termal dayanımları incelenmiştir. Her iki sistem için aynı tür ve aynı oranda SF300, SF600 ve SF800 katılarak hazırlanan kompozitlerin saf polimer örneklerine göre sırasıyla T₃₀ kütle kaybındaki bağıl sıcaklık artışları çizelge 4.27'de görülmektedir.

Çizelge 4.27. KHT ve KHTe sistemleri için T_{%30} değerindeki artışlar

Sistem	Sıcaklık Artışı (%)	Sistem	Sıcaklık Artışı (%)
2KHT	4,4	20KHTe	8,2
5KHT	5,8	23KHTe	8,5
8KHT	10,2	26KHTe	13,2

Çizelge 4.27 incelendiğinde aynı tür ve aynı oranlarda farklı tane boyut dağılımına sahip seramik partikülleri katkılanarak hazırlanan 20KHTe – 23KHTe – 26KHTe sistemlerindeki sıcaklık artışının 2 KHT – 5 KHT – 8KHT sistemlerine göre daha fazla artmıştır. Bu durum TeEGDMA monomerinin artan molekül uzunluğu ile seramik partiküllerinin polimer matriks ile daha fazla etkileşim/bağlanma halinde olmasına bağlı olarak, ayrıca Bölüm 4.3.2.1'deki açıklanan sebeplerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

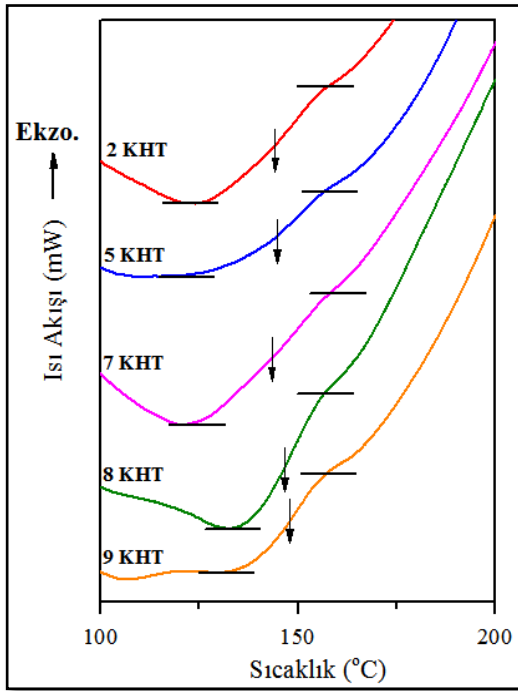
4.3.3. Kompozit sistemler için DSC analiz sonuçları

Elde edilen kompozit örneklerdeki SiO₂ ve SiC seramik partikül boyutunun ve miktarının kompozit örneğinin Tg sıcaklığı üzerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla Bölüm 4.3.2’de belirtilen kompozit sistemlerin DSC analizleri gerçekleştirilmiştir.

Kompozit polimer örneklerinin Tg sıcaklıkları polimer sistemlerde olduğu gibi belirgin endotermik pik şeklinde değil, S biçimli termogramların orta noktası dikkate alınarak belirlendi (Zhao 2012, Wang 2013).

4.3.3.1. n_{HEMA} / n_{TEGDMA} – SiO₂ ve SiC kompozit örneklerin DSC analizleri

n_{HEMA} / n_{TEGDMA} – SiO₂ kompozit örnekleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 4.38’de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen Tg değerleri Çizelge 4.28 özetlenmiştir.



Şekil 4.38. n_{HEMA} / n_{TEGDMA} – SiO₂ kompozitleri için DSC termogramları

Şekil 4.38’deki termogramlar incelendiğinde seramik partikülü katkılanmadan hazırlanan 37HT örneğinde Tg sıcaklığı keskin endotermik pik olarak gözlenmekte iken, sisteme partikül katkılanması ile bu geçişler daha az belirgin hale gelmektedir. Bu durum ise polimer yapısının seramik partikülleri ile kuvvetli etkileşim halinde olduğunu, dolayısıyla yüzeyi modifiye seramik partiküllerinin polimer yapısına bağlandığını göstermektedir.

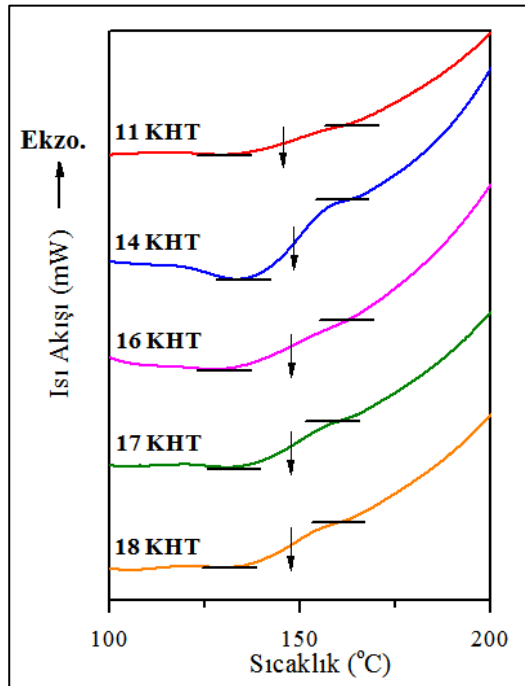
Çizelge 4.28. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} - \text{SiO}_2$ kompozitleri için Tg sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katılanma Oranı)	Tg (°C)
37HT	0	130
2KHT	SF300 (%50)	145
5KHT	SF600 (%50)	146
7KHT	SF800 (%25)	143
8KHT	SF800 (%50)	147
9KHT	SF800 (%75)	153

Çizelge 4.28 incelendiğinde, aynı tür farklı tane boyutuna sahip SF300, SF600 ve SF800 seramik partikülleri ile hazırlanan 2KHT, 5KHT ve 8KHT'nin Tg sıcaklıklarında belirgin farklılık gözlenmemiştir. Aynı tür ve tane boyutuna sahip farklı oranlarda SF800 seramik partikülleri ile hazırlanan 7KHT, 8KHT ve 9KHT'nin Tg sıcaklıkları sırasıyla 143°C, 147°C ve 153°C olup artan partikül miktarı ile artış göstermiştir.

Tg sıcaklığındaki artan bu eğilim, moleküler düzeyde polimer yapıda hareketliliğin azalmasından kaynaklanmaktadır (Fleischhaker 2014). Bu durum ise polimer matris ve seramik partikülleri arasındaki kuvvetli etkileşimlerin varlığını işaret etmektedir. Bu kuvvetli etkileşimler polimer yapısındaki rijitliği arttırdığından polimer zincirleri arasındaki hareketliliği sınırlandırmaktadır (Zulfikar 2007).

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} - \text{SiC}$ kompozit örnekleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 4.39'da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen Tg değerleri Çizelge 4.29'da özetlenmiştir.

Şekil 4.39. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} - \text{SiC}$ kompozitleri için DSC termogramları

Şekil 4.39'deki termogramlar incelendiğinde $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} - \text{SiO}_2$ seramik partikülü katkılanarak hazırlanan sisteme benzer sonuçlar göstermektedir.

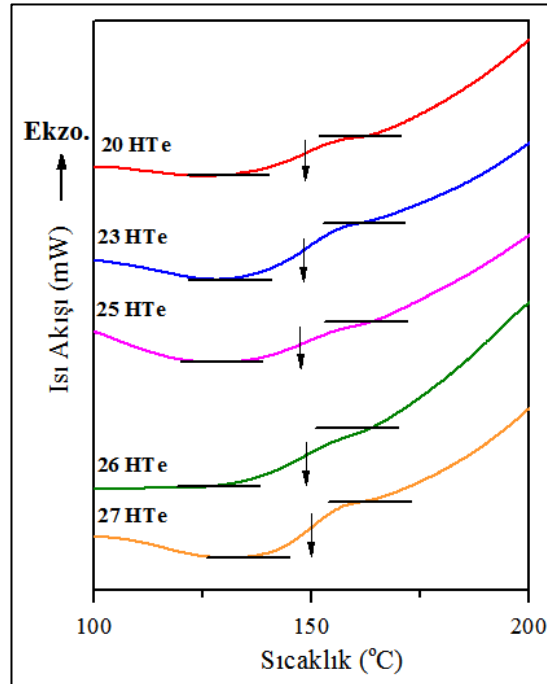
Çizelge 4.29. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} - \text{SiC}$ kompozitleri için Tg sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katkılanma Oranı)	Tg (°C)
37HT	0	130
11KHT	UF05 (%50)	146
14KHT	UF10 (%50)	148
16KHT	UF15 (%25)	145
17KHT	UF15 (%50)	148
18KHT	UF15 (%75)	151

Çizelge 4.29 incelendiğinde, aynı tür farklı tane boyutuna sahip UF05, UF10 ve UF15 seramik partikülleri ile hazırlanan sistemlerin Tg sıcaklıklarında belirgin farklılık gözlenmemiştir. Aynı tür ve tane boyutuna sahip farklı oranlarda UF15 seramik partikülleri ile hazırlanan 16KHT, 17KHT ve 18KHT'nin Tg sıcaklıkları sırasıyla 145°C, 148°C ve 151°C olup artan partikül miktarı ile artış göstermiştir. Tg değerindeki artan bu eğilim $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}} - \text{SiO}_2$ seramik partikülü katkılanarak hazırlanan sistem yorumlarında açıklanmıştır.

4.3.3.2. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}} - \text{SiO}_2$ ve SiC kompozit örneklerin DSC analizleri

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}} - \text{SiO}_2$ kompozit örnekleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 4.40'da gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen Tg sıcaklıkları Çizelge 4.30'da özetlenmiştir.



Şekil 4.40. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}} - \text{SiO}_2$ kompozitleri için DSC termogramları

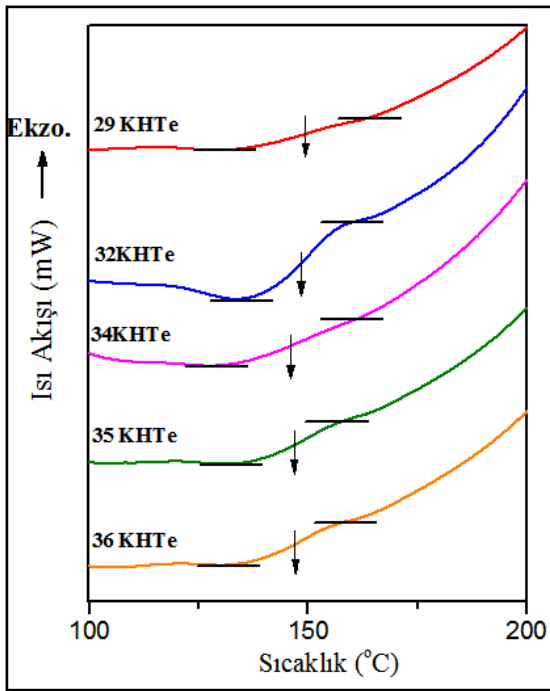
Şekil 4.40'deki termogramlar incelendiğinde Bölüm 4.3.3.1'de SiO₂ katkılanarak hazırlanan sistemlere benzer sonuçlar göstermektedir.

Çizelge 4.30. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ – SiO₂ kompozitleri için Tg sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katkılanma Oranı)	Tg (°C)
42HTe	0	125
20KHTE	SF300 (%50)	148
23KHTE	SF600 (%50)	149
25KHTE	SF800 (%25)	145
26KHTE	SF800 (%50)	149
27KHTE	SF800 (%75)	151

Çizelge 4.30 incelendiğinde, aynı tür farklı tane boyutuna sahip SF300, SF600 ve SF800 seramik partikülleri ile hazırlanan sistemlerin Tg sıcaklıklarında belirgin farklılık gözlenmemiştir. Aynı tür ve tane boyutuna sahip farklı oranlarda SF800 seramik partikülleri ile hazırlanan 25KHTE, 26KHTE ve 27KHTE nin Tg sıcaklıkları sırasıyla 145°C, 149°C ve 151°C olup artan partikül miktarı ile artış göstermiştir.

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ – SiC kompozit örnekleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 4.41'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen Tg değerleri Çizelge 4.31'de özetlenmiştir.



Şekil 4.41. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ – SiC kompozitleri için DSC termogramları

Şekil 4.41'deki termogramlar incelendiğinde Bölüm 4.3.3.1'de SiC katkılanarak hazırlanan sistemlere benzer sonuçlar göstermektedir.

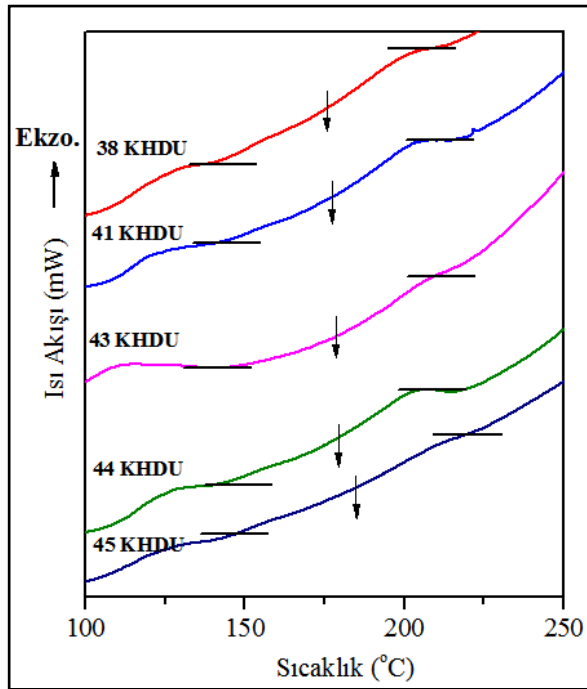
Çizelge 4.31. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ – SiC kompozitleri için Tg sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katkılanma Oranı)	Tg (°C)
42HTE	HEMA/TeEGDMA	125
29KHTe	UF05 (%50)	149
32KHTe	UF10 (%50)	148
34KHTe	UF15 (%25)	146
35KHTe	UF15 (%50)	149
36KHTe	UF15 (%75)	151

Çizelge 4.31 incelendiğinde, aynı tür farklı tane boyutuna sahip SiC seramik partikülleri ile hazırlanan sistemlerin Tg sıcaklıklarında belirgin farklılık gözlenmemiştir. Aynı tür ve tane boyutuna sahip farklı oranlarda UF15 seramik partikülleri ile hazırlanan 34KHTe, 35KHTe ve 36KHTe'nin Tg sıcaklıkları sırasıyla 146°C, 149°C ve 151°C olup artan partikül miktarı ile artış göstermiştir.

4.3.3.3. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – SiO₂ ve SiC kompozit örneklerin DSC analizleri

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – SiO₂ kompozit örnekleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 4.42'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen Tg değerleri Çizelge 4.32'de özetlenmiştir.

Şekil 4.42. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – SiO₂ kompozitleri için DSC termogramları

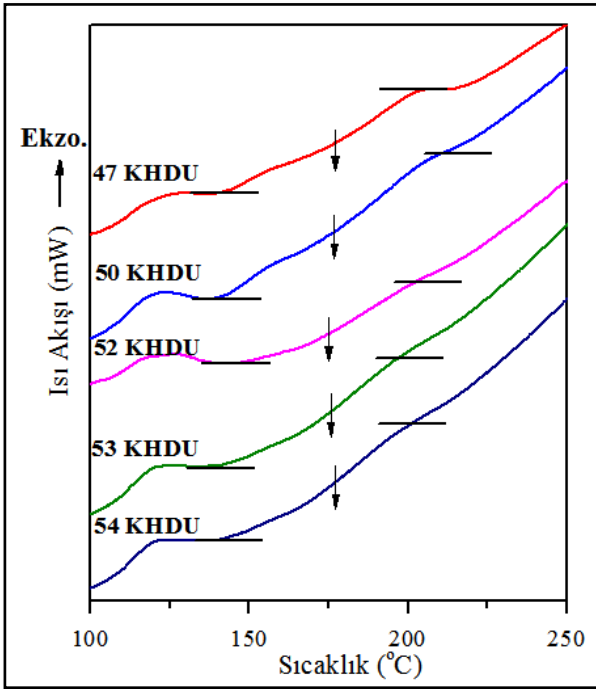
Şekil 4.42'deki termogramlar incelendiğinde Bölüm 4.3.3.1'de SiO₂ katkılanarak hazırlanan sistemlere benzer sonuçlar göstermektedir.

Çizelge 4.32. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \text{SiO}_2$ kompozitleri için Tg sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katkılanma Oranı)	Tg (°C)
49HDU	0	150
38KHDU	SF300 (%50)	175
41KHDU	SF600 (%50)	176
43KHDU	SF800 (%25)	170
44KHDU	SF800 (%50)	175
45KHDU	SF800 (%75)	180

Çizelge 4.32 incelendiğinde, aynı tür farklı tane boyutuna sahip SiO_2 seramik partikülleri ile hazırlanan sistemlerin Tg sıcaklıklarında belirgin farklılık gözlenmemiştir. Aynı tür ve tane boyutuna sahip farklı oranlarda SF800 seramik partikülleri ile hazırlanan 43KHDU, 44KHDU ve 45KHDU nin Tg sıcaklıkları sırasıyla 170°C, 175°C ve 180°C olup artan partikül miktarı ile artış göstermiştir.

