



## Production of PMMA/microsphere/ montmorillonite nanocomposite, PMMA / microsphere / halloysite nanocomposite by atom transfer radical polymerization technique and comparison of mechanical properties

Tayfun Bel<sup>1</sup> , Cüneyt Arslan<sup>1\*</sup> , Nilgün Baydoğan<sup>2</sup> 

<sup>1</sup>Istanbul Technical University, Chemical and Metallurgical Engineering Faculty, Materials Engineering Department, Maslak, Istanbul, 34469, Turkey

<sup>2</sup>Istanbul Technical University, Energy Institute, Ayazaga Campus, Maslak, Sariyer, Istanbul, 34469, Turkey

### Highlights:

- Mechanical properties of self-healing PMMA loaded with GMA microspheres
- Mechanical properties of self-healing PMMA nanocomposites
- The effect of clay nanotubes and nanoplates on the mechanical properties of materials

### Keywords:

- Self-Healing
- PMMA,
- Halloysite clay
- Nanotubes
- Montmorillonit clay

### Article Info:

Research Article  
Received: 27.09.2017  
Accepted: 08.12.2017

### DOI:

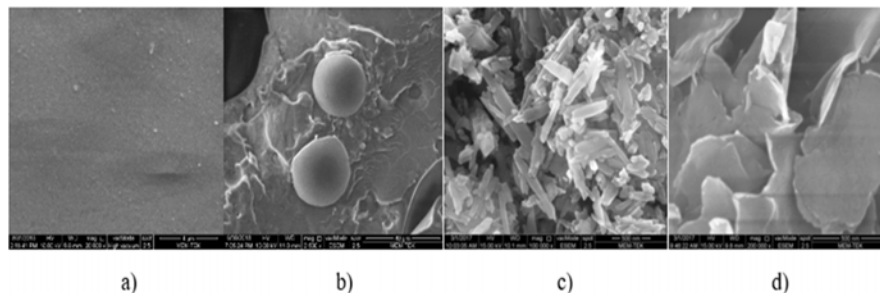
10.17341/gazimmfd.416525

### Correspondence:

Author: Cüneyt Arslan  
e-mail: arslanc@itu.edu.tr  
phone: +90212 285 3492

### Graphical/Tabular Abstract

To give the PMMA polymer self-repairing properties microspheres (MK) were added into the polymer solution at three different concentrations (1, 3, 5% Wt.). Formaldehyd resin-walled MKs are manufactured with Glycidyl Methacrylate (GMA), which is used as self-healing agent. For ease of production, 1% wt. were added to PMMA solution for produce PMMA / MK / nanoclay nanocomposites. In order to improve the mechanical properties of the PMMA / MK composite, two different clay nanoparticles, nanotubes and nanoplates, were reinforced into the PMMA / MK structure.



**Figure:** Samples prepared by ATRP technique a) PMMA b) Micro-spheres c) Halloysite clay nanotube and Montmorillonite clay nanoplates.

**Purpose:** Production of live PMMA / MK / HNTs and PMMA / MK / MMT nanocomposites was achieved by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) method. In order to investigate the changes in mechanical properties the reinforcement was performed at three different concentrations.

**Theory and Methods:** PMMA/MK structure was reinforced by 1, 3, 5% Wt. Halloysite clay nanotubes (HNTs) and montmorillonite clay nanoplates (MMT). In the nanoclay-reinforced PMMA / MK nanocomposite, after the mechanical damage caused by external environmental factors, the polymer nanocomposite was tried to be restored to the original state by self-healing. Nanocomposite specimens were produced in accordance with the geometry required by the Shore D hardness test, the notched Izod impact test, the 3-point bending test and the compression test standards.

**Results:** Mechanical properties of PMMA / MK / HNTs and PMMA / MK / MMT nanocomposite samples were compared with changes in mechanical properties of PMMA polymer.

**Conclusion:** The change in flexural strength of nanocomposite specimens was determined after self-healing from mechanical damage.



## PMMA / mikroküre / montmorillonite nanokompozit ve PMMA / mikroküre/halloysite nanokompozitin atom transfer radikal polimerizasyon tekniği ile üretilmesi ve mekanik özelliklerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi

Tayfun Bel<sup>1</sup>, Cüneyt Arslan<sup>1\*</sup>, Nilgün Baydoğan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalürji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469, Maslak, İstanbul, Türkiye

<sup>2</sup>İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Nükleer Araştırmalar Anabilim Dalı, 34469, Maslak, İstanbul, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- GMA mikroküreler yüklü kendini onaran canlı PMMA polimerin mekanik özellikleri
- Kendini onaran PMMA nanokompozitlerin mekanik özellikleri
- Kil nanotüp ve nanolevha takviyesinin kendini onarma üzerine etkisi

#### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi  
Geliş: 27.09.2017  
Kabul: 08.12.2017

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.416525

#### Anahtar Kelimeler:

Gliseril Metakrilat mikroküre, halloysite kil nanotüp, kendi kendini onarma, mekanik testler, montmorillonit kil nanolevha, PMMA polimer

#### ÖZET

PMMA polimere kendini onarma özelliği kazandırmak amacıyla, polimer solüsyonu içine üç farklı konsantrasyonda (1, 3, 5% Wt.) Mikro Küreler (MK), eklenmiştir. Formaldehid reçine duvarlı MK'lerin içi, kendini onarma sıvısı olarak kullanılan, Gliseril Metakrilat (GMA) dolu olarak üretilmiştir. MK'lerin 1% wt. oranında PMMA solüsyonuna eklenerek PMMA/MK kompozitin üretilmesinin bu kompozitin mekanik özelliklerini geliştirdiği tespit edilmiştir. Bu amaçla, nanotüp ve nanolevha olmak üzere, iki farklı kil nanopartikül, PMMA/MK yapıya takviye edilmiştir. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) yöntemi ile canlı PMMA/MK/HNTs ve PMMA/MK/MMT nanokompozitlerin üretimi sağlanmıştır. Mekanik özelliklerde oluşan değişimleri incelemek amacıyla, PMMA/MK yapıya, 1, 3, 5% Wt. olmak üzere, üç farklı konsantrasyonda, Halloysite kil nanotüp (HNTs) ve Montmorillonit kil nanolevha (MMT) takviyesi yapılmıştır. Nanokil takviyeli PMMA/MK nanokompozitde, dışardan gelen çevresel faktörler nedeniyle oluşan mekanik hasar ardından, polimer nanokompozitin, kendini onarması sağlanmıştır. Shore D sertlik deneyi, çentiksiz Izod darbe deneyi, 3-nokta eğme deneyi ve basma deneyi standartlarının gerektirdiği geometriye uygun şekilde, nanokompozit örnekler üretilmiştir. PMMA/MK/HNTS ve PMMA/MK/MMT nanokompozit örneklerin, mekanik özelliklerinde oluşan değişimler, PMMA polimerin mekanik özelliklerinde oluşan değişimler ile karşılaştırılmıştır. Nanokompozitin, oluşan hasarı onararak, ilk haline dönmelerini sağlamak için, mikroküreler kullanılmıştır. Mekanik hasar ardından oluşan, kendini onarma işlemi sonrasında, nanokompozit örneklerin eğme dayanımındaki değişim mukayeseli olarak incelenmiştir.

## Production of PMMA/microsphere/ montmorillonite nanocomposite, PMMA / microsphere / halloysite nanocomposite by atom transfer radical polymerization technique and comparison of mechanical properties

### H I G H L I G H T S

- Mechanical properties of self-healing PMMA loaded with GMA microspheres
- Mechanical properties of self-healing PMMA nanocomposites
- The effect of clay nanotubes and nanoplates on the mechanical properties of materials

#### Article Info

Research Article  
Received: 27.09.2017  
Accepted: 08.12.2017

#### DOI:

10.17341/gazimmfd.416525

#### Keywords:

Self-Healing materials, mechanical properties of self-healing materials, PMMA, halloysite clay nanotubes, montmorillonit clay nanoplates

#### ABSTRACT

To give the PMMA polymer self-repairing properties microspheres (MK) were added into the polymer solution at three different concentrations (1, 3, 5% Wt.). Formaldehyd resin-walled MKs are manufactured with Glycidyl Methacrylate (GMA), which is used as self-healing agent. For ease of production, 1% wt. were added to PMMA solution for produce PMMA / MK / nanoclay nanocomposites. In order to improve the mechanical properties of the PMMA / MK composite, two different clay nanoparticles, nanotubes and nanoplates, were reinforced into the PMMA / MK structure. Production of live PMMA / MK / HNTs and PMMA / MK / MMT nanocomposites was achieved by Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) method. In order to investigate the changes in mechanical properties reinforcement were made at three different concentrations. PMMA / MK structure was reinforced by 1, 3, 5% Wt. Halloysite clay nanotubes (HNTs) and montmorillonite clay nanoplates (MMT). In the nanoclay-reinforced PMMA / MK nanocomposite, after the mechanical damage caused by external environmental factors, the polymer nanocomposite was tried to be restored to the original state by self-healing. Nanocomposite specimens were produced in accordance with the geometry required by the Shore D hardness test, the notched Izod impact test, the 3-point bending test and the compression test standards. Changes in mechanical properties of PMMA / MK / HNTS and PMMA / MK / MMT nanocomposite samples were compared with changes in mechanical properties of PMMA polymer. The change in flexural strength of nanocomposite specimens was investigated after self-healing from mechanical damage.