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \text{SiC}$ kompozit örnekleri için elde edilen DSC termogramları Şekil 4.43'de gösterilmiş ve bu eğrilerden elde edilen Tg sıcaklıkları Çizelge 4.33'de özetlenmiştir.

Şekil 4.43. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \text{SiC}$ kompozitleri için DSC termogramları

Şekil 4.43'deki termogramlar incelendiğinde Bölüm 4.3.3.1'de SiC katkılanarak hazırlanan sistemlere benzer sonuçlar göstermektedir.

Çizelge 4.33. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ – SiC kompozitleri için Tg sıcaklıkları

Numune No	Partikül (Katkılanma Oranı)	Tg (°C)
49HDU	0	150
47KHDU	UF05 (%50)	177
50KHDU	UF10 (%50)	176
52KHDU	UF15 (%25)	174
53KHDU	UF15 (%50)	176
54KHDU	UF15 (%75)	179

Çizelge 4.33 incelendiğinde, aynı tür farklı tane boyutuna sahip SiC seramik partikülleri ile hazırlanan sistemlerin Tg sıcaklıklarında belirgin farklılık gözlenmemiştir. Aynı tür ve tane boyutuna sahip farklı oranlarda UF15 seramik partikülleri ile hazırlanan 52KHDU, 53KHDU ve 54KHDU'nin Tg sıcaklıkları sırasıyla 148°C, 150°C ve 153°C olup artan partikül miktarı ile artış göstermiştir.

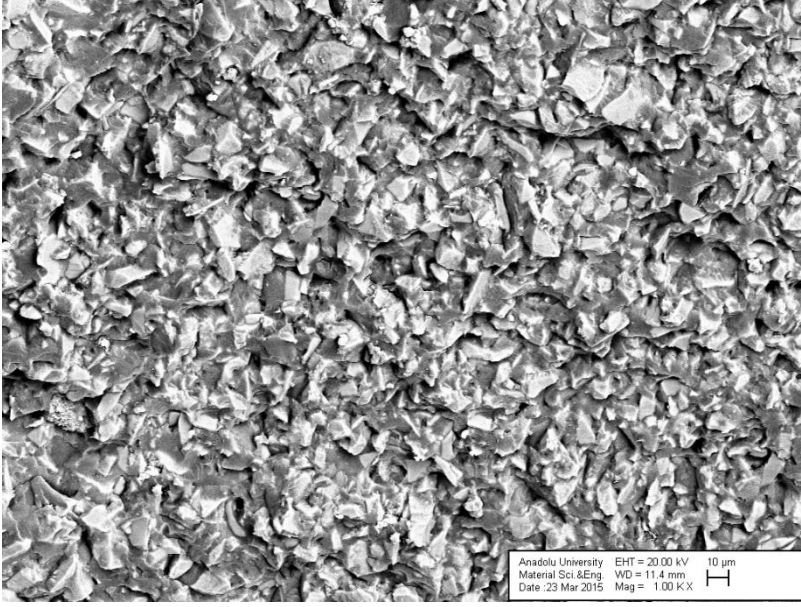
Bu aşamaya kadar kompozit polimerler için elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde;

1. Bölüm 4.3.1'de tartışılan sebeplerden dolayı $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ ve $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemlerine %75 oranında seramik partiküllerinin katkılanması ile elde edilen örneklerde çatlama gözlenmekte iken, $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ ile hazırlanan kompozit örneklerde çatlama problemleri görülmemektedir.
2. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ ve $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemlerine %25 ve %50 oranında seramik partikülü katkılanarak hazırlanan kompozit örneklerde çatlama problemi gözlenmemektedir. Fakat mikrosertlik değerleri $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ ile hazırlanan kompozit örneklerden daha düşüktür.
3. Kompozit örneklerde %30 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar dikkate alındığında en yüksek sıcaklık değerleri $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemleri ile hazırlanan kompozitlerde gözlenmekte olup bu durum aynı zamanda örneklerin termal dayanıklılıklarını göstermektedir. Örneğin; %50 SF800 katkılanarak hazırlanan 8KHT, 26KHTe ve 44KHDU kompozit örneklerin $T_{\%30}$ sıcaklıkları sırasıyla 302°C, 318°C ve 394°C'dir. Ayrıca elde edilen bu sonuçlar organik sistemlerin termal davranışları ile uyum içerisindedir.
4. Elde edilen kompozit polimerlerin ısı ile şekillendirilebilmeleri amacıyla Tg sıcaklıkları belirlenmiştir. Böylece Tg sıcaklık değerlerinin üzerindeki sıcaklıklarda kompozit polimerler daha esnek hale gelerek şekillendirilebilmektedir. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ ve $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemleri ile hazırlanan kompozit polimerlerin Tg sıcaklıkları ortalama 150°C iken $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemleri ile hazırlanan kompozit polimerlerin Tg sıcaklıkları ortalama 175°C'dir. Dolayısıyla $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TEGDMA}}$ ve $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{TeEGDMA}}$ sistemleri ile hazırlanan kompozit polimerlerin şekillendirilebilmeleri hem maliyet hemde zaman yönünden daha ekonomiktir. Ancak bu kompozit polimerlerin mikrosertlik ve termal dayanımları daha düşüktür.

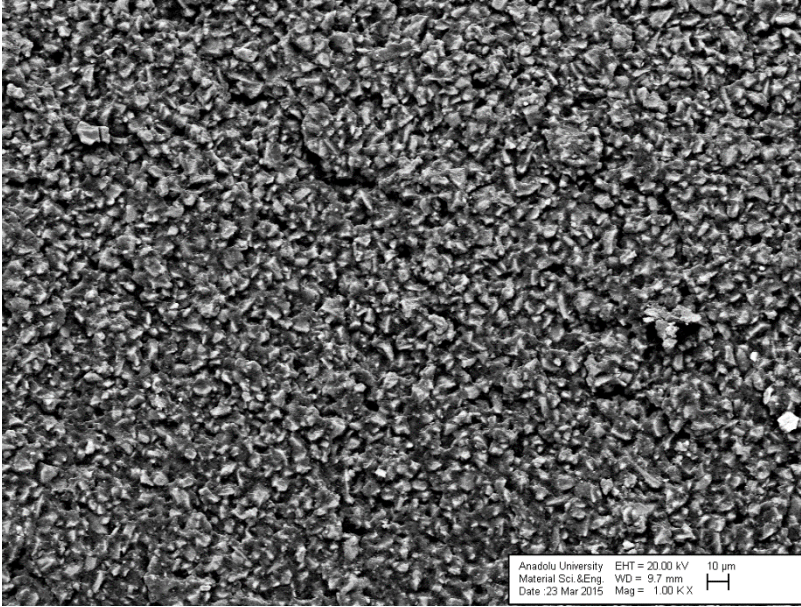
Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemi ile hazırlanan kompozit polimerlerin SEM-EDX analizlerinin yapılarak polimer matriksteki partikül dağılım ve morfolojilerinin araştırılması uygun görülmüştür.

4.3.4. SEM – EDX analiz sonuçları

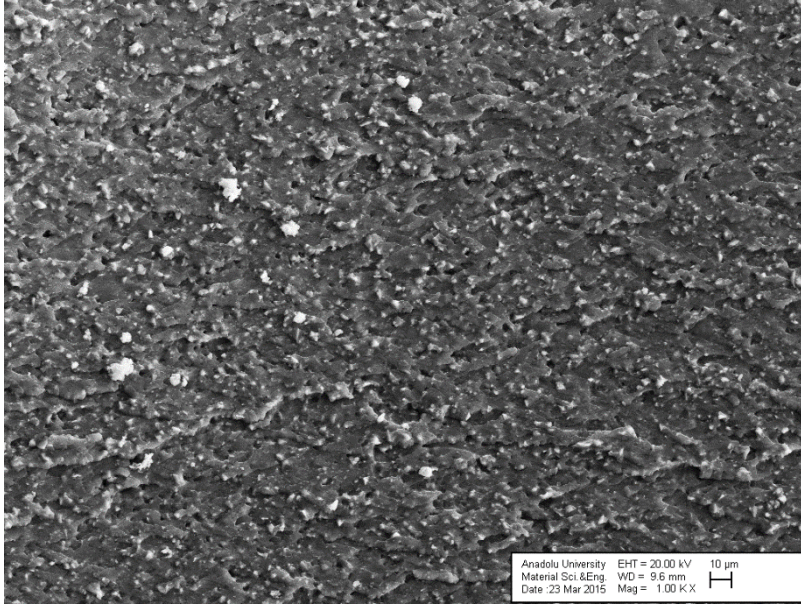
$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemine %50 oranında katılan SF300, SF 600 ve %25, %50 ve %75 oranında katılan SF800'e ait SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.44, 4.45, 4.46, 4.47, 4.48'de görülmektedir.



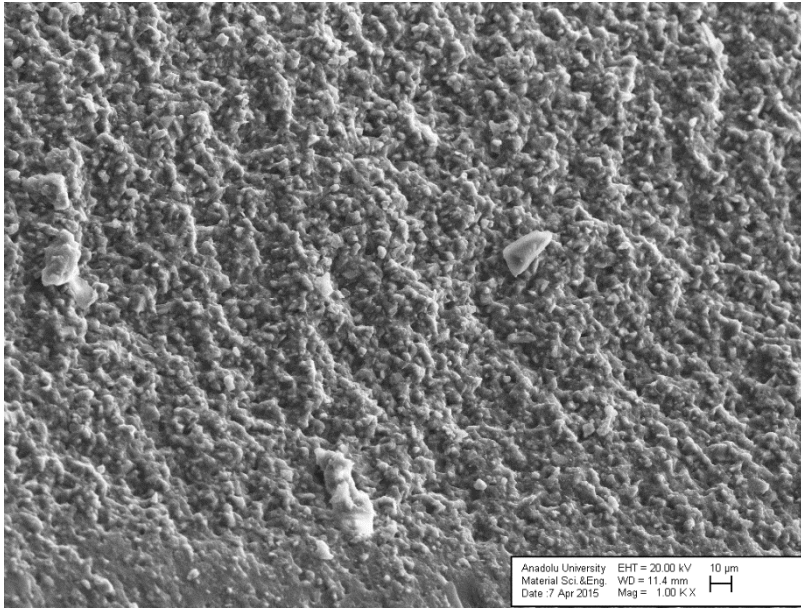
Şekil 4.44. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ - % 50 SF300 örneğine e ait SEM fotoğrafı



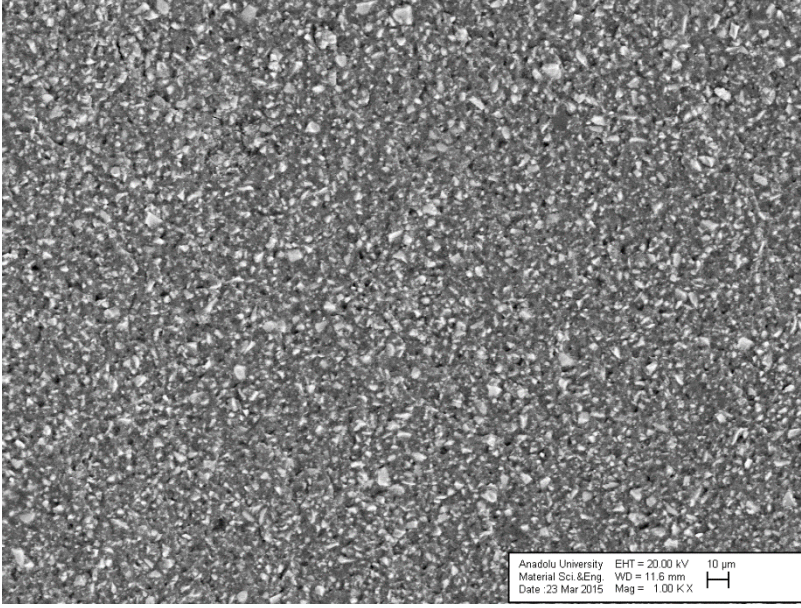
Şekil 4.45. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ - % 50 SF600 örneğine ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.46. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \% 25$ SF800 örneğine ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.47. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \% 50$ SF800 örneğine ait SEM fotoğrafı

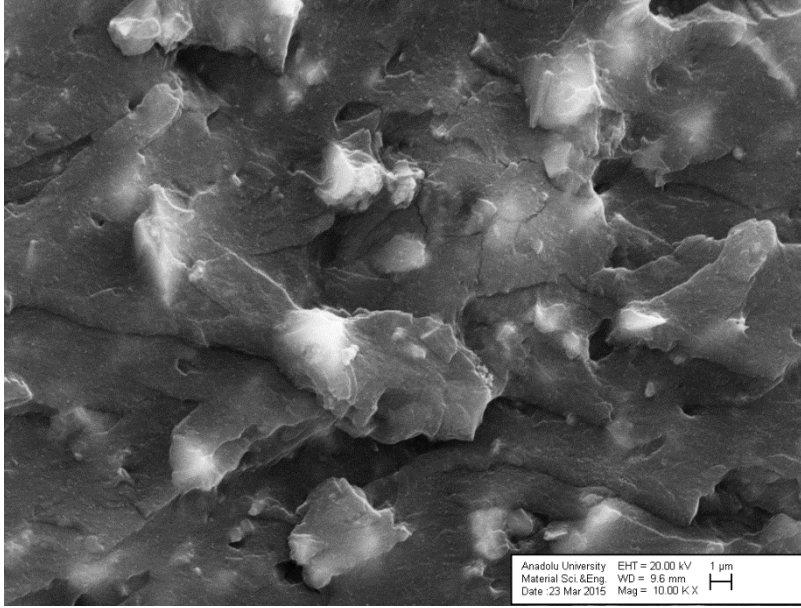


Şekil 4.48. $n_{HEMA} / n_{DUDMA} / \% 75$ SF800 örneğine ait SEM fotoğrafı

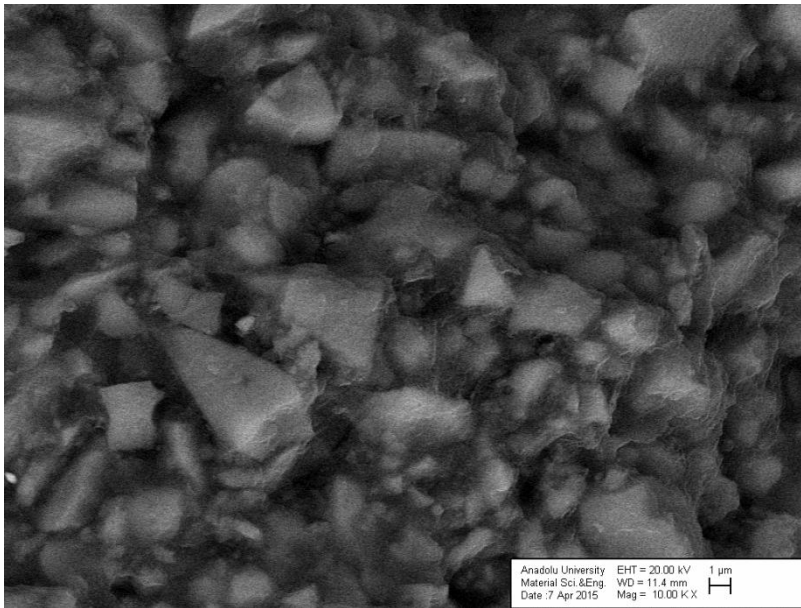
Fotoğraflarda görülen açık renkli bölgeler seramik partiküllerini, daha koyu olarak görülen bölgeler ise polimer yapısını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda polimer matrisi içerisinde seramik partiküllerinin homojen dağıldığı görülmektedir.

SF300, SF600 ve SF800'ün ortalama partikül boyutları (d_{50}) sırasıyla 10, 3 ve 2 μm 'dir ve Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.47'deki SEM fotoğraflarında seramik partikül boyutlarının küçüldüğü görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.46, Şekil 4.47 ve Şekil 4.48 deki fotoğraflar incelendiğinde artan orandaki SF 800 seramik partiküllerinin miktarı ile partiküller arasındaki boşlukların kullanılan seramik partiküllerinin polidispers özelliğinden dolayı azaldığı ve homojen dağılımın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar kompozit malzemelerin sertliklerinin daha küçük seramik partikülleri ile hazırlanan sistemlerde daha yüksek olması konusundaki düşünceleri desteklemektedir.