\*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: tayfunbel@outlook.com.tr, arslanc@itu.edu.tr, dogannil@itu.edu.tr / Tel: +90 212 285 3492

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

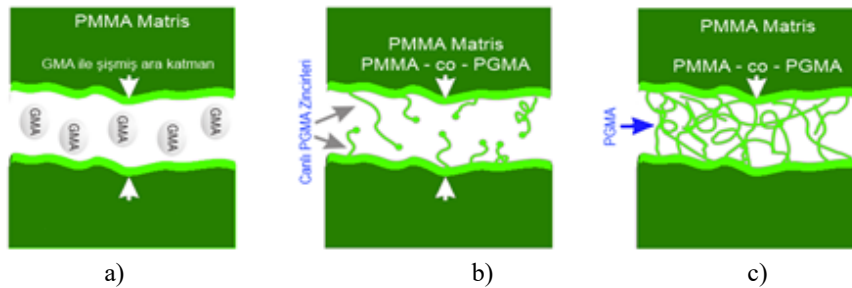
PMMA, camsı bir polimer olup, düşük nem absorpsiyonu ve yoğunluğa sahiptir. PMMA, mekanik özellikler bakımından yüksek dayanım boyutsal kararlılık, yüksek young modülü, iyi sertlik değerleri ve düşük kopma uzamasına sahiptir. PMMA, Seyreltilmiş asitler, Halka-silikat bileşenleri, Alifatik hidrokarbonlar gibi, zorlu şartlara dayanma gücü vardır. PMMA mükemmel optik özelliklere sahip olup, görünür bölgedeki ışık geçirgenliği oldukça yüksektir ve kızılaltı bölgedeki geçirgenliği ise  $\sim 92\%$ 'dir [1]. PMMA, mükemmel optik berraklık ile güvenlik camları, ışık armatörleri, tavan pencereleri, lensler, fiber optikler, takma dişlerde, dolgularda ve kontak lenslerde kullanım alanı bulmaktadır [2]. Tipik yüklenme koşullarında, PMMA, diğer birçok polimere benzer bir şekilde, orta seviyede mukavemet ve süneklik göstermektedir. Yüklenme hızının artışı ile birlikte, malzemenin direngenliğinde, çok ciddi bir artış görülmektedir. Yüklenme hızı arttıkça, geçiş dayanımı ve direngenlik aratarak, süneklik düşmektedir. Bu değişimler, polimeri yüksek spesifik dayanıma sahip, malzemeye dönüştürmektedir. Ani yüklenme koşulları altında, PMMA'nın spesifik dayanımı (dayanım/yoğunluk) yüksek dayanımlı çelik ve titanyum alaşımlarından dahi üstündür [3]. Temel canlı anyonik polimerizasyon ile başlayan polimer bilimindeki gelişmeler kontrollü canlı polimerizasyon yöntemi ile devam etmiş olup, bu durum malzeme biliminde yeni imkânlar ve yeni ufuklar getirmiştir. Bu gelişmelerle, moleküler boyutta keskin bir şekilde belirlenmiş nano yapılar ve moleküllerin hazırlanmasıyla çok iyi tanımlanmış polimerler geliştirilmiştir [2]. Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ile canlı polimer üretimi sağlanmıştır. ATRP yöntemi ile üretilmiş polimerlerin oda sıcaklığında herhangi bir dış etki gerekmeksizin çatlak yüzeylerindeki biriken kimyasal bağları, kendini onarma kapasitesi bulunmaktadır [4].

Konvansiyonel malzemelerde oluşan hasarlar dışardan bir müdahale ile (yamalama, yapıştırma, kaynaklama vb.) onarma gerçekleştirilmektedir. Kendini onaran malzemelerde ise, dışardan yapılan bu müdahalenin olabildiğince azaltılması ve en ideal olarak müdahalesiz bir şekilde onarabilme yeteneğinin sağlanması istenmektedir.

Otonom kendini onaran malzemeler, dışardan bir müdahaleye gerek duymadan kendilerini onarabildikleri için, dâhil oldukları sistemin ömrünü uzatmakta, sistemin güvenliğini artırmakta ve bakım masraflarını düşündürmektedir [5]. Canlı polimerizasyonda kendini onarma mekanizması, monomer yüklü mikrokapsüllerin canlı polimer matris içinde dağılımı ve oluşan bir çatlağın etkisiyle kırılan bu kürelerden matris ile uyumlu bu monomerin matris yapı içerisinde kapiler etki ile yayılarak kendini onarmayı tetiklemesidir [6]. Kendini onarma ajanı ile iyileşme, malzeme içerişi, uygun kendini onarma sıvısı ile dolu mikrokürelerin matris yapı içerisinde dağılımı ile mümkün olabilmektedir (Şekil 1a). Yapıda, çatlak oluşmasına mukabil bu rezervuar görevi gören mikroküreler yırtılarak içerisindeki kendini onarma ajanları, kapiler etki ile matris malzeme içerisinde yayılmaktadır (Şekil 3b). Daha sonra, kendini onarma ajanının çatlak yüzeyini kaplamasıyla katılma başlar, çatlak bölgesi dolar ve nihai olarak, katılır (Şekil 3c). Sonuç olarak; çatlak onarılmış olur [7-9]. Nanokompozit tanım olarak birden fazla bileşeni  $100 \text{ nm}$ 'nin altında olan veya yapısı nanoboyutta kendini tekrarlayan değişik fazlardaki malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Nanoorganik ve inorganik partiküllerin, polimerlere karıştırılması ile matris malzemesini mekanik ve fiziksel özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilmektedir. Polimer nanokompozitlerin ana geliştirilme sebepleri, malzemeye çoklu fonksiyonel özellikler katmaktır [10].

Halloysite kil nanotüp (HNTs), doğal olarak oluşan alüminosilikat bir nanotüptür. İki tabakalı haldeki halloysite tüpleri, kimyasal açıdan kaoline benzemektedir ve genel olarak çok duvarlı karbon nanotüplere (Dış çap.  $\times$  Boy, 6-9 nm  $\times$  5000 nm) kıyasla ortalama boyutları  $\sim 15 \times 1000 \text{ nm}$ 'dir. HNTs nanotüplerin içi oyuktur. HNTs matris bir yapıya eklendiğinde, iyi bir entegrasyon sağlayabilmektedir [11, 12]. HNTs herhangi bir yüzey modifikasyonuna gerek olmaksızın polimerlerle iyi karıştırılabilen nanopartiküllerdendir [12].

Montmorillonit kil nanolevhaların, polimer yapı içerisinde homojen dağılımının sağlanması mümkün olabilmektedir. Böylece, kil nanolevhaların polimerde homojen dağılımının sağlanması, polimerlerin, mekanik mukavemetini



**Şekil 1.** GMA'nın canlı polimer PMMA'yı onarma mekanizması a) yapıda hasar oluşması b) mikro-kürelerin patlayarak kendini onarma işleminin başlaması c) kendini onarmış polimer [4]. (Self-Healing mechanism of living polymer PMMA by GMA a) damaged structure b) Cracking of micro-spheres, and strating of self-healing c) Self-healed polymer)

geliştirmektedir [13]. Nano levha şeklindeki, montmorillonit nanopartiküller, polimer uygulamalarında tercih edilen nanokillerdendir ve polimer yapıya kolay uyum sağlayabilmektedir. Montmorillonit kil nanolevhalar (MMT), PMMA matrisde homojen dağıtılabilmektedir ve bu montmorillonit nanolevhalar polimerin mekanik özelliklerinin gelişimine destek olmaktadır [14]. Montmorillonit nanokil, yüzeyinde metal kanyonları bulunan, ~ 10 µm boyutundaki çok tabakalı yığınlar halinde istiflenmiş, nano levhalardan oluşmaktadır. Montmorillonit nanokil, eriyik haldeki polimer yapı ile uyumlu nanokillerdendir ve polimer yapının kimyasal direncini artırarak, polimerin eğilmeye başladığı sıcaklık değerini artırabilmektedir [15].