Kompozit polimer örnekleri hazırlanırken monomer karışımı içerisine partikül ilave edilmekte ve mekanik olarak karıştırılmaktadır. Sıvı formda olan bu monomer karışımı 40 mm x 20 mm x 7 mm (uzunluk x genişlik x derinlik)'lik kalıplara alınarak polimerleştirilmektedir. Polimerleşme esnasında herhangi bir karıştırma işlemi gerçekleştirilmediği için olası partikül aglomerasyonunu ve çökme oluşumu ihtimaller dahilinde olduğu bilinmektedir. Fakat bu durumu engellemek amacıyla partiküllerin yüzeyleri modifiye edilmiştir. Şekil 4.46 ve Şekil 4.48'deki örneklerin detaylı yapısını incelemek amacıyla bu örnekler için SEM fotoğraflarında odaklama yapılarak büyütülmüştür. Şekil 4.49 ve Şekil 4.50 incelendiğinde partiküllerin polimer yapısı ile çevrelendiği ve aglomerasyonun neredeyse olmadığı görülmektedir.

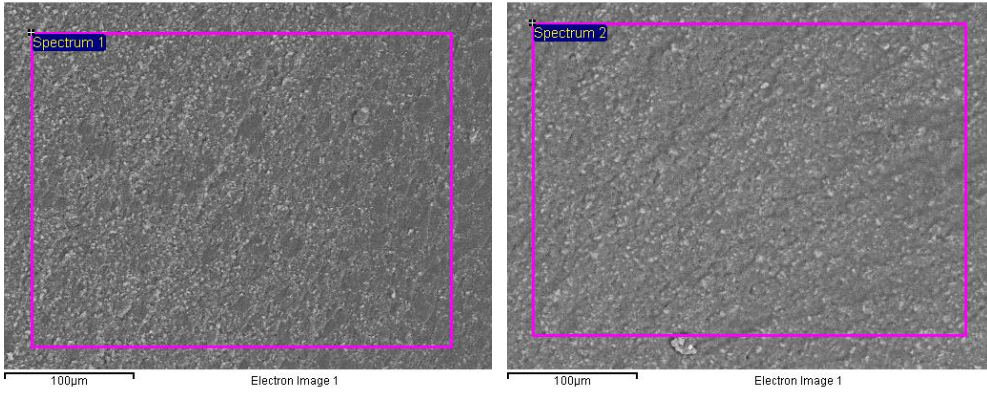


Şekil 4.49. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} / \%25$ SF800 örneğine ait büyütülmüş SEM fotoğrafı

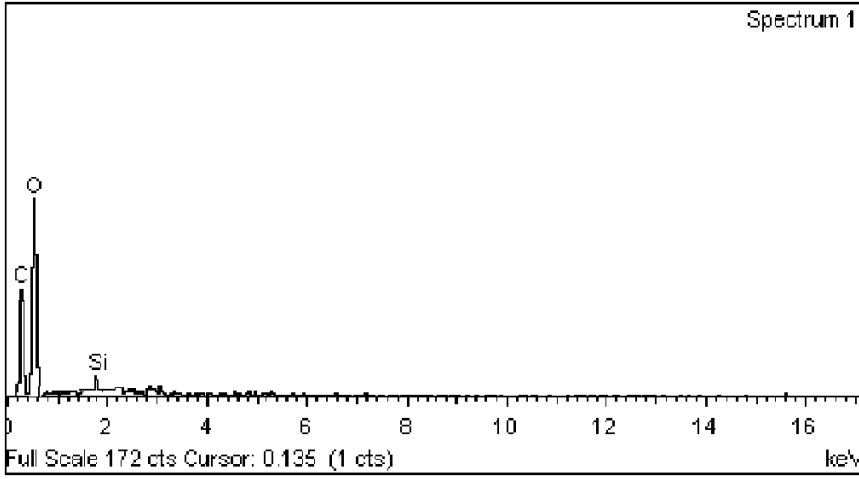


Şekil 4.50. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} / \%75$ SF800 örneğine ait büyütülmüş SEM fotoğrafı

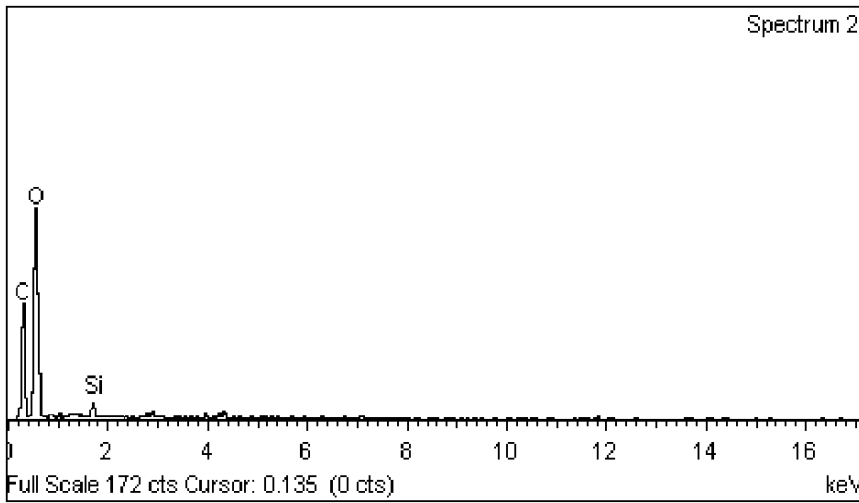
Ayrıca elde edilen kompozit örneklerde seramik partiküllerinin dağılımlarının homojen olup olmadığının araştırılması amacıyla $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} / \%75$ sisteminin kesit alanının farklı bölgelerinden elementel analizler yapılmıştır. Şekil 4.51 EDX analizinin yapıldığı alanı, Şekil 4.52 ve Şekil 4.53 SEM görüntüsünün genelinden yapılan EDX analiz spektrumlarını, Çizelge 4.34'te ise bu analiz sonuçlarının yer aldığı tablo bulunmaktadır.



Şekil 4.51. n_{HEMA} / n_{DUDMA} / %75 SF800 örneğine ait kesit alanının a) üst bölgesinden b) alt bölgesinden yapılan EDX analiz alanlarını gösteren SEM fotoğrafı



Şekil 4.52. Kesit alanının üst bölgesinden yapılan EDX analiz spektrumları



Şekil 4.53. Kesit alanının alt bölgesinden yapılan EDX analiz spektrumları

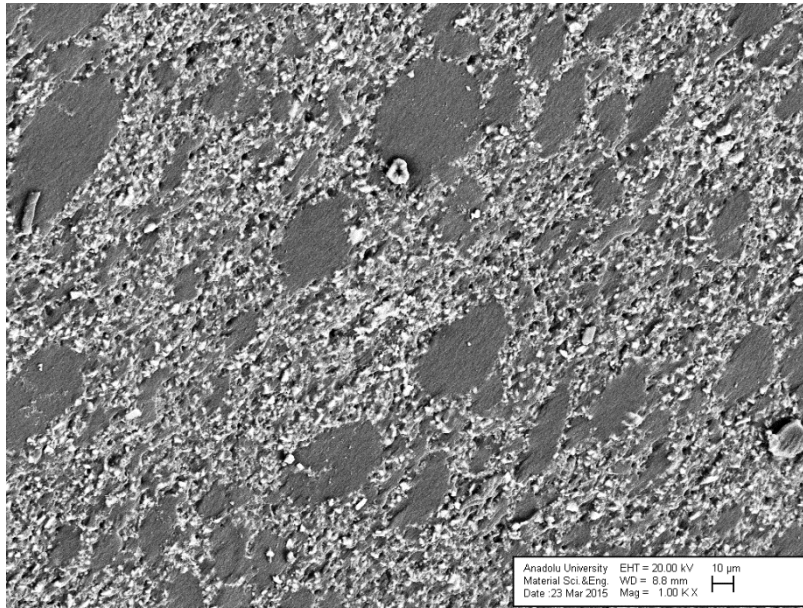
Çizelge 4.34. %75 SF800 sistemine ait örneğin kesit alanının çeşitli bölgelerinden yapılan EDX analiz sonuçları

	<i>Element</i>	<i>Ağırlık, %</i>	<i>Bileşik, %</i>	<i>Formül</i>
%75 SF800 Üst bölge	C	23,75	87,03	CO ₂
	Si	6,06	12,97	SiO ₂
	O	70,19	0,00	-
%75 SF800 Alt bölge	C	23,90	87,58	CO ₂
	Si	5,80	12,42	SiO ₂
	O	70,29	0,00	-

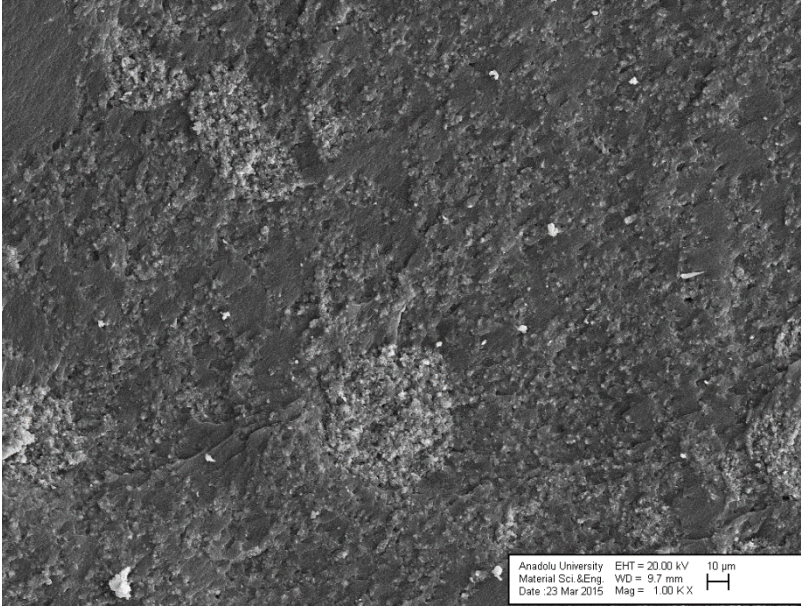
Çizelge 4.34'te yer alan %75 SF800 sistemine ait örneğin kesit alanının üst ve alt bölgelerinden yapılan EDX analiz sonuçları söz konusu seramik partiküllerinin etiketlenen bölgelerdeki dağılımlarının homojene yakın olduğunu göstermektedir.

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ sistemine %50 oranında katılan UF 05, UF10 ve %25, %50, %75 oranında katılan UF15'e ait SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 4.54, 4.55, 4.56, 4.57, 4.58'de görülmektedir.

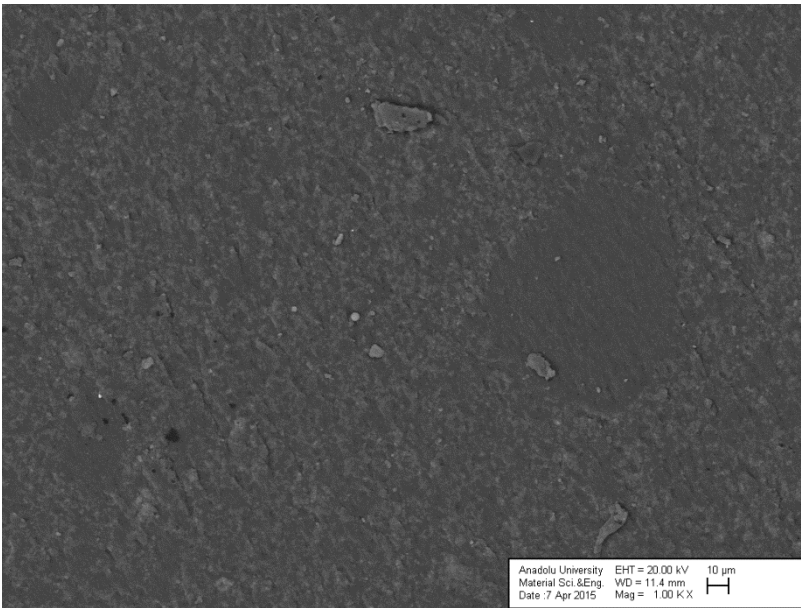
Şekil 4.54, 4.55, 4.56, 4.57, 4.58 incelendiğinde eklenen SiC seramik partiküllerinin polimer içerisinde lokal olarak dağıldığı görülmektedir.



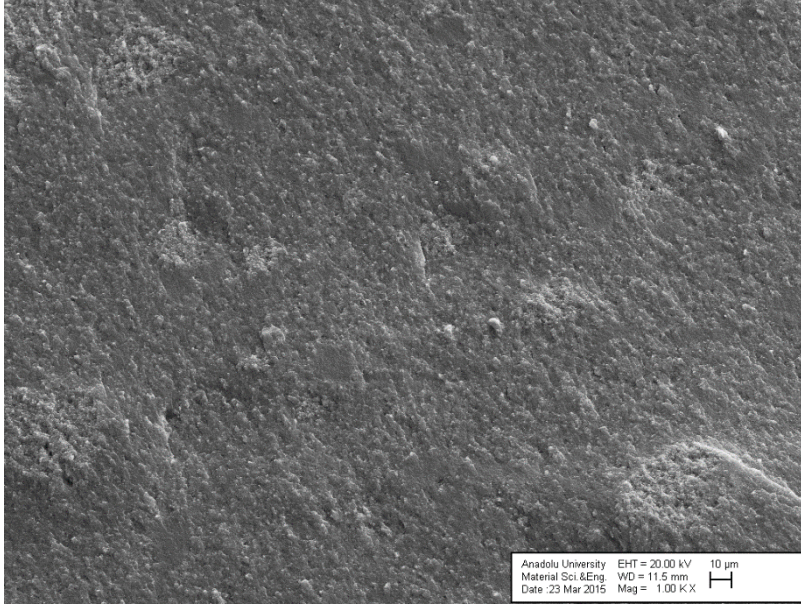
Şekil 4.54. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} / \% 50$ UF05 örneğine ait SEM fotoğrafı



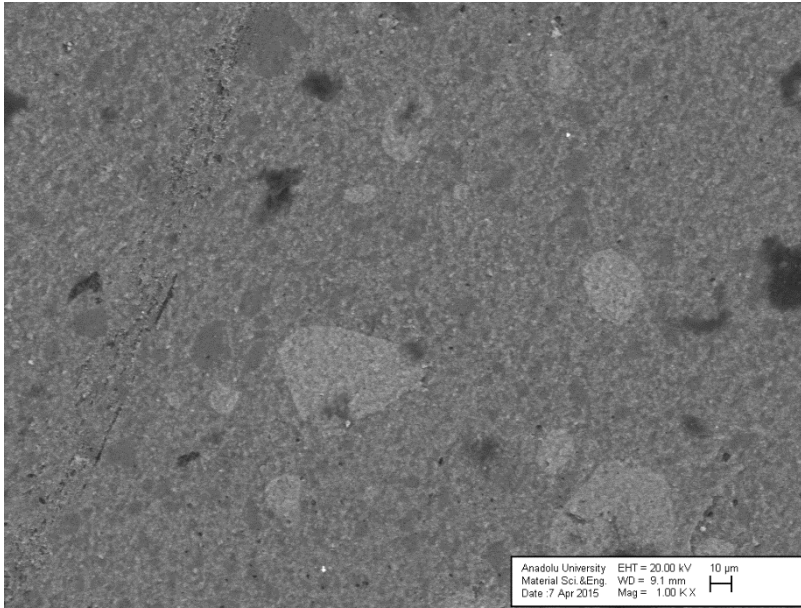
Şekil 4.55. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} / \% 50$ UF10 örneğine ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.56. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} / \% 25$ UF15 örneğine ait SEM fotoğrafı

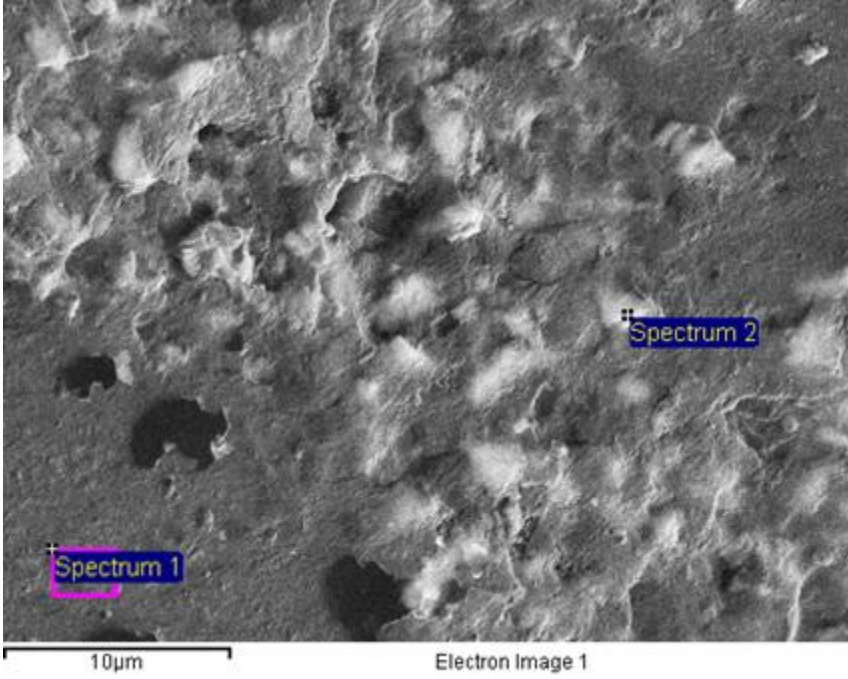


Şekil 4.57. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} / \% 50$ UF15 örneğine ait SEM fotoğrafı

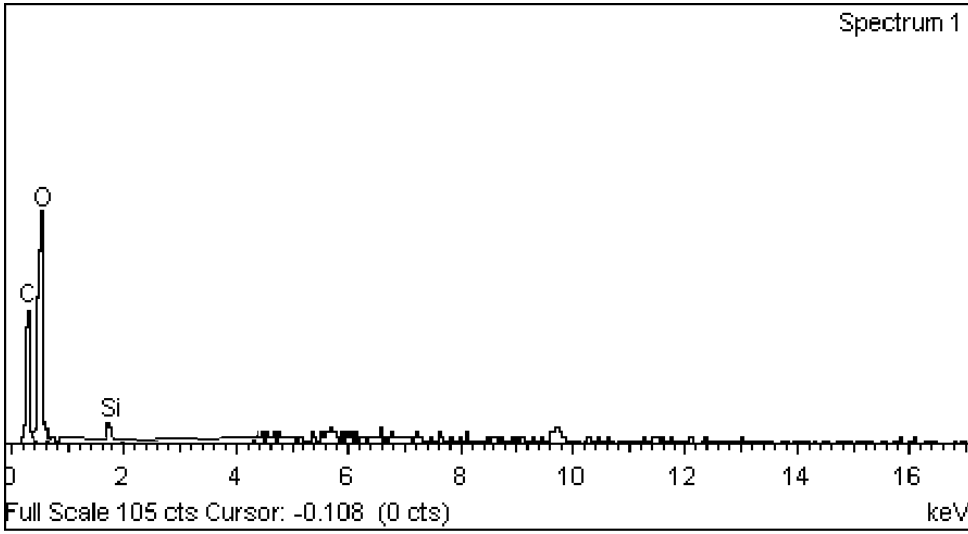


Şekil 4.58. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} / \% 75$ UF15 örneğine ait SEM fotoğrafı

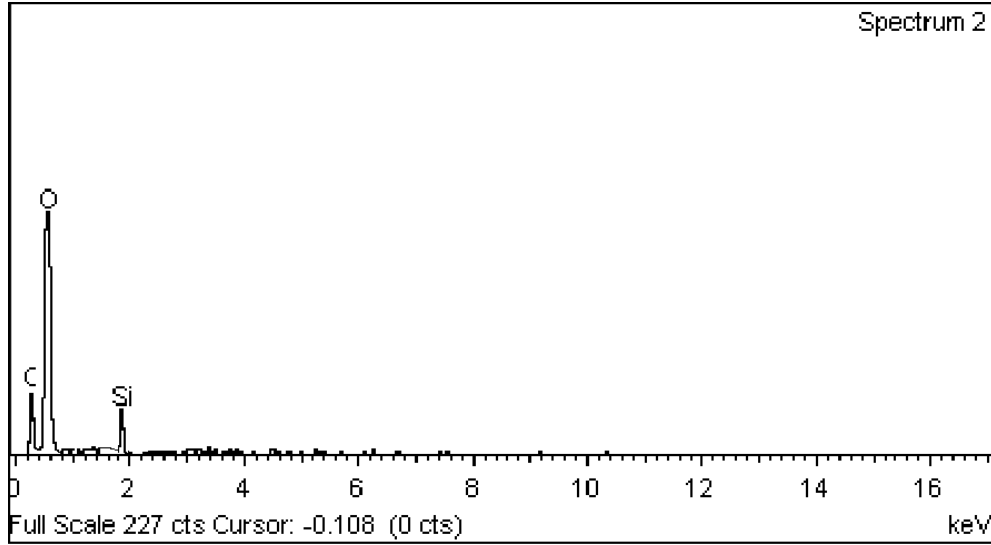
Şekil 4.54'teki %50 UF05 sistemindeki partikül dağılımının araştırılması amacıyla kesitin farklı bölgelerinden lokal EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 4.59'da EDX analizinin yapıldığı bölgeler, Şekil 4.60 ve Şekil 4.61'de SEM görüntüsündeki 1 ve 2 olarak numaralandırılmış bölgelerden yapılan EDX analiz spektrumlarını, Çizelge 4.35'te ise bu analiz sonuçlarının yer aldığı tablo bulunmaktadır.



Şekil 4.59. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} / \% 50 \text{ UF05}$ sistemine ait EDX analizinin yapıldığı bölgeyi gösteren SEM fotoğrafı



Şekil 4.60. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \% 50 \text{ UF05}$ örneğine ait 1. bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu

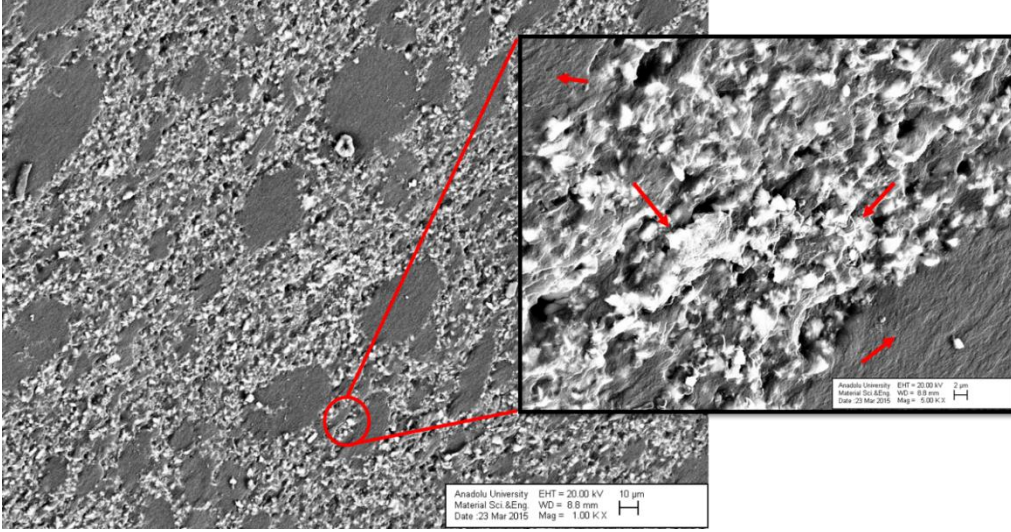


Şekil 4.61. $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \% 50$ UF05 örneğine ait 2. bölgeden yapılan EDX analiz spektrumu

Çizelge 4.35. $\%50$ UF05 sistemine ait örneğin kesit alanının çeşitli bölgelerinden yapılan EDX analiz sonuçları

	<i>Element</i>	<i>Ağırlık, %</i>	<i>Bileşik, %</i>	<i>Formül</i>
%50 UF05 Spektrum 1	C	23,52	90,78	CO ₂
	Si	6,46	9,22	SiC
	O	70,02	0,00	-
%50 UF05 Spektrum 2	C	15,19	70,40	CO ₂
	Si	20,72	29,60	SiC
	O	64,08	0,00	-

Çizelge 4.35'te yer alan $n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}} - \% 50$ UF05 örneğinin kesit alanının çeşitli bölgelerinden yapılan EDX analiz sonuçları doğrultusunda partiküllerin bölgesel dağılımlarında farklılıkların olduğu sonucuna varıldı. Şekil 4.62'de oklar ile gösterilen açık renkli bölgelerde aglomerasyonun olduğu daha koyu olan bölgelerde ise partiküllerin bulunmadığı ve/veya daha az bulunduğu görülmektedir.



Şekil 4.62. Partikül dağılımı

SiO₂ ve SiC seramik partiküllerinin modifikasyonu aynı şartlar altında yapılmasına rağmen, polimer yapı içerisinde SiC homojen olarak dağılım göstermemektedir. Bu sonuç iki sebeple açıklanabilir;

1. Partikül boyutunun küçülmesiyle partikülün yüzey modifikasyonu için disperse edilmesi zorlaşmakta, bu durum MPTS'nin partikül yüzeyine bağlanabilmesini zorlaştırabilmektedir. Bu durum partiküllerin polimer matrisi ile olan etkileşimlerini azaltacağından çökeltme ve aglomerasyon problemlerini ortaya çıkarmaktadır.
2. SiO₂ ve SiC'ün yoğunlukları karşılaştırıldığında sırasıyla 2,2 g/ml ve 3,1 g/ml'dir. Polimerleşme esnasında yoğunluğu daha fazla olan SiC, monomer karışımı içerisinde yer çekimi doğrultusunda daha fazla çökeltme eğilimi göstermektedir.

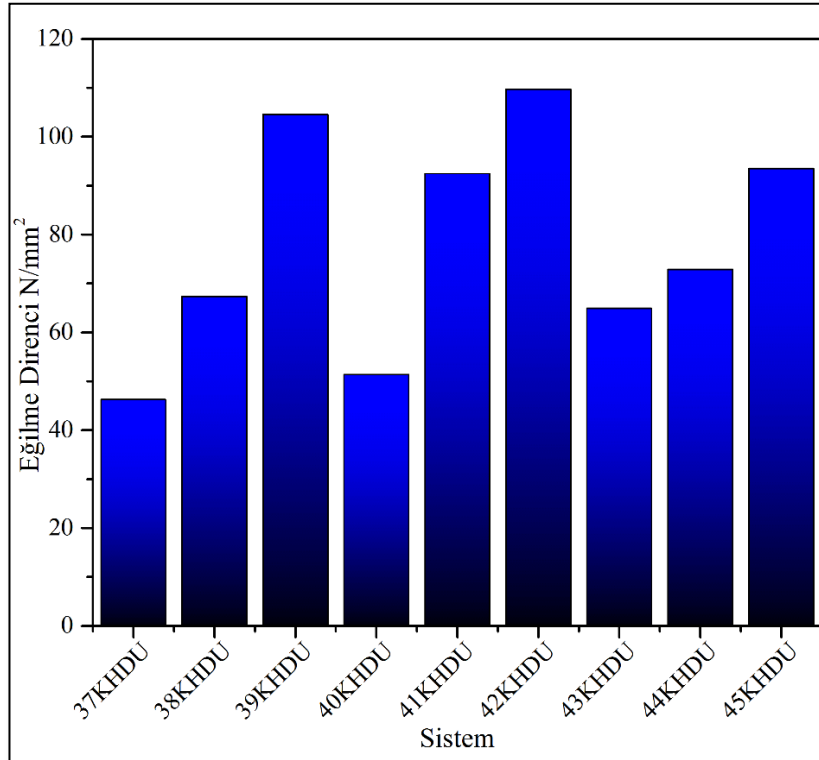
Dolayısıyla bu nedenlerden dolayı SiC seramik partiküllerinin polimer matrisi içerisinde homojen dağılım gösteremediği düşünülmektedir.

4.3.5. Kompozit polimer örneklerinin üç nokta eğme analiz sonuçları

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ organik bağlayıcı sistem SF300, SF600 ve SF800 katkıları ile hazırlanan kompozit örneklerin üç nokta eğme mukavemeti (eğilme direnci) ve yer değiştirme değerleri Çizelge 4.36'da sunulmuş, Şekil 4.63'te kompozitlerin üç nokta eğme mukavemet değerleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.36. SiO₂ ile hazırlanan kompozit örneklerin eğilme direnci değerleri

Numune No	Partikül (Katkılanma Oranı)	Eğilme Direnci (N/mm ²)	Yer Değiştirme (mm)
49HDU	0	198,09 (±2,23)	1,6 (±0,2)
37KHDU	SF300 (%25)	46,26 (±2,05)	0,7 (±0,1)
38KHDU	SF300 (%50)	67,37 (±1,68)	0,8(±0,1)
39KHDU	SF300 (%75)	104,53 (±1,93)	0,6(±0,1)
40KHDU	SF600 (%25)	51,38 (±2,43)	0,7(±0,1)
41KHDU	SF600 (%50)	92,48 (±2,63)	0,7(±0,1)
42KHDU	SF600 (%75)	109,71(±2,51)	0,5(±0,1)
43KHDU	SF800 (%25)	64,92 (±2,33)	0,7(±0,1)
44KHDU	SF800 (%50)	72,89 (±1,75)	0,5(±0,1)
45KHDU	SF800 (%75)	93,52 (±2,42)	0,6(±0,1)



Şekil 4.63. SiO₂ ile hazırlanan kompozit örneklerin eğilme direnci sonuçları

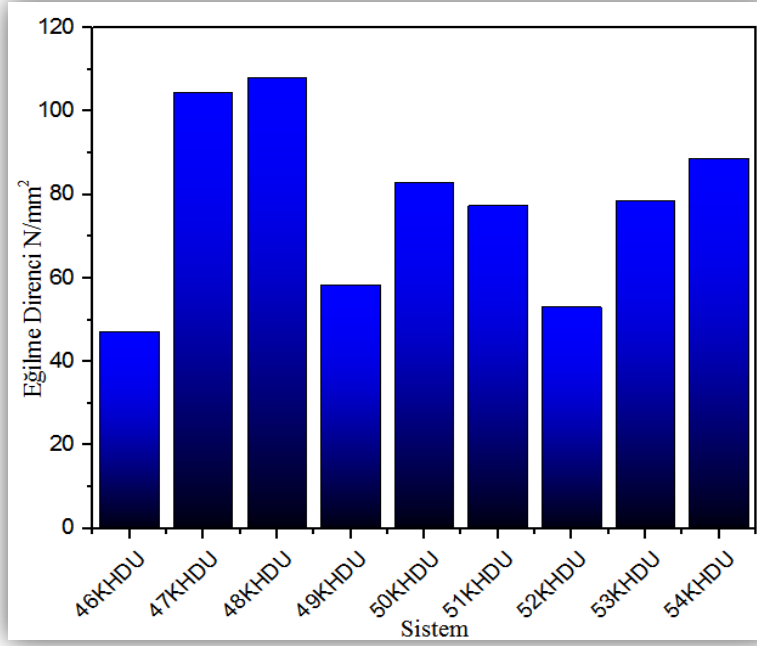
Çizelge 4.36 ve Şekil 4.63 incelendiğinde SF300, SF600 ve SF800 katkı oranının artmasıyla eğilme direnci artmaktadır. %25 oranında SF300, SF600, SF800 seramik partikülünün katkılı olduğu sistemlerde partikül boyutunun küçülmesi ile eğilme direnci artmakta iken, katkı oranı %50 ve %75 yapıldığında SF800 ile hazırlanan 44KH DU ve 45KH DU kompozit örneklerin eğilme dirençleri azalmaktadır.

Partikül boyutunun küçülmesi ile partikülün yüzey alanı genişlemekte, hacmi artmaktadır. Dolayısıyla bu örneklerde hacimsel olarak inorganik kısmın artması eğme mukavemet dayanımını düşürmektedir.

$n_{\text{HEMA}} / n_{\text{DUDMA}}$ organik bağlayıcı sistem UF05, UF10 ve UF15 katkı olarak hazırlanan kompozit örneklerin üç nokta eğme mukavemeti (eğilme direnci) ve yer değiştirme değerleri Çizelge 4.37’de sunulmuş, Şekil 4.64’te kompozitlerin üç nokta eğme mukavemet değerleri özetlenmiştir.

Çizelge 4.37. SiC ile hazırlanan kompozit örneklerin eğilme direnci değerleri

Numune No	Partikül (Katkılanma Oranı)	Eğilme Direnci (N/mm ²)	Yer Değiştirme (mm)
49H DU	0	198,09 (±2,23)	1,6 (±0,2)
46KH DU	UF 05 (%25)	47,14 (±1,23)	0,8 (±0,1)
47KH DU	UF 05 (%50)	104,53 (±3,28)	0,8 (±0,1)
48KH DU	UF 05 (%75)	108,11 (±4,01)	0,7 (±0,1)
49KH DU	UF 10 (%25)	58,32 (±1,96)	0,6 (±0,1)
50KH DU	UF 10 (%50)	82,83 (±2,04)	0,7 (±0,1)
51KH DU	UF 10 (%75)	77,33 (±3,91)	0,7 (±0,1)
52KH DU	UF 15 (%25)	53,06 (±4,06)	0,6 (±0,1)
53KH DU	UF 15 (%50)	78,45 (±5,11)	0,5 (±0,1)
54KH DU	UF 15 (%75)	88,75 (±3,36)	0,7 (±0,1)



Şekil 4.64. SiC ile hazırlanan kompozit örneklerin eğme mukavemeti sonuçları

Çizelge 4.37 ve Şekil 4.64 incelendiğinde UF05, UF10 ve UF15 seramik partiküllerinin katkı oranının artmasıyla eğilme direnci artmaktadır. Fakat farklı tane boyutlarındaki SiC katkıları ile hazırlanan örneklerin eğilme dirençleri arasında anlamlı ilişki gözlenmemektedir. Bu durumun ise SiC partiküllerinin polimer yapıda homojen dağılmamasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Buna bağlı olarak meydana gelen partikül-partikül etkileşimlerinin, partikül-polimer etkileşimlerin fazla olması kompozitlerin eğilme direnç değerlerini olumsuz yönde etkilemektedir.