Bu çalışmada, ATRP tekniği kullanılarak canlı PMMA, PMMA/MK, PMMA/MK/HNTs ve PMMA/MK/MMT polimer yapılar, kendi kendini onarabilecek şekilde oluşturulmuştur. PMMA içerisinde, kil nanotüp ve kil nanolevha partiküllerin homojen bir şekilde dağıtılarak polimer nanokompozitin üretim detayları parametreleri belirlenmiştir. PMMA nanokompozitlerde dispersiyon problemi yaşamamak için, MK 1% wt. ve nano-kil 5% wt. takviyesi ile sınırlandırılmıştır. Böylece, mekanik performansı geliştirilmiş, kendi kendini onarabilen PMMA nanokompozit üretimi sağlanmıştır. PMMA nanokompozitlerin mekanik performansında oluşan değişimler birbiri ile mukayeseli olarak incelenmiştir. MK 1% wt. ve MMT 1% wt. takviyesi ile oluşturulan, PMMA/MK/MMT nano-kompozitin darbe dayanımında ~4 kat artış oluşturulmuştur. PMMA/MK/MMT nano-kompozitin kendini onarma işleminden sonra, yapılan eğme dayanımı deneylerinde, en iyi kendini onaran nanokompozitin MK 1% wt. ve MMT 1% wt. takviyesi ile oluşturulan, PMMA/MK/MMT nanokompozit olduğu tespit edilmiştir.

## 2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

### 2.1. Malzemeler (Materials);

Deneylerde kullanılan kimyasallar; Tetra-n-butyl ammonium bromide (C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>BrN), Copper(I) bromide 99,999% (CuBr), Methyl methacrylate, 99%, stab. (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>3</sub>), N, N, N',N',N''-Pentamethyldiethylenetriamine ([ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NCH<sub>3</sub>), Ethyl α-Bromoisobutyrate ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CBrCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) EBIB (% 98)'dir.

Bu çalışmada, Halloysite kil nanotüp (HNTs) ve yüzeyi modifiye edilmiş montmorillonite (MMT) esaslı kil nanolevha kullanılmıştır. HNTs kil nanotüpler (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) ve yüzey işlemi görmüş montmorillonit kil (Na,Ca)<sub>0,3</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·n(H<sub>2</sub>O) Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir. Halloysite kil nanotüp (HNTs) boyutları (çap × uzunluk), 30-70 nm × 1-3 µm'dir. Montmorillonite (MMT) esaslı kil nanolevhalar, 35-45 wt. % dimethyl dialkyl (C14-C18) amine içermektedir. Bu çalışmada kullanılan söz konusu montmorillonite esaslı kil nanolevha parçacık boyutu ise ≤20 µm'dir.

### 2.2. PMMA, PMMA/MK, PMMA/MK/MMT ve PMMA/MK/HNTs nano-kompozitlerin üretimi (Preparation of PMMA, PMMA/MK, PMMA/MK/MMT and PMMA/MK/HNTs nano-composites)

Atom Transfer Radikal Polimerizasyon Tekniği (ATRP) kullanılarak PMMA matris yapısı üretimine ilişkin detaylar daha önceki yayınlarda belirtilmektedir [16-19]. Bu çalışma kapsamında 2 farklı NSM ve HN takviyesi ile PMMA/MK polimer nano-kompozit üretimi yapılmıştır. PMMA/MK kendini onaran kompozit yapıya özelliklerini geliştirmek amacıyla NSM, HN nanokil takviyesi yapılmıştır.

İçeriklerini onarma ajanı dolu mikro-kürelerin üretimi ile ilgili detaylar önceki yayında arz edilmektedir [20]. İçeriklerini onarma ajanı dolu olan, GMA yüklü mikro kürelerin üretiminde, literatüre uygun bir şekilde, 0,06 mol melamin ve 0,2 mol formaldehide kullanılmıştır. Bu amaçla, melamin ve formaldehide, 3 boyunlu balon jöjeye eklenmiştir. %2 ağırlık oranında NaOH eklenerek, solüsyonun pH değeri 8,5-9,0'a ayarlanmıştır. Sistem, 65-70°C ısıtılacak ve sonucunda melamin ve formaldehide oluşmaya başlamıştır. 100 ml sodium dodecyl benzenesulfonate (SDBS) ve Poly(vinyl alcohol) (PVA) sıvı çözeltilisinin içerisine GMA eklenmiştir. Karışım, 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Mekanik karıştırma sonucunda oluşan baloncuklar, 1 damla octanol damlatılarak, dağıtılmıştır. Ağırlıkça %5 asetik asit kullanılarak solüsyonun pH'sı, 3,8-4,1 arasında bir seviyesine düşürülmüştür. Bu reaksiyon, 3 saat sonunda tamamlanmıştır ve poly(melamine-formaldehide) PMF duvarlı GMA içeren mikro küreler üretilmiştir. Oluşan mikro kürelerden, duvarlara sıvanmış GMA ve PMF partiküllerinin temizlenmesi için saf suyla yıkanmıştır. Böylece PMMA matris yapıya kendini onarma özelliği kazandırmak için eklenmeye hazır halde, GMA yüklü mikroküreler üretilmiştir.

PMMA polimer üretimi için; 500ml Methyl methacrylate (MMA - C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)'a, argon üflenerek degas (monomer içinde çözülmüş olan gazların yapıdan uzaklaştırılması) işlemi yapılmıştır. Aynı bir glove bag ünitesinde; Argon ortamında Tetra-n-butylammonium bromide (Bu<sub>4</sub>NBr-C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>BrN) ve Copper Bromide (CuBr<sub>2</sub>), 5cm×15cm boyutlarındaki kalın cidarlı reaksiyon tüpüne yerleştirilmiştir. Sonrasında, reaksiyon tüpü içerisine argon gazı 10 dakika boyunca üflenmiştir. Reaksiyon tüpleri, silikon tıpa ile kapatılıp, Glovbag'ten çıkartılarak, çeker ocak içerisine kurulmuş bir diğer glovebag'e alınmıştır. Methyl methacrylate (MMA - C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>), 5cm×15cm boyutlarındaki, kalın cidarlı reaksiyon tüpüne yerleştirilerek, argon gazı enjekte edilmiştir. Daha sonra, reaksiyon tüpü içindeki solüsyona, 1,1,4,7,7 - Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA-C<sub>9</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>) enjekte edilmiştir. Hazırlanan solüsyona, 10 dk boyunca, yüksek saflıkta, argon cam firit yardımıyla, ikinci degas işlemi uygulanmıştır. Daha sonra Ethyl 2-bromoisobutyrate (EBİB - C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>2</sub>), hazırlanan solüsyona eklenmiştir. ~15 dakika sonra, deneyin başarılı olduğunun göstergesi olarak, hazırlanan solüsyonun rengi, yeşile dönüşmüştür. 25°C'de, homojen bir ısı dağılımı sağlamak amacıyla, deney tüpü, silikon yağ banyosu içinde tutulmuştur. NSM ve HN 'nin



PMMA Polimer İçerisinde Dispersiyonu amacıyla, söz konusu partiküller, PMMA polimerin sentezi sırasında, (daha önceden üretilmiş ve henüz katılaşmamış) PMMA yapıya eklenmektedir. Reaksiyon sırasında, açığa çıkan gazları, yapıdan uzaklaştırmak için, solüsyondan argon geçirilmekte ve diğer takip eden işlemler, argon atmosferinde yapılmaktadır.