Şekil 4.63 ve Şekil 4.64 incelendiğinde farklı tür seramik partiküllerinin katkı oranının artması ile üç nokta eğme mukavemetinin arttırılabildiği görülmektedir. Polimer yapısında katkı yapılan SiO₂ seramik partiküllerinin SiC katkıları ile hazırlanan örneklerle göre elde edilen mukavemet değerlerinin daha anlamlı olduğu bulunmuştur.

4.3.6. Sentezlenen kompozit örnekte elde edilen diğer özelliklerin test edilmesi

Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen kompozit polimer örneklerine fonksiyonel özellikler kazandırıldı. Bu özellikler ticari ürün olarak kullanılan Dupont firmasına ait Corian® marka malzeme ile karşılaştırılmalı olarak test edildi.

4.3.6.1. UV bozunma/direnç analiz sonuçları

Hazırlanan örnekler ve kontrol grubu olarak SABOSTAB UV 70 (SUV70) katkılanmayan örnek ile birlikte solar box test cihazında 168 saat ışınlandırılmıştır. Işınlandırma öncesi ve sonrasında renk değerlerini ifade eden L, a, b değerleri renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Elde edilen değerlerden ΔE , renk değişim miktarları hesaplanmış olup sonuçlar Çizelge 4.38'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.38. UV bozunma testi öncesi ve sonrası renk değerleri ve ΔE

Örnekler	Test Öncesi			Test Sonrası			ΔE
	L	a	b	L ₂	a ₂	b ₂	
Corian®	92,76	-0,49	2,07	90,62	-5,1	1,42	5,12
1 UV (44KH DU)	44,51	2,06	13,22	47,62	1,01	9,37	5,06
2 UV (%0,1 SUV70)	45,29	1,91	17,4	47,95	1,12	14,47	4,03
3 UV (%0,25 SUV70)	44,06	2,88	15,22	44,65	2,4	12,27	3,00
4 UV (%0,5 SUV70)	41,67	3,5	15,76	43,01	2,19	14,92	2,05
5 UV (% 1 SUV70)	36,64	4,26	14,23	35,24	3,65	13,06	1,92

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; İnsan gözünün renk değişimini fark edebilme alt sınırı için $\Delta E = 3$ olduğu göz önüne alındığında, test süresi içerisinde 1UV (44KH DU); 2UV; 3UV örneklerindeki renk değişim değerleri sırası ile 5,06; 4,03; 3,0 bulunmuştur.

4UV ve 5UV örneklerindeki renk değişim değerleri sırasıyla 2,05 ve 1,92'dir. Bu elde edilen sonuçlar doğrultusunda katkılanan ajanın etkin konsantrasyonu %1 olarak belirlenmiştir. Böylece sentezlenen kompozit polimerlerde özellikle güneş ışınları sebebiyle meydana gelen foto-oksidasyon proseslerinden, serbest radikaller ve peroksit ara ürünlerden kaynaklı polimer yapısındaki bozulmalara bağlı problemlerin engellenebileceği görülmüştür. Ayrıca bu süre içerisinde Corian® numunesi olumsuz yönde etkilenirken sentezlenen 4UV ve 5UV örneklerinde bu etkiler ortadan kaldırılmıştır.

4.3.6.2. Yanma testi analiz sonuçları

Hazırlanan örnekler ve kontrol grubu olarak seramik partikülü, yanma geciktirici ajan içermeyen 49HDU ve yanma geciktirici ajan içermeyen 44KH DU polimer örnekleri yanma geciktirici ajan katkılanmış kompozit polimer örneklerine yanma testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar görsel olarak değerlendirilmiş ve çizelge 4.39’da özetlenmiştir.

Çizelge 4.39. Alev testi sonuçları

Örnekler	Gözlem I	Gözlem II
49HDU	Alevde 5 saniye sonra yanmaya başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldıktan sonra artarak yanma devam ediyor.
44KH DU	Alevde 15. saniyeden sonra yanma başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldıktan sonra artarak yanma devam ediyor.
Corian®	Alevde 15. saniyeden sonra yanma başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldığında kendiliğinden sönüyor.
1YG	Alevde 20. saniyeden sonra yanma başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldığında kendiliğinden sönüyor.
2YG	Alevde 20. saniyeden sonra yanma başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldığında kendiliğinden sönüyor.
3YG	Alevde 20. saniyeden sonra yanma başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldığında kendiliğinden sönüyor.
4YG	Alevde 15. saniyeden sonra yanma başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldığında kendiliğinden sönüyor.
5YG	Alevde 15. saniyeden sonra yanma başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldığında kendiliğinden sönüyor.
6YG	Alevde 15. saniyeden sonra yanma başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldığında kendiliğinden sönüyor.
7YG	Alevde 15. saniyeden sonra yanma başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldıktan 3 saniye sonra kendiliğinden sönüyor.
8YG	Alevde 15. saniyeden sonra yanma başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldıktan 2 saniye sonra kendiliğinden sönüyor.
9YG	Alevde 15. saniyeden sonra yanma başlıyor.	Alev etkisinden uzaklaştırıldıktan 2 saniye sonra kendiliğinden sönüyor.

Seramik partikülü içermeyen 49HDU sistemi aleve maruz bırakıldığında 5 saniyede yanmaya başlayıp, alev etkisinden uzaklaştırıldıktan sonra yanmaya artarak devam etmektedir. Bu sisteme seramik partikülünün katkılanmasıyla hazırlanan 44KH DU sistem ise 15. Saniyede yanmaya başlayarak tutuşma süresini seramik partikülünün uzattığı görülmektedir. Yalnız bu süre sonunda alev etkisinden uzaklaştırılan örnekte yanma devam etmektedir.

1Y, 2Y ve 3Y’de artan artan oranlarda ilave edilen melamin fosfat 44KH DU sistemine göre alev alma süresini 20 saniyeye arttırmaktadır, ayrıca alev etkisinden uzaklaştırılan örneklerdeki alev kendiliğinden hemen sönmesini sağlamaktadır.

4Y, 5Y, 6Y’de artan artan oranlarda ilave edilen melamin borat 44KH DU sistemine göre alev alma süresinin değişiklik meydana getirmez iken, alev etkisinden uzaklaştırılan örneklerdeki alevin kendiliğinden sönmesini sağlamaktadır.

7Y, 8Y, 9Y’de artan oranlarda ilave edilen melamin siyanurat 44KH DU sistemine göre alev alma süresinin değişiklik meydana getirmez iken, alev etkisinden uzaklaştırıldıktan 3 saniye içerisinde örneklerdeki alevin kendiliğinden sönmesini sağlamaktadır.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde melamin fosfat katkılanarak hazırlanan örnekler melamin borat ve melamin siyanurat katkılanarak hazırlanan örneklere göre daha uzun sürede yanmaya başladığı ve alev etkisi kaldırıldığında kendiliğinden hemen alevin sönüdüğü görülmüştür. Ayrıca elde edilen sonuçlar sentezlenen örneklerin Corian® numunesine göre daha uzun sürede yanmaya başladığını göstermektedir.

4.3.6.3. Hidrofob-Kolay temizlenebilir test sonuçları

Hazırlanan örnekler ve kontrol grubu olarak hidrofob ajan içermeyen 44KH DU polimer örneği ve hidrofob ajan katkılanmış kompozit polimer örneklerinin su ile yapmış oldukları yüzey temas açıları ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.40'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.40. Hidrofob kompozit ve kontrol grubu örneklerin su ile yapmış oldukları temas açıları

Örnek	Temas Açısı (°)
Corian®	78,8
44KH DU	56,8
1HF	75,8
2HF	76,2
3HF	79,3
4HF	75,6
5HF	76,5
6HF	79,1
7HF	76,6
8HF	81,4
9HF	85,3

Çizelge 4.40 incelendiğinde katkılanan HF ajan oranı ile yüzey temas açıları artmaktadır. OFPMA ile hazırlanan 1 – 2 – 3HF sistemlerinin yüzey temas açıları aynı oranlarda BMA kullanılarak hazırlanan 4 – 5 – 6HF örnekleri ile neredeyse aynı değerleri göstermektedir. 7HF, 8HF ve 9HF örneklerinde kullanılan HMA'nın artan alkil zincir uzunluğu ile temas açılarında artmalar görülmektedir.

Ayrıca örneklere ait kimyasallardan etkilenme ve leke test sonuçları aşağıdaki Çizelge 4.41'de bulunmaktadır.

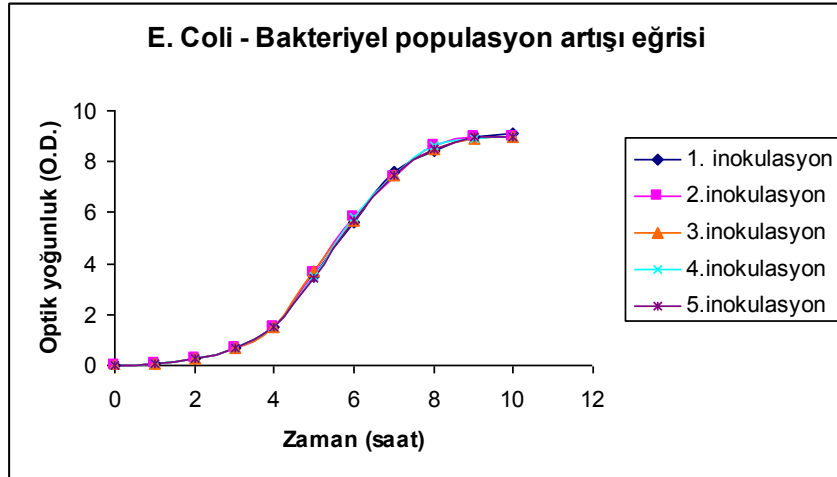
Çizelge 4.41. Kimyasallardan etkilenme ve leke test sonuçları

Örnekler	%10 HAc	%5 NaOH	%70 EtOH	%5 NaOCl	%1 Metilen Mavisi
Corian®	Etki yok	Matlaşma	Etki yok	Matlaşma	Etki yok
44KH DU	Etki yok	Matlaşma	Matlaşma	Matlaşma	Lekelenme
1HF	Etki yok	Matlaşma	Etki yok	Etki yok	Az Lekelenme
2HF	Etki yok	Matlaşma	Etki yok	Etki yok	Etki yok
3HF	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok
4HF	Etki yok	Matlaşma	Etki yok	Etki yok	Lekelenme
5HF	Etki yok	Az Matlaşma	Etki yok	Etki yok	Lekelenme
6HF	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Az Matlaşma	Etki yok
7HF	Etki yok	Az Matlaşma	Etki yok	Etki yok	Etki yok
8HF	Etki yok	Az Matlaşma	Etki yok	Etki yok	Az Lekelenme
9HF	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok	Etki yok

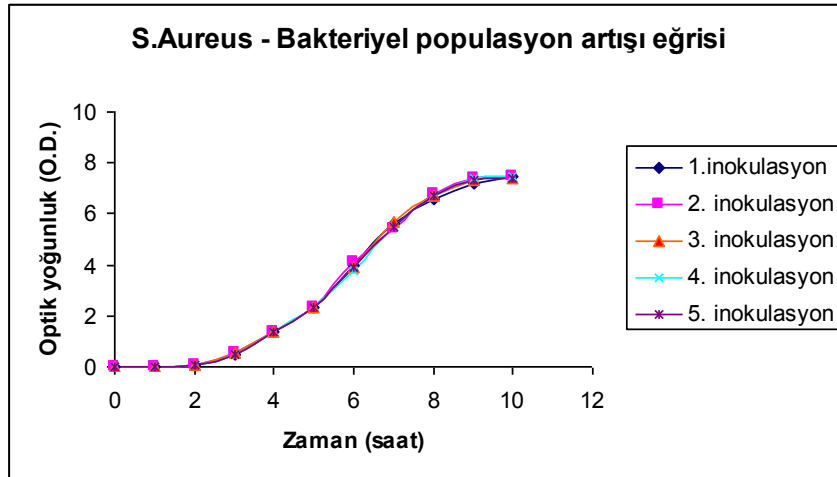
Çizelge 4.41'deki sonuçlar incelendiğinde örnek yüzeylerinin su ile yapmış oldukları temas açılarının artması ile yüzeylerden lekelerin temizlenmeleri doğru orantılı olarak değişmektedir. Corian® numunesi %5 NaOH ve %5 NaOCl'den etkilenirken 9HF sistemi test edilen kimyasalların hiçbirinden etkilenmemiştir.

4.3.6.4. Anti-Bakteriyel etkinlik analiz sonuçları

Örneklerin antibakteriyel aktivite testleri yapılmadan önce her iki bakterinin, Laktoz Broth (LB) ortamında bakteriyel popülasyon artışı eğrileri oluşturuldu. Tek koloni ekiminden alınan bir koloni, öze ile 5ml'lik besi ortamına ekildi ve 24 saat 37°C'de inkübe edildi. Bu kültürden, 100µl alınarak 50ml'lik sıvı besi yeri içeren 250ml'lik erlene aktarıldı. 37°C'de orbital çalkalayıcı inkübatörde 200rpm dönme hızında inkübe edilerek, optik yoğunlukları ölçülerek bakteriyel popülasyon artışı eğrileri oluşturuldu. Elde edilen eğriler, aşağıdaki şekillerde görülmektedir.



Şekil 4.65. E. coli bakterisinin 37°C'de ve 200rpm dairesel döndürme hızında inkübasyonu sonucu oluşturulan büyüme eğrisi



Şekil 4.66. S. aureus bakterisinin 37°C'de ve 200rpm dairesel döndürme hızında inkübasyonu sonucu oluşturulan büyüme eğrisi

İnkübasyon koşulu olarak her iki bakteri türü için optimum bölünüp çoğalabileceği sıcaklık olan 37°C seçilmiştir. Yukarıdaki grafiklerden de görüldüğü gibi, her bir eğri çıkarılırken tekrarlanabilirliği sağlamak amacıyla 5 farklı deney

yapılmıştır. Bu eğriler kullanılarak çalışılan koşullar altında bakterilerin populasyon artışının maksimum olduğu süre belirlenmiştir. Bu süreler *E. coli* için 5.30 saat, *S. aureus* için 6 saattir.

Sıvı besin ortamı içinde bu noktaya kadar inkübe edilen bakteri inokulumları 10^{-5} 'e seyreltilerek, 100 μ l alındı ve sterilize edilen kaplanmış ve kontrol grubu örnek yüzeylerine uygulandı. Yüzeyler 37°C'deki inkübatöre konularak 30 – 60 ve 90 dakika etki sürelerinde bekletildikten sonra, steril katı besi yerleri üzerine ters çevrilerek yerleştirildi. Kalan bakterilerin katı besi yerine geçmesi için 37°C'deki inkübatöre konularak 30 dakika bekletildi. Yüzeyler katı besi ortamlarından alınarak tekrar 37°C'deki inkübatöre koyuldu ve 12 saat sonra kaplama yapılmış ve yapılmamış yüzeylerdeki bakteri kolonileri sayılarak, koloni oluşturan ünite (CFU) sayıları belirlendi.

Sentezlenen anti-bakteriyel kompozit örneklerin *E. coli* ve *S. aureus* bakteri türlerine karşı etkinlik testleri incelenmiştir. Örneklerin bakteriler ile 30, 60 ve 90 dakika temas süreleri sonrasında gözlenen CFU sayıları Çizelge 4.42'de, bakteriyel popülasyondaki bağıl azalmalar Çizelge 4.43'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.42. AB test sonrası besin ortamında gözlenen CFU sayıları

Örnek	<i>E. coli</i>			<i>S. aureus</i>		
	Etki Süresi			Etki Süresi		
	30 dak	60 dak	90 dak	30 dak	60 dak	90 dak
Kontrol	328	350	380	376	368	423
Corian®	246	261	279	254	250	302
1AB	138	98	< 10	153	86	< 10
2AB	56	< 10	< 10	84	< 10	< 10
3AB	39	< 10	< 10	64	< 10	< 10
4AB	25	< 10	< 10	78	< 10	< 10
5AB	< 10	< 10	< 10	42	< 10	< 10
6AB	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10

Çizelge 4.43. AB test sonrası bakteri popülasyonundaki % azalma

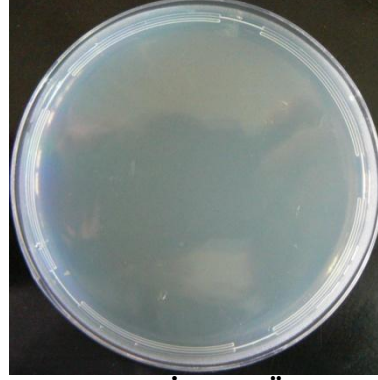
Örnek	<i>E. coli</i> / % Azalma			<i>S. aureus</i> / % Azalma		
	Etki Süresi			Etki Süresi		
	30 dak	60 dak	90 dak	30 dak	60 dak	90 dak
Corian®	25	25	27	32	32	28
1AB	58	72	99,9	59	77	99,9
2AB	56	99,9	99,9	78	99,9	99,9
3AB	83	99,9	99,9	83	99,9	99,9
4AB	92	99,9	99,9	79	99,9	99,9
5AB	99,9	99,9	99,9	89	99,9	99,9
6AB	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9

Şekil 4.65'deki fotoğraflarda %1 AB ajan içeren ve AB ajan içermeyen örneklerin 60 dakika etki süresi sonrası katı besin ortamında oluşan CFU lar görülmektedir. Fotoğraflardaki beyaz yuvarlak herbir nokta bir CFU'yu göstermektedir.

E. coli

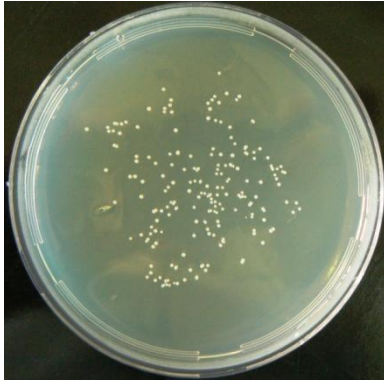


AB Ajan İçermeyen Örnek

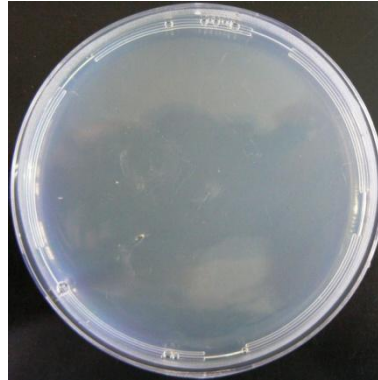


AB Ajan İçeren Örnek

S. aureus



AB Ajan İçermeyen Örnek



AB Ajan İçeren Örnek

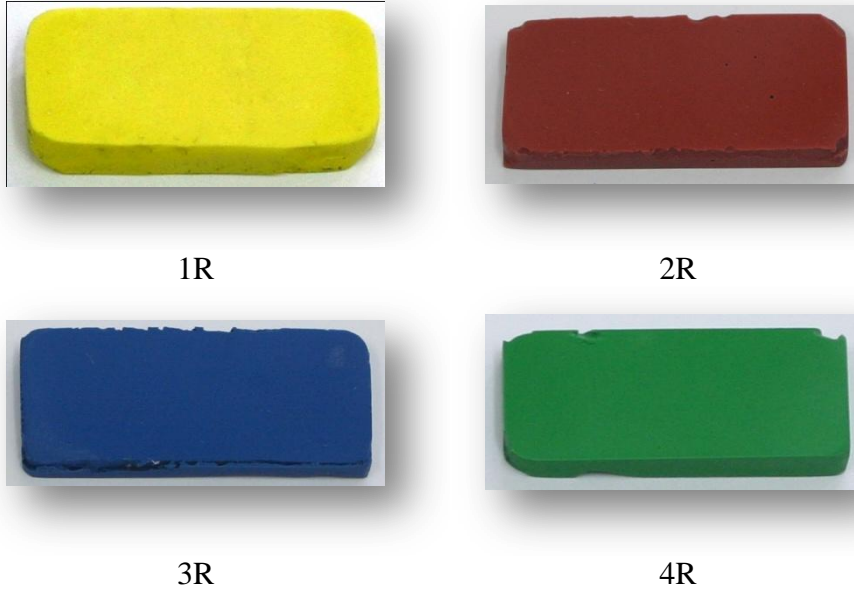
Şekil 4.67. Besin ortamında inkübe olan CFU

Elde edilen sonuçlar kontrol grubundaki bakteriyel popülasyonlar dikkate alınarak değerlendirildiğinde; %90 ve üzerindeki bakteriyel popülasyonundaki azalmanın gözlemlendiği *E. coli* için %3 ve daha fazla AB ajan içeren sistemler kuvvetli AB etkiye sahiptir. *S. aureus* için %4 ve daha fazla AB ajan içeren sistemler kuvvetli AB etkiye sahiptir. Yalnız 60 dakika etki süresinde %2 ve daha fazla AB ajan içeren sistemler kuvvetli AB etkiye sahip olup etki süreleri 90 dakikaya çıkarıldığında tüm sistemler kuvvetli AB etkiye sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Sonuç olarak %1 AB ajan içerecek şekilde sentezlenen kompozit örnekler % 99,9 bakteri popülasyonunda azalma sağlarken corian® numunesi en fazla % 28 azalama sağlamaktadır.

4.3.6.5. Renklendirilebilir / fosferesans / ısı ile renk değiştiren kompozitler





Renkli pigmentler katkılanarak hazırlanan örneklere ait görseller şekil 4.66'da bulunmaktadır.

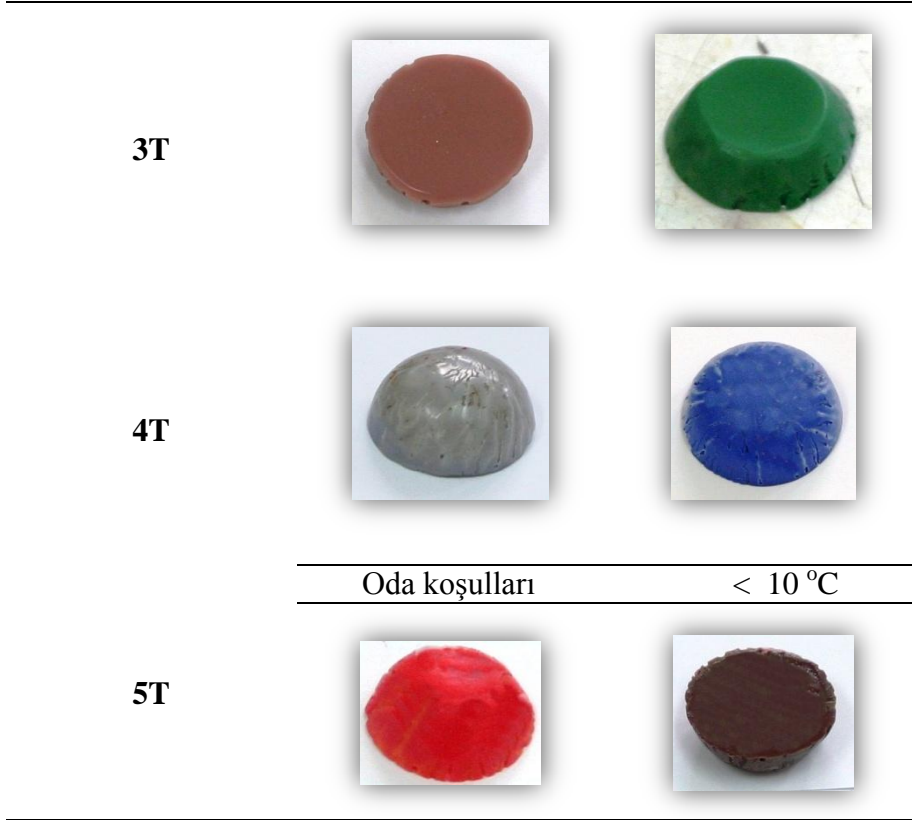


Şekil 4.68. Renkli kompozit polimerler

Sentezlenen polimerlerde uygun pigmentlerin kullanılması ile örneklerin renklendirilebileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Isı ile renk değiştiren pigmentler katkılanarak hazırlanan örneklere ait görseller şekil 4.67'de bulunmaktadır.

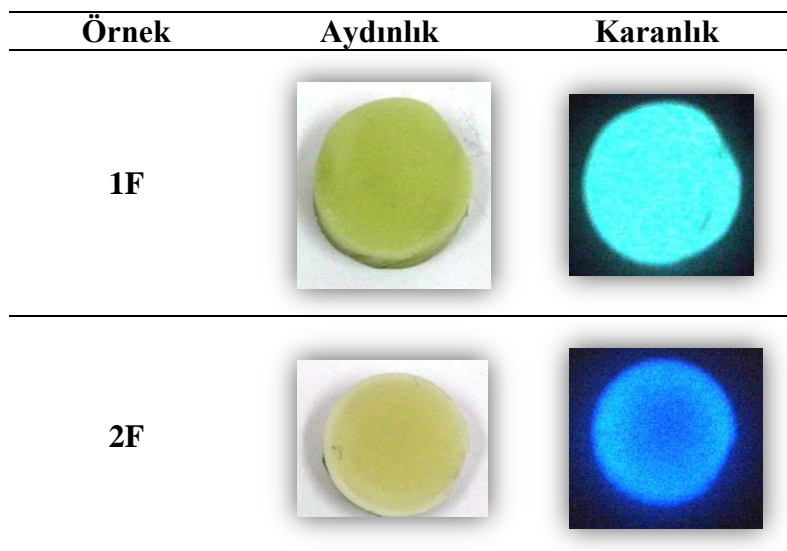
Örnek	Oda Koşulları	>40°C
1T		
2T		

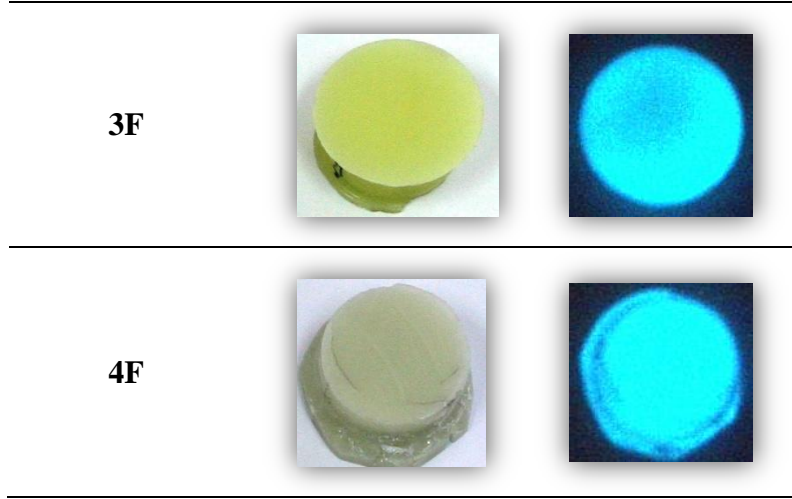


Şekil 4.69. Isı ile renk değiştiren kompozit polimerler

Sentezlenen polimerlerde uygun pigmentlerin kullanılması ile örneklerde ısı ile renk değiştirilebilir özellik sağlanmıştır.

Fosforesans pigmentler katkılanarak hazırlanan örneklere ait görseller şekil 4.68’de bulunmaktadır.





Şekil 4.70. Fosforesans komozit polimerler

Sentezlenen polimerlerde uygun pigmentlerin kullanılması ile örneklerde fosforesans özellik sağlanmıştır. Fotoğraflardan da görüldüğü gibi karanlık ortama bırakılan örneklerde fosforesans özellikler gözlenmektedir.

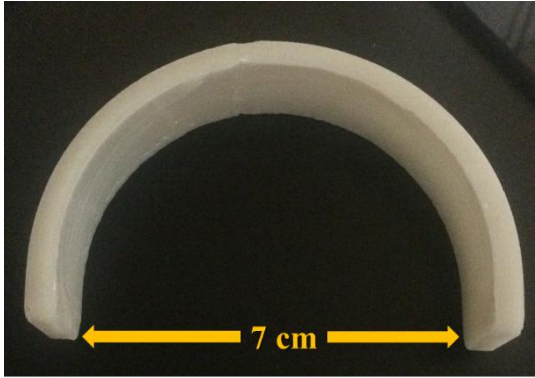
4.3.6.6. Kompozit polimer örneklerinin ısıyla şekillendirilmeleri

43KHDU, 44KHDU ve 45KHDU sistemleri ısı ile şekillendirilebilirlikleri karşılaştırılmıştır. Bu amaç için şekil 4.69'da görüldüğü gibi 14 cm uzunluğunda, 2 cm genişliğinde ve 0,7 cm kalınlığında kompozit örnekler hazırlanmıştır.

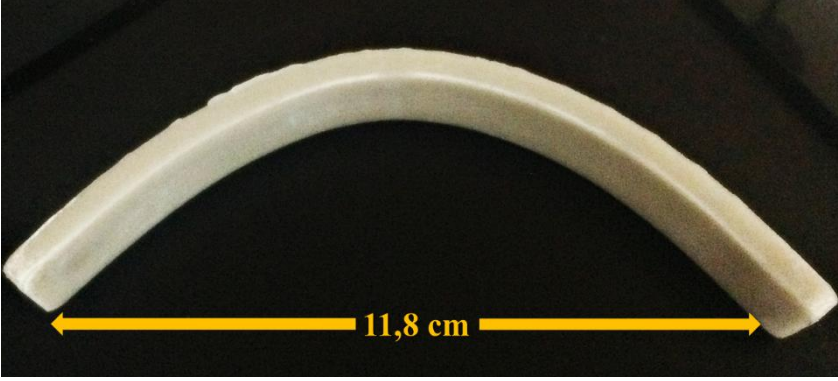


Şekil 4.71. Isı ile şekillendirmek için kullanılan kompozit örnekler

43KHDU, 44KHDU ve 45KHDU kompozit örneklerin Tg sıcaklıkları sırasıyla 149°C, 152 °C ve 154 °C'dir. Tg sıcaklık değerlerinin üzerinde esneklik kazanan kompozit örnekler yaklaşık 175°C'ye ısıtılmış ve termal dengeye gelmesi için 30 dakika bu koşullarda bekletilerek en fazla yuvarlanabilecek şekle getirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.70, Şekil 4.71 ve Şekil 4.72'de görülmektedir.



Şekil 4.72. Isı ile şekillendirilen 43KHDU kompozit örneği



Şekil 4.73. Isı ile şekillendirilen 44KH DU kompozit örneği



Şekil 4.74. Isı ile şekillendirilen 45KH DU kompozit örneği

Şekillerde de görüldüğü üzere 43KH DU, 44KH DU ve 45KH DU kompozit örneklerinin iki uçları arasındaki mesafeler 14cm'den sırasıyla 7cm, 11,8cm ve 12,5cm'ye kadar esnetilerek şekil verilebilmiştir. Beklenildiği üzere örneklerde seramik partikülü oranının artması esnekliği azaltmaktadır.

Sonuç olarak elde edilen kompozit malzemelerin boyutlarına bağlı olarak çok çeşitli şekillerin yapılabileceği öngörülmektedir.

5. SONUÇ

Doktora tez çalışmasında mekanik özellikleri ve termal dayanımı yüksek seramik partikülü katkılı ısıyla şekillendirilebilen ayrıca anti-bakteriyel, UV bozunmalarına karşı dirençli, alev geciktirici, kolay temizlenebilir özelliklerinin yanında renkli, fosforesans özellik gösteren ve ısı ile renk değiştirebilen özelliklerin sağlanabildiği kompozit malzemeler sentezlenmiştir.

Çalışmaların ilk aşamasında organik polimerlerin sentezi için çeşitli monometakrilatlar ve çapraz bağlayıcılar ile çok sayıda organik polimerler hazırlanmıştır. Sentezlenen örneklerdeki monometakrilat ve çapraz bağlayıcıların elde edilen malzeme özellikleri arasındaki ilişki belirlenmiştir. Böylece sentez esnasında hacim büzülmesi gibi etkilere bağlı polimer yapısında herhangi bozulmanın oluşmadığı, termal dayanımı yüksek polimer sistemleri belirlenmiştir.

Kompozit polimerlerin hazırlanmasında monofonksiyonel metakrilat bileşiği olarak; MMA ile elde edilen polimerlerde yoğun çatlamların gözlenmesi, HEMA ile elde edilen polimerlerde mikrosertlik değerinin düşük olması sebebiyle HEMA; difonksiyonel metakrilat bileşiği olarak TEGDMA, TeEGDMA ve DUDMA kullanılarak $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$ (37HT), $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ (42HTE) için 10/2 mol, $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (49H DU) için 10/4 mol oranlarındaki polimerler matriksler kullanılmıştır.

Sentezlenen polimer matriks yapısına yüzeyleri MPTS ile modifiye edilmiş farklı tane boyut dağılımına sahip ayrı ayrı SiO_2 ve SiC seramik partikülleri katkılanarak kompozit polimerler hazırlanmıştır.