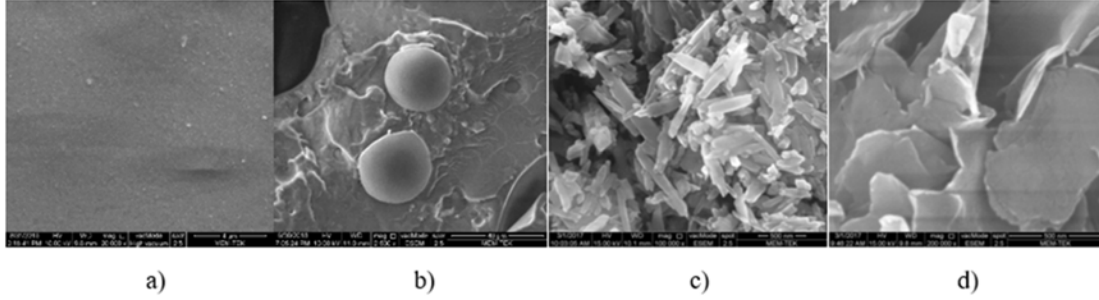
Silikon yağ banyosu içindeki deney tüpündeki karışım berrak ve homojen bir karışım olana kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. ATRP canlı polimerizasyon yöntemi ile üretilen PMMA (Şekil 2a) matrisli yapıya MK (Şekil 2b), HNTs (Şekil 2c) ve MMT (Şekil 2d) takviyesi yapılmıştır. Yapıya 3 saat sonra mikro küreler eklenmiştir. Oluşan karışımdaki mikro-kürelerin duvarlarının manyetik balık tarafından kırılmasını önlemek amacıyla polimer kompozit solüsyonu rotatif çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Polimerizasyon başlangıcından 5 saat sonra 5-3% wt. nano-partiküller, 6 saat sonra 1-0,5% wt. nano-partiküller yapıya eklenmiştir. Bu sayede daha yüksek oranlardaki partiküllerin katılaşmadan önce daha uzun süreyle çalkalanması sağlanmıştır. Partikül ve mikro-küre katkılı PMMA polimer, argon atmosferindeki kalıplara dökülerek elde edilmiştir. ATRP yöntemi ile elde edilen örnekler kalıplara döküldükten ve 60 saat boyunca argon ortamda, 45°C'de bekletildikten sonra, katılaşabilmektedir.

### 2.3. Malzemelerin Karakterizasyonu (Characterization of materials)

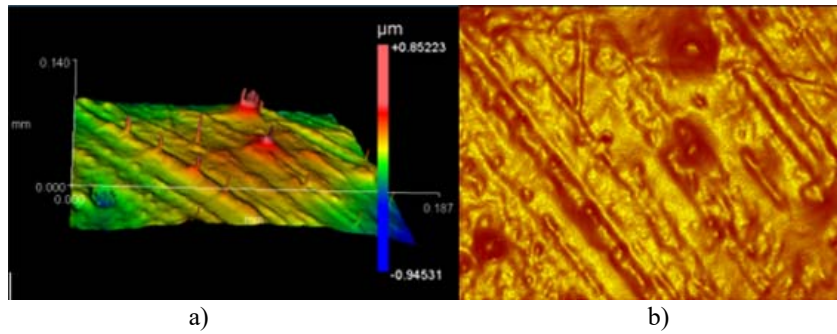
X-Işını difraktometresi (XRD), Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FTIR) ile yapısal analiz yapılmıştır. XRD

analizleri Panalytical PW3040 X-Işını difraktometresi kullanılmıştır. XRD analizleri Cu  $\alpha$  ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. FTIR analizleri PerkinElmer Spectrum One FT-IR Spectrometer kullanılmıştır. FTIR çalışmaları transmittance modunda yapılmıştır. Yapılar alan Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile incelenmiştir. Görüntülerin elde edilmesinde EDAX Field-Emission Environmental Scanning Electron Microscope'u kullanılmıştır. Örnekler öncelikle temizlenmiş ve sonrasında altın kaplanmıştır. Resimler düşük basınç modunda çekilmiştir.

Mikrokürlerin PMMA içerisinde performansını detaylı tespit edebilmek için, PMMA matris yapının ve PMMA/MK/HNTs ve PMMA/MK/MMT nanokompozitlerin üretimi sonrasında örnekler, genelde yüzey pürüzlülüğünü gidermek amaçlı uygulanan ısı işlem uygulanması yapılmadan mekanik testler uygulanmıştır. PMMA matris yapının, 3D yüzey görüntüsü (Şekil 3a) ve 2D (Şekil 3b) ve yüzey pürüzlülüğü, Zygo NewView 8000 optik profilometre kullanılarak incelenmiştir (Şekil 3 ab). PMMA matris yapısının yüzey pürüzlülüğü, Ra değeri olarak tespit edilmiştir ve pürüzlülük 0,086 mikrometre olarak tespit edilmiştir. Nanotüp ve nanolevha şeklindeki kil nanopartiküllerin yüzey morfolojisi üzerine etkisini tespit etmek için, polimer kompozitin 3D ve 2D yüzey görüntüsü ile yüzey pürüzlülüğü incelenmiştir (Şekil 4). En düşük (1 Wt.%) ve en yüksek (5 Wt.%) konsantrasyonlardaki, MMT nanolevha ve HNTs nanotüp takviyesi durumunda, yüzey pürüzlülüğünde oluşan değişim belirlenmiştir. PMMA/MK/HNTs ve PMMA/MK/MMT nanokompozitlerin yüzeyinin, üç boyutlu görüntüsü ve



**Şekil 2.** SEM görüntülerinde ATRP yöntemi ile üretilmiş a) PMMA b) Mikro-küre c) Halloysite kil nanotüp (HNTs) ve d) Montmorillonit kil nanolevhalar (MMT) yüzey morfolojisinin incelenmesi (Samples prepared by ATRP technique a) PMMA b) Micro-spheres c) Halloysite clay nanotube (HNTs) and Montmorillonite clay nanoplates)



**Şekil 3.** PMMA maris yapının yüzeyinin a) 3D ve b) 2D görüntüsü. (Surface morphology images of PMMA polymer a) 3D b) 3D)

pürüzlülüğü birbiri ile karşılaştırıldığında, genelde MMT eklendiğinde nano kompozit yüzeyinin bir miktar daha kaba bir yüzey oluşturduğu tespit edilmiştir.

#### 2.4. Mekanik Testler (Mechanical tests)

PMMA/MK/HNTs ve PMMA/MK/MMT nanokompozitlerin mekanik özelliklerini incelemek için nanokompozit örneklere, Shore D sertlik deneyi, çentiksiz Izod darbe deneyi, 3-nokta eğme deneyi ve basma deneyi uygulanmıştır. Hazırlanan nanokompozit örneklerin Shore D sertliğinin değişimi Şekil 9'de verilmiştir. Nanokompozit örneklerin, güçlendirici bileşenin türü ve oranına göre Shore D sertliğinin değişimi incelenmiştir. Üretilen mikro ve nano kompozit yapıların, güçlendirici bileşenin türü ve oranına bağlı olarak çentiksiz Izod darbe direncinin değişimi belirlenmiştir. Izod darbe deneyleri, ASTM D256 standardının genel prensiplerine göre yapılmış ve numuneler, kompozit yapıdaki güçlendirici bileşenlerin muhtemel çentik etkisini görmek amacıyla, ayrıca bir çentik açılmaksızın çentiksiz olarak test edilmiştir. 50 J kapasiteli Zwick darbe deney cihazının kullanıldığı deneylerde, ölçülen darbe direnci, numunelerin kesit alanına bölünerek, birim alan başına darbe direnci değerleri hesaplanmıştır. Üretilen mikro ve nano kompozit yapıların, güçlendirici

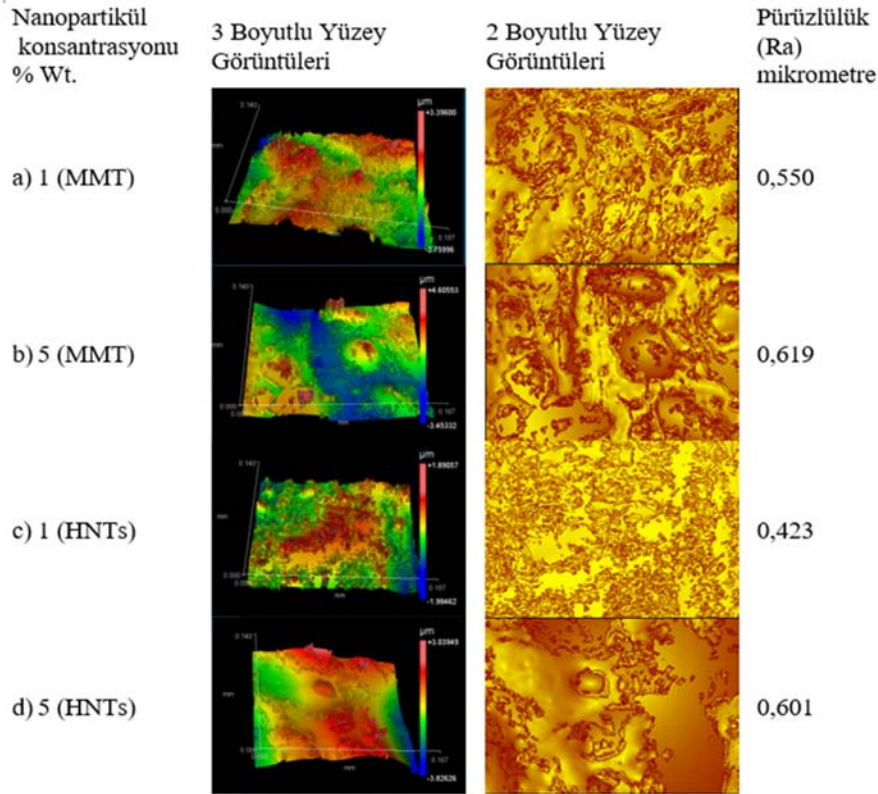
bileşenin türü ve oranına bağlı olarak eğme dayanımının değişimi incelenmiştir. Eğme dayanımı, 3-noktalı eğme deneyiyle belirlenmiştir. Üretilen mikro ve nano kompozit yapıların, güçlendirici bileşenin türü ve oranına bağlı olarak basma dayanımı değişimi belirlenmiştir. Basma deneyi, silindirik numuneler üzerinde, yükseklik boyunca aksel basma yükü uygulanarak gerçekleştirilmiş, maksimum basma yükü değerine erişildikten sonra deney sonlandırılmıştır. Maksimum basma yükü değerlerinin, numunenin başlangıç çapından hesaplanan kesit alanına bölünmesiyle basma dayanımı hesaplanmıştır. PMMA nanokompozit bileşeninin türüne göre; kendini onarma işleminden sonra eğme dayanımındaki değişim karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

#### 3.1. Sonuçlar (Results)

##### 3.1.1. Yapısal karakterizasyon bulguları (Structural characterization results)

XRD analizlerinden PMMA 'nın amorf yapıda olduğunu göstermektedir. PMMA 'nın karakteristik geniş pikleri 15°

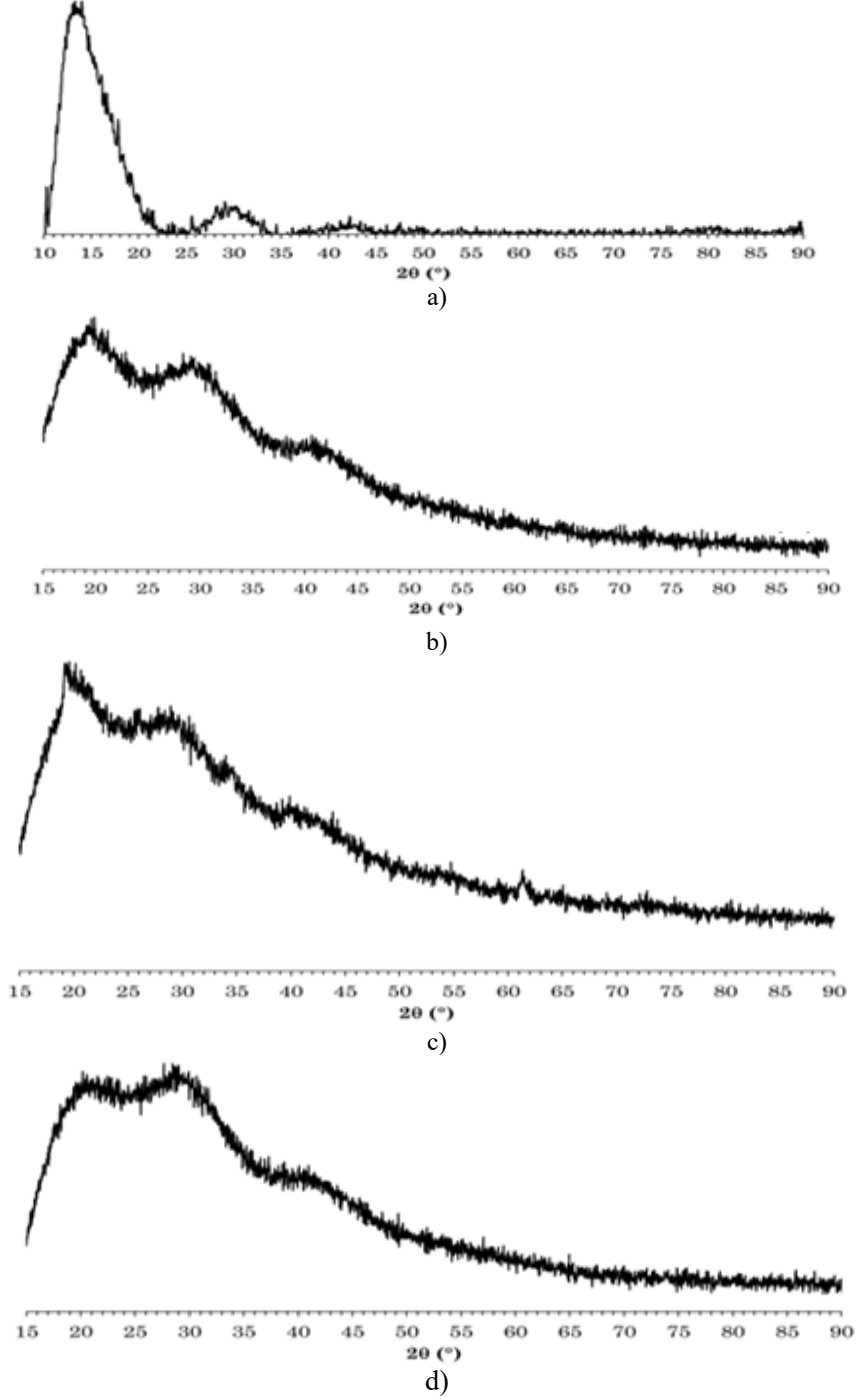


**Şekil 4.** Optik profilometre görüntüleri a) MK 1% wt. MMT 1% wt. konsantrasyonundaki PMMA/MK/MMT nanokompozit b) MK 1% wt. MMT 5% wt. konsantrasyonundaki PMMA/MK/MMT nanokompozit c) MK 1% wt. HNTs 1% wt. konsantrasyonundaki PMMA/MK/HNTs nanokompozit d) MK 1% wt. HNTs 5% wt. konsantrasyonundaki PMMA/MK/HNTs nanokompozit.

(Optical profilometry images of a) MK 1% wt. MMT 1% wt. PMMA/MK/MMT b) MK 1% wt. MMT 5% wt. PMMA/MK/MMT c) MK 1% wt. HNTs 1% wt. PMMA/MK/HNTs d) MK 1% wt. HNTs 5% wt. PMMA/MK/HNTs.)

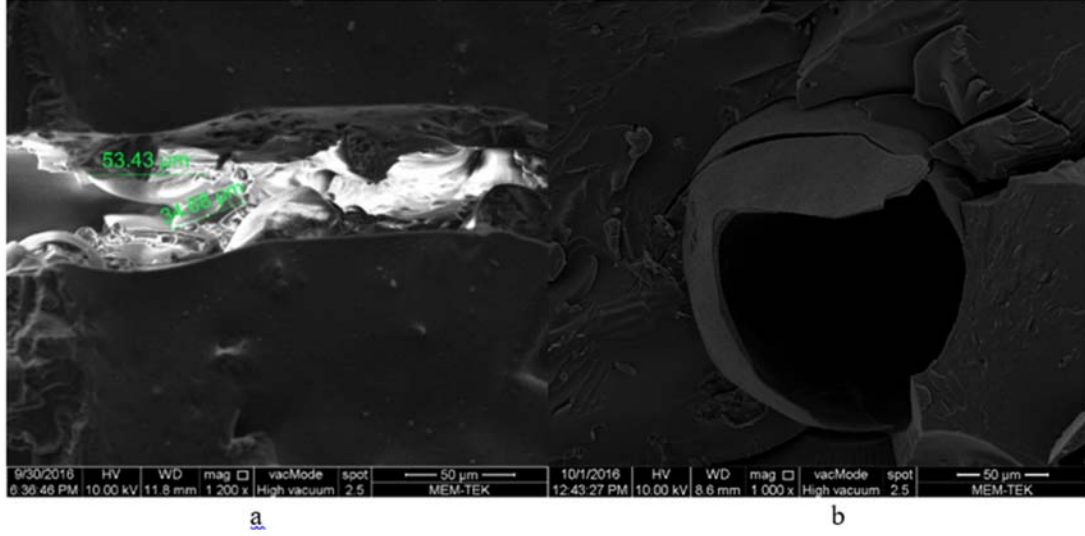
ve 30° 'de gözlemlenmektedir [21]. Mk, HNTs ve MMT nin eklenmesi ile kristal yapıda bir değişim tespit edilmemiş olup, yapı amorfudur (Şekil 5 a-d). PMMA matris yapının GMA yüklü mikro küreler ile kendini onarması sırasında tespit edilmiş FESEM görüntüsü Şekil 6a 'da sunulmuştur. Kendini onarma işlemi sonrasında, PMMA matris yapı içerisindeki, kendini onarma sıvısı içinden çıkarak, içi

boşalmış mikro-kürenin FESEM görüntüsü Şekil 6b 'de arz edilmektedir. PMMA ile nanokiller arasında oluşabilecek kimyasal reaksiyonlar FTIR analizi ile incelenmiştir. 3950 to 650  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölge transmittance modunda incelenmiştir. Elde edilen FTIR sonuçları arz edilmektedir (Şekil 7). PMMA 'nın bilinen pik değerleri literatürden temin edilmiştir [22-28]. PMMA için FTIR pikleri; 3603  $\text{cm}^{-1}$