Gerçekleştirilen seramik partikülü yüzey modifikasyonu sayesinde polimer yapıya yüksek oranda seramik partikülü katkılanabilmiştir. Yapılan incelemeler ile SiO_2 seramik partikülleri katkılanarak hazırlanan kompozit polimerlerin SiC katkılanarak hazırlanan örneklere göre daha sert ve daha homojen partikül dağılımına sahip olduğu tespit edilmiştir. Polimer yapıya katkılanan seramik partikülleri sayesinde kompozit malzemelerin termal dayanımları % 18'e kadar, mikro sertlik değerleri ise % 118'e kadar arttırılmıştır.

$n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TEGDMA}}$ ve $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{TeEGDMA}}$ polimer sistemlerine %75 oranında seramik partikülü katkılanarak hazırlanan kompozitlerde çatlamlar gözlenmiştir. Çapraz bağlayıcıdaki tekrar eden etilen glikol biriminin artması ve buna bağlı elde edilen polimerin molekül ağırlığının artması, ayrıca yüzey modifikasyonu yapılmış partiküllerin polimer matriksine bağlanabilmesi ile çatlak problemlerinin azaldığı görülmüştür. Kullanılan çapraz bağlayıcılar arasında en uzun molekül zincir yapısına ve en yüksek molekül ağırlığına sahip DUDMA ile hazırlanan kompozit polimerlerde ise bu çatlaklar gözlenmemektedir.

Kullanılan seramik partiküllerinin tane boyutuna ve polimer yapısına katkılama oranına bağlı elde edilen kompozit malzemelerdeki etkileri araştırılmıştır. $n_{\text{HEMA}}/n_{\text{DUDMA}}$ (49H DU) polimer matriksine katkılanan daha küçük tane boyut dağılımındaki SiO_2 seramik partikülü ile hazırlanan kompozit malzemelerin ticari ürün

olan corian®'na göre yapısında çatlama olmaksızın daha yüksek mikrosertlik değerlerine sahip aynı zamanda şekillendirilebilir özellikte olduğu sonucu elde edilmiştir.

Bunun yanında sentezlenen kompozit malzemeye anti-bakteriyel ajan ilave edilmesiyle % 99,9 oranında anti-bakteriyel etkiye sahip olabileceği, UV bozunmalarına karşı direnç, alev geciktirici, kolay temizlenebilir gibi temel özelliklerin sağlanmasıyla malzemenin kullanım alanı genişletilmiştir. Ayrıca elde edilen kompozitlerin renklendirilebileceği, fosforesans özellik gösterebileceği ve ısı ile renk değiştirebilen özelliklerin sağlanabileceği gösterilmiştir. Böylece sentezlenen kompozit malzemelerin ticari ürünlere göre üstünlüğü ortaya konulmuştur.

Sonuç olarak tez kapsamında geliştirilen kompozitler uygun partikül boyutuna sahip yüksek seramik partikülü içeriği ile hem sert, hemde termoplastik özellik göstermektedir. Bu özelliklerin yanında; AB etkisi ile hijyenik ortamların sağlanmasında; UV dirençli özellik sayesinde dış ortam koşullarında kullanımı; yanmaz özelliği sayesinde kullanım kolaylığı, görsel açıdan çeşitli renk ve özellikleri ile dekoratif amaçlı kullanımı sağlanmıştır.

6. KAYNAKLAR

- ABBOUD M, CASAUBIEILH L, MORVAN F, FONTANILLE M, DUGUET E. 2000. PMMA-Based Composite Materials with Reactive Ceramic Fillers: IV. Radiopacifying Particles Embedded in PMMA Beads for Acrylic Bone Cements, John Wiley & Sons, Inc. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)*, (53) 728–736.
- ABBOUD M. VOL S. DUGUET E. M. FONTANILLE. 2000. PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers Part III: Radiopacifying particle-reinforced bone cements. *Journal Of Materials Science: Materials In Medicine*, (11) 295 – 300.
- ABBOUD MAHER, TURNER MICHELLE, DUGUET ETIENNE AND FONTANILLE MICHEL. 1997. PMMA-based composite materials with reactive ceramic fillers Part 1.—Chemical modification and characterisation of ceramic particles. *J. Mater. Chem.*, 7(8), 1527–1532.
- ACHILIAS DIMITRIS S., KARABELA MARIA M., SIDERIDOU IRINI D. 2009. Thermal degradation and isoconversional kinetic analysis of light-cured dimethacrylate copolymers, MEDICTA Conference Ó Akade´miai Kiado´ , Budapest, Hungary.
- ACHILIAS DIMITRIS S., KARABELA MARIA M., SIDERIDOU IRINI D. 2010. Thermal degradation and isoconversional kinetic analysis of light-cured dimethacrylate copolymers. *J Therm Anal Calorim*, 99:917–923.
- ACHILIAS DIMITRIS S., KARABELA MARIA M., SIDERIDOU IRINI D. 2008. Thermal degradation of light-cured dimethacrylate resins Part I. Isoconversional kinetic analysis, *Thermochimica Acta*, (472)74–83
- AFSHARIMANI NASIMA S., ZAD AZAM IRAJI, TAFRESHI MAJID JAFAR AND SALARTAYEFEH SAEED. 2010. Synthesis and Characterization of Alumina Flakes/Polymer Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 115, 3716–3720.
- AHZI, PUISSANT S. 2007. Thermoforming process of amorphous polymeric sheets: modeling and finite element simulations. *J App Poly Sci*, 106:1718–1724 6.
- AJAYAN P. M. SCHADLER L. S. BRAUN, P.V. 2003. Nanocomposite Science and Technology, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim*, 77-95.
- ALAIN PEFFERKORN. 2012. Shrinkage Characteristics of Experimental Polymer Containing Composites under Controlled Light Curing Modes, doi:10.3390/polym4010256, *Polymers*, (4) 256-274.

- ALBRECHT KLAUS, STICKLER MANFRED, RHEIN THOMAS. 2013. Polymethacrylates, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 10.1002/14356007.a21_473.pub2.
- ALDOUSIRI B., SHALWAN A., AND CHIN C. W. 2013. A Review on Tribological Behaviour of Polymeric Composites and Future Reinforcements. *Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering*, Volume 2013, Article ID 645923, 8 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/645923>.
- ALTINIŞIK M. 2004. Spektroskopik Analiz Yöntemleri, ADUTF, Biyomkimya A. D.
- ANDRZEJEWSKA EWA, KUSCH PETER & ANDRZEJEWSKI MACIEJ. 1992. Thermal decomposition of crosslinked polymers of some dimethacrylate esters. *Polymer Degradation and Stability*, (40)27-30
- ARICASOY, O. 2006. “Kompozit Sektör Raporu”, İstanbul Ticaret Odası, 4-22.
- ARIKAN S. 2005. Posterior Kompozitler, Cumhuriyet Üniversitesi Dişhekimliği Fakültesi, Cilt: 1, Sayı: 1, 63-70.
- ARKSORNNUKIT MANSUANG, TAKAHASHI HIDEKAZU AND NISHIYAMA NORIHIRO. 2004. Effects of Silane Coupling Agent Amount on Mechanical Properties and Hydrolytic Durability of Composite Resin After Hot Water Storage. *Dental Materials Journal*, 23 (1): 31-36, 2004.
- ASH BENJAMIN J., ROGERS DIANA F., WIEGAND CHRISTOPHER J., SCHADLER LINDA S., SIEGEL RICHARD W., BENICEWICZ BRIAN C. AND APPLE TOM. 2004. Mechanical Properties of Al₂O₃ - Polymethylmethacrylate Nanocomposites. *Polymer Composites*. 26, 6, 1014-1025.
- ASHTER SA. (2014) The Thermoforming Process. In: Ebnesajjad S (ed) Thermoforming of Single and Multilayer Laminates - Plastic Films Technologies, Testing and Applications. William Andrew imprint of Elsevier, Oxford, pp 13–38.
- ASHTON JH, MERTZ JAM, HARPER JL, SLEPIAN MJ, MILLS JL, MCGRATH DV, VANDE GEEST JP. 2011. Polymeric endoaortic paving: mechanical, thermforming, and degradation properties of polycaprolactone/ polyurethane blends for cardiovascular applications. *Acta Biomater*. 7:287–294.
- BARBERO EVER J.. 2011. Introduction to Composite Materials Design, CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, An informa business. 509 s.
- BEM D.Y. LUYT A. S. AND DEJENE F. B. 2009. Structural, Luminescent and Thermal Properties of Blue SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ Phosphor Filled Low-density Polyethylene Composites, *Physica B*, (404), 4504–4508.

- BILLON N. 2008. Constitutive model for HIPS in the thermoforming range. *Int J Mater Form*, 1:679–682
- BOYNUDELİK ÖMÜR. 2008. MgB₂ Süperiletkeninin Mekaniksel Özellikleri Üzerine Tavlama Süresinin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, 89 Sayfa.
- BRESLER S.E. , KOTON M.M. , OS'MİNSKAİA A.T. , POPOV A.G. , SAVİTSKAİA M.N. 2003. Increasing the thermal stability of polymers by cyclization in macromolecular chains during their partial decomposition, 143-181.
- BREUER O. and SUNDARARAJ UTTANDARAMAN. 2004. Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites, *Polymer Composites*, (25): 630-645.
- CARDENAS J. N. AND O'DRISCOLL K. F. 2003. High-conversion polymerization. I. Theory and application to methyl methacrylate. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, DOI: 10.1002/pol.1976.170140409.
- CARLSON JAMES G., CLARK JOHN C., DIZIO JAMES P., KINNING DAVID J., KUMAR RAMESH C., JARIWALA CHETAN P. 2006. Water-Based Release Coating Containing Fluorochemical, United States Patent, US 20060141194A1.
- CARRANDI, L.V. [Polymernanocomposites, nanobio.ehu.es/files/polymernanocomposite](http://Polymernanocomposites.nanobio.ehu.es/files/polymernanocomposite).
- CHAIJAREENONT PISAISIT, TAKAHASHI HIDEKAZU, NISHIYAMA NORIHIRO AND ARKSORNNUKIT MANSUANG. 2012. Effect of different amounts of 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane on the flexural properties and wear resistance of alumina reinforced PMMA. *Dental Materials Journal*, 31(4): 623–628.
- CHARLES E. CARRAHER, JR. 2003 *Polymer Chemistry*. 2003. Marcel Dekker, Inc, New York, 902 s.
- CHEN JIUN-JENG, STRUK KIMBERLY N., AND BRENNAN ANTHONY B. 2011. Surface Modification of Silicate Glass Using 3-(Mercaptopropyl)trimethoxysilane for Thiol–Ene Polymerization, *Langmuir*, DOI: 10.1021/la202225g, 2011, 27 (22), pp 13754–13761.
- CHENA FENG, LOUA DI, YANGA JINTAO AND ZHONG MINGQIANG. 2011. Mechanical and thermal properties of attapulgite clay reinforced polymethylmethacrylate nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.* 22 1912–1918.
- CHOO HL, MARTIN PJ, HARKIN-JONES EMA. 2008. Measurement of heat transfer for thermoforming simulations. *Int J Mater Form*, 1: 1027–1030.
- CINAUSERO NICOLAS, AZEMA NATHALIE, COCHEZ MARIANNE, FERRIOL MICHEL, ESSAHLI MOHAMED, GANACHAUD FRANCOIS AND LOPEZ-CUESTA JOSE'-MARIE. 2008. Influence of the surface modification of

alumina nanoparticles on the thermal stability and fire reaction of PMMA composites. *Polym. Adv. Technol*, 19: 701–709.

- CLABAU F, ROCQUEFELTE X, JOBIĆ S, DENIARD P. WHANGBO M.-H. GARCIA A. AND MERCIER T. LE. 2005. Mechanism of Phosphorescence Appropriate for the Long-lasting Phosphors Eu^{2+} -Doped SrAl_2O_4 with Codopants Dy^{3+} and B^{3+} , *Chem. Mater*, (17) 3904-3912.
- COATES GEOFFREY W., HUSTAD PHILLIP D., AND REINARTZ STEFAN. 2002. Catalysts for the Living Insertion Polymerization of Alkenes: Access to New Polyolefin Architectures Using Ziegler–Natta Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, Volume 41, Issue 13, pages 2236–2257
- COUSIN P. AND SMITH P.. 1994. Dynamic mechanical properties of sulfonated polystyrene/alumina composites, *J. Polym. Sci.*, 32, 459.
- CRAIG ROBERT G. 2005. Direct Esthetic Restorative Materials, *Restorative Dental Materials*, (13), 244 – 267.
- ÇALIŞKAN K., GÖKAY N. 1990. Kompozit Dolgu Maddelerinin Genel Özellikleri ve Sınıflandırılması, *Ege Üni. Diş. Hek. Derg.*, (11) 119-127.
- DAIMATSU K. et al. 2007. Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, (92) 1433-1438.
- DAVIDSON C. L. AND FEILZER A. J. 1996. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives, Department of Dental Materials Science, Academic Centre for Dentistry, Amsterdam.
- DAYANGAÇ B. 2000. Kompozit Rezin Restorasyonlar, Güneş Kitapevi Ltd. Şti. Ankara, 74 – 84 s.
- DEMİR MUSTAFA M., KOYNOV KALOJIAN, AKBAY ÜMİT, BUBECK CHRISTOPH, PARK INSUN, LIEBERWIRTH INGO, AND WEGNER GERHARD. 2007. Optical Properties of Composites of PMMA and Surface-Modified Zincite Nanoparticles. *Macromolecules* (40) 1089-1100.
- DIN 4102. 2011. Fire behaviour of building materials and elements Part 1: Classification of building materials Requirements and testing.
- DUGGINS RAY B., PA CHADDS FORD. 1974. Use of Alumina Trihydrate in a Polymethyl Methacrylate Article. patent, US 3,847,865.
- ELLIOTT J.E. BOWMAN C.N. 1999. Kinetics of primary cyclization reactions in cross-linked polymers: an analytical and numerical approach to heterogeneity in network formation, *Macromolecules*, (32)8621– 8628.

- ELLIOTT J.E., LOVELL L.G., BOWMAN C.N.. 2001. Primary cyclization in the polymerization of Bis-GMA andTEGDMA: a modelling approach to understanding the cure of dental resins, *Dent. Mater.* (17) 221–229.
- ENŞİCİ A. 2008. Polimer esaslı nanokompozit malzemeler ve ürün tasarımında kullanımları, <http://www.argeportal.com/haberler/38-makale-ve-raporlar/36-polimeresaslmpozit-malzemeler-ve-asarda-kullanr.html>.
- F. LAOUTID, L. BONNAUD, M. ALEXANDRE, J.-M. LOPEZ-CUESTA, PH. DUBOİS. 2009. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, *Materials Science and Engineering Reports*, Volume 63, Issue 3, Pages 100–125.
- FANA JIANG, RAGHAVANA SRINIVASA R., YUA XI-YUN, KHANA SAAD A., FEDKIWA PETER S., HOU JUN, BAKER GREGORY L. 1998. Composite polymer electrolytes using surface-modified fumed silicas: conductivity and rheology, *Solid State Ionics* (111) 117–123.
- FELTON LINDA A., MCGINITY JAMES W. 2008. Aqueous Polymeric Coatings for Pharmaceutical Dosage Forms, *CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group*, chapter: 9
- FLEISCHHAKER FRIEDERIKE, HAEHNEL ALEXANDER P., MISSKE ANDREA M., BLANCHOT MATHIEU, HAREMZA SYLKE, BARNER-KOWOLLİK CHRISTOPHER. 2014. Glass-Transition-, Melting-, and Decomposition Temperatures of Tailored Polyacrylates and Polymethacrylates: General Trends and Structure–Property Relationships, *Macromol. Chem. Phys.* (215) 1192–1200.
- FRANCIS M. GAVIN, ANNE M. KRUGLEWICZ. 1983. Use of iron oxide pigments in a polymethyl methacrylate article. US4413089
- FRIEDMAN MICHAEL, ZHOU XIXIAN. 2002. Impact Resistant Protective Multilayer Film. US6,444,311.
- GARCIA, N., CORRALES, T, GUZMAN, J, TIEMBLO, P. 2007. Understanding the role of nanosilica particle surfaces in the thermal degradation of nanosilica-poly(methyl methacrylate) solution-blended nanocomposites: From low to high silica concentration. *Polym. Degrad. and Stab*, (92), 635.
- GENÇOĞLU, S. 2006. “Zırhlı Araçlarda Beka Kabiliyeti ve Zırh Yapım Malzemelerindeki Gelişmeler”, Uzmanlık Tezi, T.C. Milli Savunma Bakanlığı Savunma Sanayii Müstesarlığı, Ankara, 1-5, 48-56.
- GIBSON RONALD F.. 2012. Principles of Composite Material Mechanics, CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, LLC, 627 s.