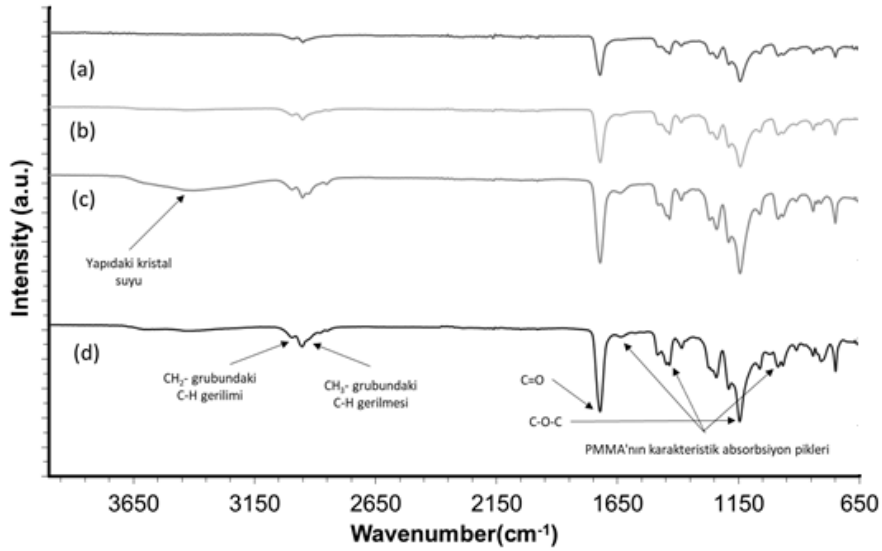


**Şekil 5. XRD analizleri a) PMMA b) MK 5% wt. PMMA/MK c) MK 1% wt. HNTs 5% wt. PMMA/MK/HNTs d) MK 1% wt. MMT 5% wt. PMMA/MK/MMT.**

(XRD analyses of a) PMMA b) MK 5% wt. PMMA/MK c) MK 1% wt. HNTs 5% wt. PMMA/MK/HNTs d) MK 1% wt. MMT 5% wt. PMMA/MK/MMT.)



**Şekil 6.** a) PMMA matris yapının GMA yüklü mikro küreler ile kendini onarması b) Kendini onarma işlemi sonrasında kendini onarma sıvısı tükenmiş GMA yüklü mikro-küre.  
(a)Self-healing of PMMA matrix material with GMA loaded microspheres b)Depleted GMA loaded microspheres after self-healing)



**Şekil 7.** FTIR analizleri a) PMMA b) MK 5% wt. PMMA/MK c) MK 1% wt. HNTs 5% wt. PMMA/MK/HNTs d) MK 1% wt. MMT 5% wt. PMMA/MK/MMT. (FTIR analyses of a) PMMA b) MK 5% wt. PMMA/MK c) MK 1% wt. HNTs 5% wt. PMMA/MK/HNTs d) MK 1% wt. MMT 5% wt. PMMA/MK/MMT)

<sup>1</sup> O-H gerilimi, 2997 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub> grubunun C-H bağ gerilimi, 2,952 cm<sup>-1</sup> CH<sub>3</sub> grubunun C-H bağ gerilmesi, 1,732 cm<sup>-1</sup>–CH<sub>3</sub> grubundaki C-H bükülümü vibrasyonu pikleri bulunmaktadır. PMMA'nın karakteristik pikleri 1,062 cm<sup>-1</sup>, 1,388 cm<sup>-1</sup>, 1,444 cm<sup>-1</sup> tüm örneklerde gözlemlenmiştir [21].

### 3.1.2. Mekanik test bulguları (Mechanical test results)

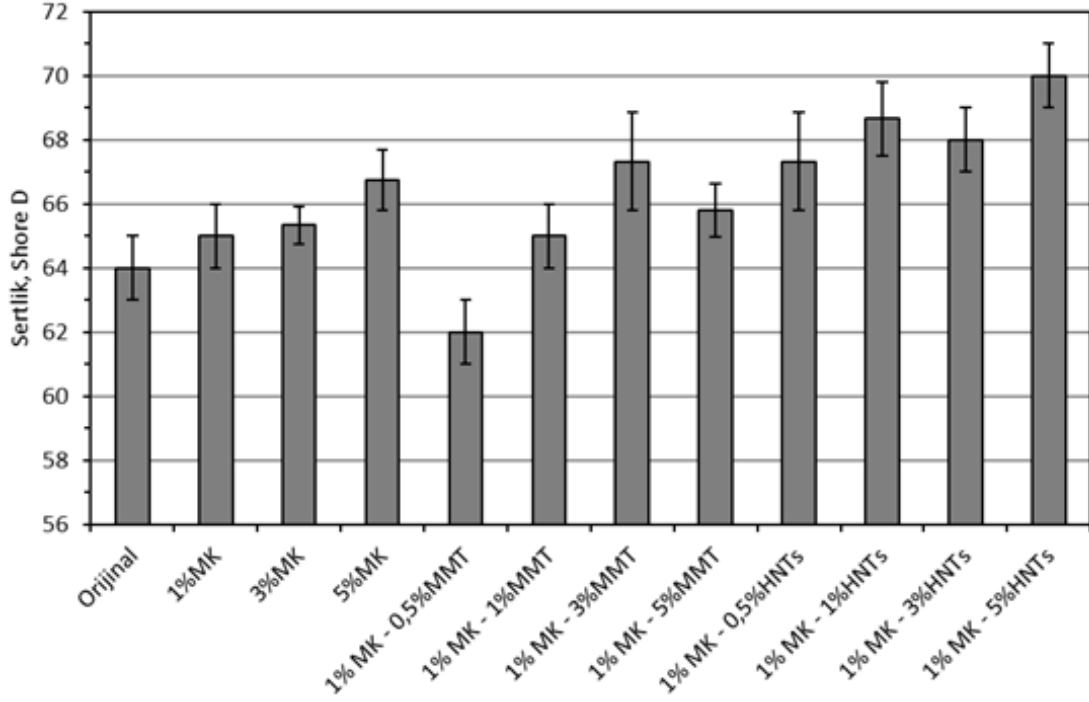
#### 3.1.2.1. Sertlik deneyi sonuçları (Hardness test results)

Orijinal PMMA numunesinin sertliği 64±2 Shore D düzeyindedir (Şekil 8). PMMA içerisine katılan güçlendirici bileşenler genel olarak PMMA'nın sertliğini artırmıştır. Bu artış oranı, güçlendirici bileşenin türü ve kompozit içindeki

oranına bağlı olarak, %1,5 - 17 arasında değişmektedir. Sadece %0,5 MMT içeren kompozitin sertliği, orijinal PMMA'dan yaklaşık %3 daha düşüktür.

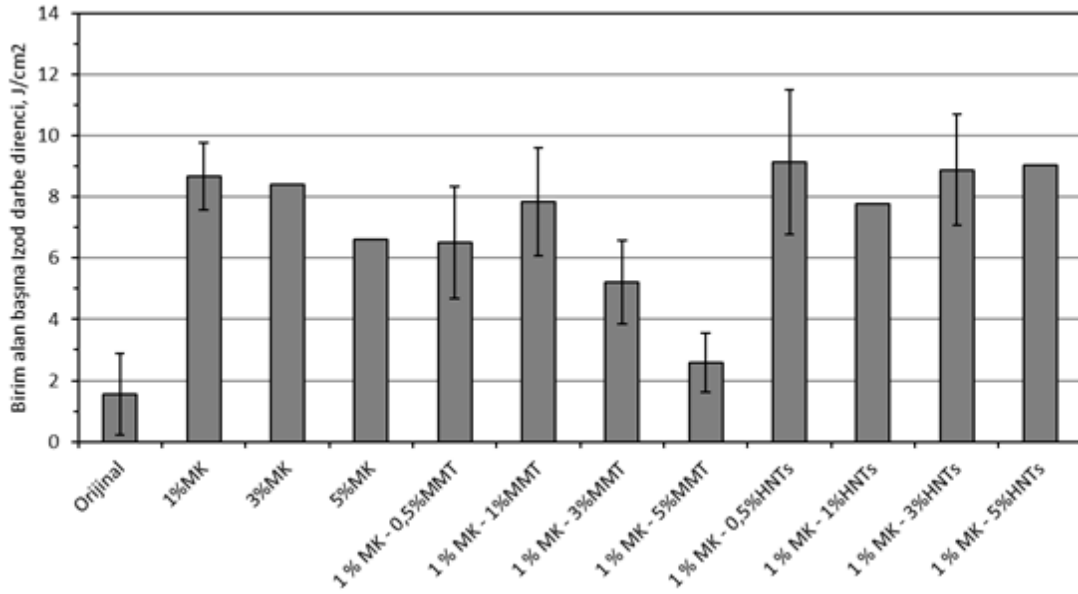
Öte yandan her bir kompozit grubunda, güçlendirici bileşen oranı arttığında da sertlik sürekli olarak artmaktadır. Ancak, her bir kompozit grubunda, bileşenlerin oranının sertliği katkısı farklı düzeydedir. Nano killerin kullanıldığı kompozitlerde ise (HNTs grubu), orijinal numune göre yine sertlik artışı gözlenmiştir, güçlendirici bileşen oranıyla sertlik artma hızı daha yavaştır ve kullanılan HNTs oranına bağlı olarak orijinal numuneye göre %3-10 arasında gerçekleşmektedir. Yüzeyi modifiye edilmiş nanokillerin kullanıldığı kompozitler ise (MMT grubu) sertliğin orijinal





**Şekil 8.** Orijinal PMMA ve farklı oranlarda güçlendirici mikro ve nano bileşen içeren kompozitlerin Shore D sertlik değerleri.

(Shore D hardness results of Pure PMMA and PMMA with nano and micro size reinforcements)



**Şekil 9.** Orijinal PMMA ve farklı oranlarda güçlendirici mikro ve nano bileşen içeren kompozitlerin darbe direnci değerleri.

(Impact test results of Pure PMMA and PMMA with nano and micro size reinforcements)

numuneye göre en düşük oranda (%1,5-5) arttığı kompozit grubudur.

### 3.1.2.2. Darbe deneyi sonuçları (Impact test results)

Örneklerin tamamında kırılma, darbe etkisinin olduğu noktadan itibaren doğrusal bir düzlem üzerinde

gerçekleşmiş, numunelerde herhangi bir distorsiyon gözlenmemiştir. Örneklerin darbe direnci incelendiğinde, orijinal PMMA numunesinin tüm numuneler içinde en düşük darbe direncine (~1,5 J/cm<sup>2</sup>) sahip olduğu, kompozit yapıların darbe direncinin orijinal PMMA numunesine göre 1,5 - 4 kat arasında arttığı görülmektedir (Şekil 9). En yüksek darbe direnci değeri (~9 J/cm<sup>2</sup>), MK 1% wt., HNTs 5% wt.

PMMA/MK/HNTs içeren kompozitte elde edilmiştir. Her bir kompozit grubunda, güçlendirici bileşen oranındaki değişime bağlı olarak darbe direncinde belirgin bir değişim görülmektedir. Ancak, güçlendirici bileşen olarak nano killerin kullanıldığı örneklerin (HNTs grubu) darbe direncinin daha kararlı bir davranış gösterdiği belirlenmiştir. Darbe deneyi sonuçları, Şekil 8'da verilen sertlik deneyi sonuçlarıyla birlikte değerlendirildiğinde, PMMA içerisine güçlendirici bileşen olarak mikro ve nano partiküller katılmasıyla üretilen kompozit yapıların PMMA'nın sertlik ve darbe direncini birlikte arttırdığı görülmektedir. Kompozit yapılar kendi içerisinde değerlendirildiğinde, güçlendirici bileşen olarak nano killerin kullanıldığı örneklerin (HNTs grubu), diğer gruplarla karşılaştırılabilir sertlik değerleri sergilemesinin yanı sıra, bileşen oranına bağlı olarak darbe direnci değişiminin de daha kararlı olması nedeniyle, sertlik ve darbe özelliklerinin optimum seviyede bir arada elde edildiği numune grubu olduğu belirlenmiştir.

### 3.1.2.3. Eğme deneyi sonuçları (Bending test results)

İncelenen numuneler içinde en yüksek eğme dayanımı, orijinal PMMA numunesinde elde edilmiştir. PMMA içerisine katılan bileşenlerle üretilen kompozit malzemelerin eğme dayanımı ise, katkısız PMMA'ya göre daha düşüktür. Kompozit bileşeninin türüne göre bir değerlendirme yapıldığında, kompozitler içindeki en yüksek eğme dayanımı,%0,5 HNTs içeren numunede elde edilmiş olmakla birlikte, daha yüksek HNTs oranlarında eğme dayanımı düşmüştür. Kompozit yapılarda bileşen oranıyla, genel eğiliminin nispeten düşük bileşen oranlarında daha iyi eğme dayanımı değerlerinin elde edilmesi şeklinde olduğu belirlenmiştir.

### 3.1.2.4. Basma deneyi sonuçları (Compression test results)

Şekil 11'den görüldüğü gibi, en yüksek basma dayanımı, katkısız PMMA numunesinde elde edilmiştir. Farklı tür ve oranlarda bileşen içeren kompozit malzemelerde ise basma dayanımı %3-20 oranında azalmaktadır. Bileşen türüne göre bir değerlendirme yapıldığında, diğerlerine göre daha yüksek basma dayanımıyla öne çıkan bir grup bulunmamakta, farklı tür ve oranlardaki bileşenlerin kompozitin basma dayanımını benzer şekilde etkilediği anlaşılmaktadır.

### 3.1.2.5. Kendini onarma kapasitesinin değerlendirilmesi (Evaluation of self-healing capacity)

Kendini onarma işleminden sonra eğme dayanımı uygulanan PMMA kompozit bileşeninin türüne göre karşılaştırma yapılmıştır (Şekil 12, Şekil 13). GMA takviyesi sayesinde, kendini onarma işlemi sağlandıktan sonra, mikroküre ve nanokil takviyeli PMMA'nın, eğme dayanımının değişimi mukayeseli olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla, kendini onarma işlemi sağlandıktan sonra, mikroküre ve nanokil takviyeli PMMA polimerlerdeki eğme dayanımını incelemek amacıyla, aynı şartlarda 3-noktalı eğme deneyi tekrar uygulanmıştır. İncelenen numuneler içinde en yüksek eğme dayanımındaki düşme oranı, en fazla%5 HNTs

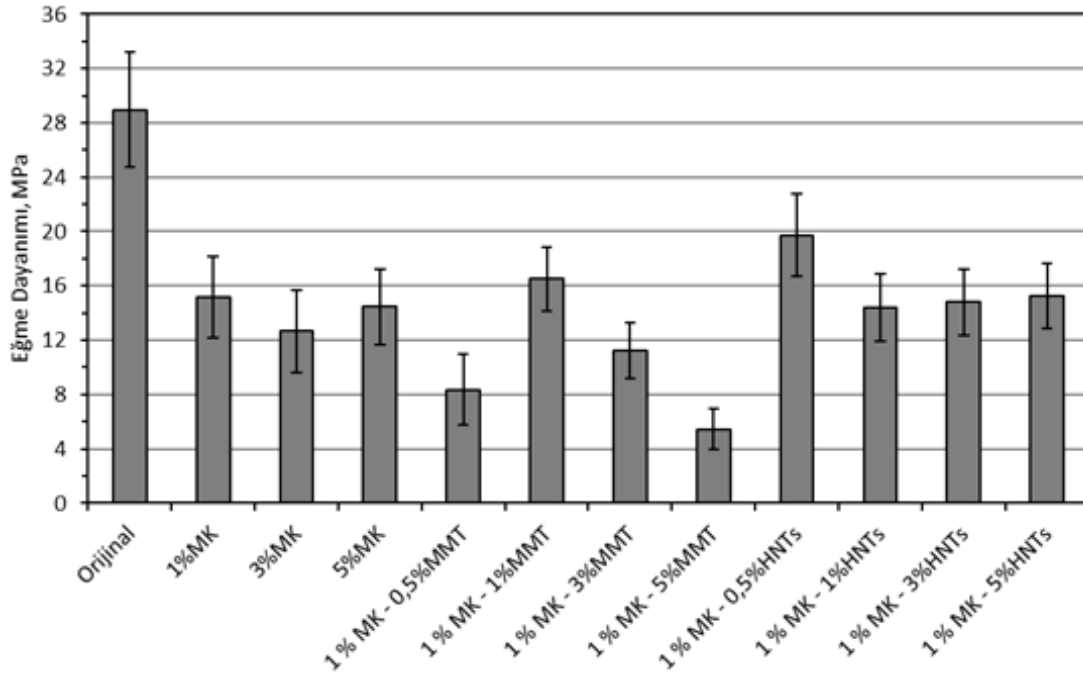
takviyeli PMMA polimerde tespit edilmiştir (Şekil 12). MMT takviyeli PMMA yapıdaki eğme dayanımındaki düşme oranlarının tüm takviye oranlarında birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir (Şekil 13).