- GROSS HEINZ, FISCHER JENS-DIETER, SIOL WERNER, SÜFKE THOMAS, RHEIN THOMAS. 1991. Impact -Resistant Methacrylate Protective Layer For Polycarbonate, Containing Uv Absorber. US5,063,112.
- GOSLINE J.M., DEMONT, M.E., DENNY, M.W., "The Structure and Properties of Spider Silk", *Endeavour*, 10:42-43 (1986).
- GURURAJA M N, A N HARI RAO. 2012. A Review on Recent Applications and Future Prospectus of Hybrid Composites. *International Journal of Soft Computing and Engineering (IJSCE)* ISSN: 2231-2307, Volume-1, Issue-6.
- HAJEK A. 2010. Molding Composition and Shaped Plastics Articles Manufactured Therefrom. patent US0,151,235.
- HANEMANN, SZABÓ DOROTHÉE VINGA. 2010. Polymer-Nanoparticle Composites: From Synthesis to Modern Applications. *Materials* , 3, 3468-3517; doi:10.3390/ma3063468.
- HOSCH L. 1985. Method for Polymerizing Methyl Methacrylate. U.S. PATENT DOCUMENTS, US 4,550,136.
- HU YUNG-HAW; KASOWSKI ROBERT V. 1995. Fire Resistant Poly(Methyl Methacrylate) Compostion. patent US005,444,115A.
- HUSSAIN F. HOJJATI M. OKAMOTO M. GORGA E. R. 2006. Polymer-matrix nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application, *An overview, J. Comp. Mater.*, (40), 1511.
- INKAYA, S. 2011. Dünyada ve Türkiy’de Kompozit Sektörü, Mühendis ve Makina, Cilt 52, Sayı 613.
- JACKSON, RONALD D, MORGAN M. 2000. The New Posterior Resins and a Simplified Placement Technique. *JADA*, 131 (3), 375-383.
- JULIAN V. "Tricks of Nature", *New Scientist*, 15(2043):38-39 (1996).
- JANINE M. B., Biomimicry, Innovation Inspired By Nature, *William Morrow and Company Inc.* , New York, 99-100 (1998).
- JEROLIMOV VJEKOSLAV, JAGGER ROBERT G., MILLWARD PAUL J. 1994. Effect of Cross-linking Chain Length on Glass Transition of a Dough-moulded Poly (methylmethacrylate) Resins, *Acta Stomatol. Croat.*, (28) 3-9

- JINGYU SHI. 2002. Steric Stabilization. The Ohio State University Group Inorganic Materials Science 2041 College Road, 281 Watts Hall Columbus OH 43210-1178 USA.
- JIS Z 2801. 2000. Japanese Industrial Standard. Antimicrobial products-Test for antimicrobial activity and efficacy.
- KANNURPATTI A.R., ANSETH J.W., BOWMAN C.N. 1998. A study of the evolution of mechanical properties and structural heterogeneity of polymer networks formed by photopolymerization of multifunctional (meth)acrylates, *Polymer*, (39) 2507–2513.
- KARAMANOU M, WARBY MK, WHITEMAN JR. 2006. Computational modelling of thermoforming processes in the case of finite viscoelastic materials. *Comp Meth App Mech Eng*, 195:5220–5238.
- KARL-HEINZ HAAS, , HERBERT WOLTER. 1999. Synthesis, properties and applications of inorganic–organic copolymers (ORMOCERs). *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Volume 4, Issue 6, Pages 571–580
- KAW AUTAR K. 2006. Mechanics of Composite Materials, CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, LLC, 459 s.
- KELLY J. ROBERT, DENRY ISABELLE. 2007. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental materials* (24) 289–298.
- KOMORI, Y., SUGAHARA, Y., KURODA, K. 1999. "A kaolinite-NMF-methanol intercalation compound as a versatile intermediate for further intercalation reaction of kaolinite", *J. Mater. Res.*, (13) 930.
- KOO J.H. STRETZ J. WEISPFENNING Z. LUO P. and WOOTAN W. 2004. Nanocomposite Rocket Ablative Materials: Subscale Ablation Test, *In: SAMPE Symposium, Long Beach, California*.
- KOO, J. H. 2006. Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications, *The McGraw-Hill Companies*, USA, 51-55.
- KOO, J. PİLATO ,L. 2005. Polymer nanostructured materials for high temperature applications, *SAMPE Journal*, (2): 41.
- KRISHNAMOORTI, R. VAIA, R. A. 2001. Polymer nanocomposites: synthesis, characterization and modelling. *Amer. Chem. Soc Washington, DC*, 7-9.
- KUTER B. 2006. Isı Uygulamasının Konvansiyonel Cam İyonomer Simanların Mekanik Özellikleri Üzerine Etkisi, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Diş. Hek. Fak., 29

- LAACHACHIA A., FERRIOLB M., COCHEZB M., LOPEZ CUESTAC J.-M., RUCH D. . 2009. A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al₂O₃) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability*, 94, 1373–1378.
- LAURENT, H.B., DURR, H., 2001. Organic Photochromism, *Iupac Technical Report*, 73, 639-665.
- LEWIS JENNIFER A. 2000. Colloidal Processing of Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [10] 2341–59.
- LIN LI-YU, KİM DAE-EUN. 2011. Tribological properties of polymer/silica composite coatings for microsystems applications. *Tribology International*, 44, 1926–1931.
- LIU FANG, HE JING-WEI, LIN ZHENG-MEI, LING JUN-QI AND JIA DE-MIN. 2006. Synthesis and Characterization of Dimethacrylate Monomer with High Molecular Weight for Root Canal Filling Materials, *Molecules*,(11) 953-958.
- LIU, Y-L., HSU, C-H., HSU, K-H. 2005. Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles, *Polymer*, (46), 1851.
- LOVELL L.G., BERCHTOLD K.A., ELLIOTT J.E., LU H., BOWMAN C.N. 2001. Understanding the kinetics and network formation of dimethacrylate dental resins, *Polym. Adv. Technol*, (12) 335–345.
- LOW I M. 2014. *Advances in Ceramic Matrix Composites*, Publishing by Woodhead Publishing Limited, 691 s.
- MAHAJAN G.V., AHER V. S. Composite Material: A Review over Current Development and Automotive Application. 2012. *International Journal of Scientific and Research Publications*, Volume 2, Issue 11, November 2012 1 ISSN 2250-3153
- MALET L., SINCLAIR C. W., JACQUES P. AND GODET S. 2011. Grain Scale Analysis of Variant Selection during the Gamma-Epsilon-Alpha'Phase Transformation in Austenitic Steels. *Solid State Phenomena*, Vols 172-174, pp. 84-89.
- MAMUN AL, OKUI NORIMASA. 2014. Miscibility ant Thermal Studies of Isotactic Polystyrene and Poly(Cyclohexyl Methacrylate) Blends. *International Journal of Novel Research in Physics Chemistry & Mathematics*, vol: 1, Issue:1.
- MATSUMOTO AKIR, IROYUKIAOTA HIROAKIOE TOMONORIOHASHI, JUN-ICHIKEDA. 2000. Amphiphilic Polymethacrylates as Crosslinked Polymer Precursors Obtained by Free-Radical Monomethacrylate / Dimethacrylate Copolymerizations, *Jounal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, (38) 4396 – 4402.

- MOORE GEORGE G. I., KUMAR RAMESH C., QIU ZAI-MING, CLARK JOHN C., JARIWALA CHETAN B, KLUN THOMAS P. 2007. Water- And Oil-Repellent Fluorourethanes And Fluoroureas, United States Patent, US007268197B2.
- MULLER MICHAEL, BENZ VOLKER, NUMRICH UWE, PÜHLER HORST, WOPKER WILHELM. 1997. Heat Resistant Composite Laminate. US5,700,566.
- NIELSEN BIRTHE V., NEVELL THOMAS G., BARBU EUGEN, SMITH JAMES R., REES GARETH D. AND TSIBOUKLIS JOHN. 2011. Poly(alkyl methacrylate) Tooth Coatings for Dental Care: Evaluation of the Demineralisation-Protection Benefit Using a Time-Resolved In Vitro Method, *Polymers*, 3, 314-329; doi:10.3390/polym3010314.
- O'CONNOR CPJ, MARTIN PJ, MENARY G. 2012. Viscoelastic material models of polypropylene for thermoforming applications. *Int J Mater Form*, 3:599–602.
- OTSUKA TAKESHI AND CHUJO YOSHIKI. 2010. Poly(methyl methacrylate) (PMMA)-based hybrid materials with reactive zirconium oxide nanocrystals, *Polymer Journal*, 42, 58–65.
- ÖNAL B. 2004. Diş Hastalıkları ve tedavisi, İzmir.
- PAUL D. R. ROBESON L. M. 2008. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49 (15), 3187.
- PIASCIK J.R., SWIFT E.J., THOMPSON C J.Y., GREGO S., STONER B.R.. 2009. Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics. *Dental materials*, (25) 1116–1121.
- PIOTR GAŁKA, JOLANTA KOWALONEK, HALINA KACZMAREK. 2014. Thermogravimetric analysis of thermal stability of poly(methyl methacrylate) films modified with photoinitiators. DOI 10.1007/s10973-013-3446-z, *J Therm Anal Calorim*, (115) 1387–1394
- PODKOS'CIELNA B. BARTNICKI A, GAWDZIK 2012. New crosslinked hydrogels derivatives of 2-hydroxyethyl methacrylate: Synthesis, modifications and properties, *B. Express Polymer Letters*, Vol.6, No.9, 759–771.
- PODKOS'CIELNA BEATA. 2011. The highly crosslinked dimethacrylic/divinylbenzene copolymers Characterization and thermal studies. DOI 10.1007/s10973-010-1184-z, *J Therm Anal Calorim*, (104) 725–730.
- PODKOS'CIELNA BEATA. WORZAKOWSKA MARTA. 2010. Synthesis, characterization, and thermal properties of diacrylic/divinylbenzene copolymers. DOI 10.1007/s10973-009-0574-6, *J Therm Anal Calorim*. (101) 235–241.

- POWERS J, SAKAGUCHI LR. 2006. Craig's Restorative Dental Materials, 12th ed. St. Louis, CV Mos by Co, 57-70.
- QIU Z.M. 2008. Fluoroacrylate-Multifunctional Acrylate Copolymer Compositions. patent. 3M Innovative Properties Company, US007,345,123B2.
- QIU ZAI-MING, CLARK JOHN C, KUMAR RAMESH C. 2007. FLUOROACRYLATE-MERCAPTOFUNCTIONAL COPOLYMERS, 3M Innovative Properties Company, United States Patent, US007291688B2.
- REN GUOGANG, HU DAWEI, CHENG EILEEN W.C., VARGAS-REUS MIGUEL A., REIP PAUL, ALLAKER ROBERT P. 2009.Characterisation of copper oxide nanoparticles for antimicrobial applications. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 33, 587–590.
- ROACH DONALD E., WILLINGBORO, N.J, KEATING PAUL J. 1995. Methyl Methacrylate Compositions. US 5,466,756.
- ROBINSON K. L., KHAN M. A., PAZ BANEZ M. V., WAN X. S. G, AND ARMES S. P. 2001. Controlled Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate by ATRP at Ambient Temperature *Macromolecules*, (34) 3155-3158.
- ROSTAMI S. 2000. Methacrylate Moulding Composition for Obtaining Decorative Coloured Sheet Material WO 0029480.
- RUPARELIA, J. P., CHATTERIEE, A. K., DUTTAGUPTA, S. P. & MUKHERJI, S. 2008. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles. *Acta Biomaterialia* 4, 707–716.
- SAÇAK MEHMET. 1998. POLİMER KİMYASINA GİRİŞ, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Ankara, 164 s.
- SALA G, Dİ LANDRO L, CASSAGO D. 2002. A numerical and experimental approach to optimize sheet stamping technologies: polymers thermoforming. *Mater Dsg*, 23:21–39.
- SANCHEZ CLÉMENT, JULIÁN BEATRÍZ, BELLEVILLE PHILIPPE AND POPALL MICHAEL. 2005. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, (15), 3559-3592.
- STEPHENSON MJ, RYAN ME. 1997. Experimental study of the thermoforming of a blend of styrene-butadiene copolymer with polystyrene. *Polym Eng Sci*, 37:450–459.
- STOHS, S. J. & BAGCHİ, D. 1995.Oxidative Mechanisms In The Toxicity Of Metal-Ions. *Free Radical Biology and Medicine* 18, 321–336.

- STRASSEL ALBERT, DUPERRAY GILBERT, ROCHER PHILIPPE.1993. COMPOSITION FOR IMPROVING ADHESION OF VINYLIDENE POLYFLUORIDE AND NON- COMPATIBLE POLYMERIC RESINS, United States Patent, US005242976A.
- SUN J, AKDOGAN EK, KLEİN LC, SAFARİ A. 2007. Characterization and optical properties of sol–gel processed PMMA/SiO₂ hybrid monoliths. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 2807–2812.
- ŞAHİN Y., “Kompozit Malzemelere Giriş”, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 1-16, 37- 41, 65-68, 79-88 (2000).
- THEIL ALEXANDER, ZIETEK MICHAEL, GAUL HEINRICH, KRESS HANS-JUERGEN, HASSKERL THOMAS, BLASS RUDOLF, HOESS WERNER. 2008. Articles made of pmma molding compound, US7,456,239.
- THOSTENSON, E. T. Lİ, C. CHOU, T. 2005. Nanocomposites in Context, *Comp. Sci. And Techn.*, 65, 491.
- TS EN ISO 10545-14. 2000. Seramik karolar- Bölüm 14: Lekelenmeye dayanıklılık tayini (Ceramic tiles- Part 14: Determination of resistance to stains).
- TÜRKÜN Ş. 2009. Ege Üniversitesi Diş Hekimliği Fakültesi 2. Sınıf Maddeler Bilgisi, İzmir, 16 -30 s.
- UHLMANN DONALD R., AGRAWAL ANOOP, AKARSU MURAT, CRONİN JOHN P. 2012. Compositions and methods for antimicrobial metal nanoparticles. WO2012162557.
- VAIA, R. 2002. Polymer Nnanocomposites open a new dimension for plastics and composites. *The AMPTIAC Newsletter*, 6 (1), 17.
- VOUVOUDI EVANGELIA C., ACHILIAS DIMITRIS S., SIDERIDOU IRINI D. 2015. Dental light-cured nanocomposites based on a dimethacrylate matrix: Thermal degradation and isoconversional kinetic analysis in N₂ atmosphere. *Thermochimica Acta*, 599 (2015) 63–72.
- WALTER KRENKEL. 2008. Ceramic Matrix Composites: Fiber Reinforced Ceramics and their Applications, DOI: 10.1002/9783527622412, 440 s.
- WANG JUI-HSU, CHENG CHIH-CHIA, ALTUKHOV OLEKSII, CHANG FENG-CHIH AND KUO SHIAO-WEI. 2013. Supramolecular Functionalities Influence the Thermal Properties, Interactions and Conductivity Behavior of Poly(ethylene glycol)/LiAsF₆ Blends. *Polymers*,5, 937-953; doi:10.3390/polym5030937.
- WORZAKOWSKA M. 2008. Thermal analysis of polyesters containing oxirane groups. *J Therm Anal Calorim.*(93) 799–803.

- WORZAKOWSKA M. 2009. The influence of chemical modification of unsaturated polyesters on viscoelastic properties and thermal behavior of styrene copolymers. *J Therm Anal Calorim.* (96) 235–41.
- YAMAGUCHI M, SUZUKI K-I. 2002. Enhanced strain hardening in elongational viscosity for HDPE/crosslinked HDPE blend. II Processability of thermoforming. *J App Polym Sci*, 86:79–83.
- ZHAO LIPING, LI YONGJIN, CAO XIAOJUN, YOU JICHUN AND DONG WENYONG. 2012. Multifunctional role of an ionic liquid in melt-blended poly(methyl methacrylate)/ multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Nanotechnology*, (23)255702 (8pp).
- ZULFIKAR MUHAMMAD ALI, MOHAMMAD A. WAHAB, KADHUMA ABDUL AMIR, HILAL NIDAL. 2007. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/SiO₂ hybrid membrane. *Materials Science and Engineering A*, 452–453, 422–426.

ÖZGEÇMİŞ



Ömer KESMEZ 1985 yılında Denizli’de doğdu. İlk ve orta ve lise öğrenimini Denizli’de tamamladı. 2004 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden 2008 yılında mezun oldu. Eylül-2008 tarihinde başladığı yüksek lisans öğrenimini Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ danışmanlığında 2010 yılında tamamladı. Eylül-2010 tarihinde Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ danışmanlığında doktora öğrenimine başladı. Ömer KESMEZ’in SCI tarafından taranan, uluslar arası hakemli degilerde yayınlanmış/kabul edilmiş 15 adet makalesi, bu makalelerine aldığı SCI kapsamında 170 adet atfı bulunmaktadır. Uluslar arası beş adet, ulusal yedi adet patenti bulunmaktadır. Ayrıca T.C. Bilim Sanayi Bakanlığı tarafından 2015 yılında verilen Teknogirişim sermayesi desteğini almaya hak kazanmıştır.