### 3.2. Tartışmalar (Discussions)

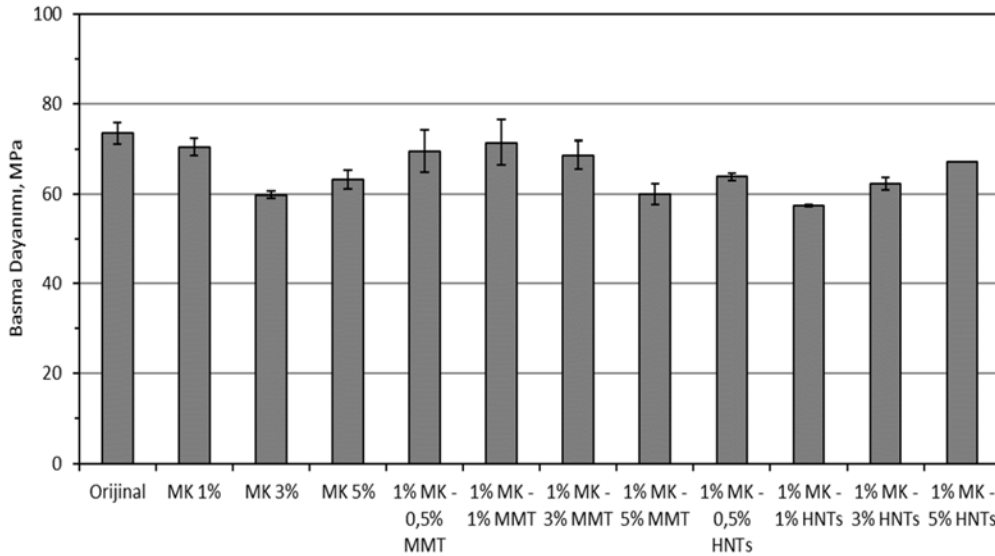
XRD paternleri incelendiğinde PMMA 'ya karakteristik geniş pik tüm örneklerde  $\sim 30^\circ$  'de gözlemlenmektedir (Şekil 5). PMMA yapıya, MK, MMT nanolevha ve HNTs nanotüp takviyesi yapıldığında, polimer yapıda kristalin yeni oluşumlar oluşmadığı tespit edilmiştir. FTIR spektrumu incelendiğinde tüm MK, MMT nanolevha ve HNTs nanotüp takviyesi yapılan PMMA yapıda, PMMA matris yapının karakteristik pikleri gözlemlenmiştir (Şekil 7). Tüm örnekler için bant kayması veya genişlemesi oluşmadığı gözlemlenmektedir. Killerin polimer matris yapıya fiziksel olarak bağlandığı ve ATRP ile üretim sürecinde kimyasal bağ oluşmadığı sonucuna ulaşılmaktadır [26]. MK, HNTs ve MMT polimer matris tarafından sarılmıştır ve aralarındaki etkileşim fizikseldir [28]. FTIR sonuçları nano-kompozit sentezinin başarılı olduğu sonucunu göstermektedir.

Güçlendirici bileşenlerle takviye edilmiş polimer matriksli kompozit malzemelerde mekanik özellikleri belirleyen ana unsurlar; bileşenin türü, boyutu ve dağılımıdır. Mekanik özellikleri etkileyen diğer etmenler; takviyenin matris içinde homojen bir şekilde dağılması [29] ve matrisle güçlü bir ara yüzey oluşturmasıdır [30]. Ara yüzey bağ kuvvetinin yüksek olması durumunda yükün daha yüksek elastik modül olan birleşene aktarılmasını sağlamaktadır. Yükün güçlendirici bileşene aktarılmasının sağlanması ile yük taşıma kapasitesi artırılabilir. Bileşenin türü ve boyutu, ara yüzey bağ kuvvetini etkileyen önemli bir unsurdur. Bileşenin matriks içinde homojen dağıtılması ise, bu etkinin tüm kompozit boyunca elde edilmesini sağlamaktadır.

İncelenen kompozitlerin sertlik değerleri, bileşen türüne bağlı olarak önemli bir değişim göstermemekle birlikte, artan bileşen oranına göre sertlik artmaktadır. Bunun sonunda, incelenen bileşen tür ve oran kombinasyonlarının çoğunda, katkısız PMMA numunesinden daha yüksek sertliğe sahip kompozit yapılar elde edilmiştir. Sertlik değerleri, sertlik deneyinin doğası gereği çok küçük bir bölgede ölçülmektedir. Bu bakımdan, porozite gibi muhtemel yapısal kusurlardan etkilenmemekte (ya da çok düşük oranda etkilenmekte), ve bileşen – matriks etkileşiminin iyi bir göstergesi olabilmektedir. Bu durum, matriksle bileşen arasında güçlü ara yüzey bağlarının oluştuğunu ve bileşenin güçlendirici etkisinin bu kompozitlerde sağlandığını göstermektedir [31-34]. Kompozitlerin darbe direnci değerlerinin katkısız PMMA'dan daha yüksek olduğu görülmüştür. Polimer matriksli kompozit yapıların darbe direnci, bileşen-matriks ara yüzey dayanımına ve bu sayede bileşenin matriksi toklaştırıcı etkisinin elde edilmesine bağlıdır. Elde edilen darbe direnci değerlerinin, katkısız PMMA'ya göre yüksek olması, sertlik deneyi sonuçlarına benzer şekilde bileşen-matriks ara yüzey dayanımının yüksek, bileşenlerin yapı içerisinde dağılımının ise homojen olduğunu göstermektedir.



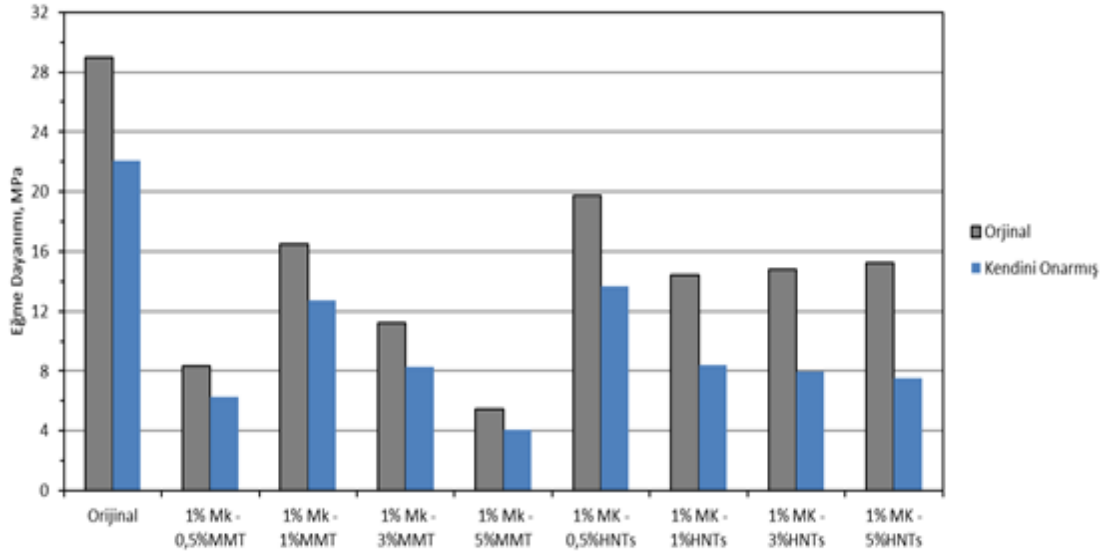
**Şekil 10.** Orijinal PMMA ve farklı oranlarda güçlendirici mikro ve nano bileşen içeren kompozitlerin eğme dayanımı değerleri. (Bending test results of Pure PMMA and PMMA with nano and micro size reinforcements)



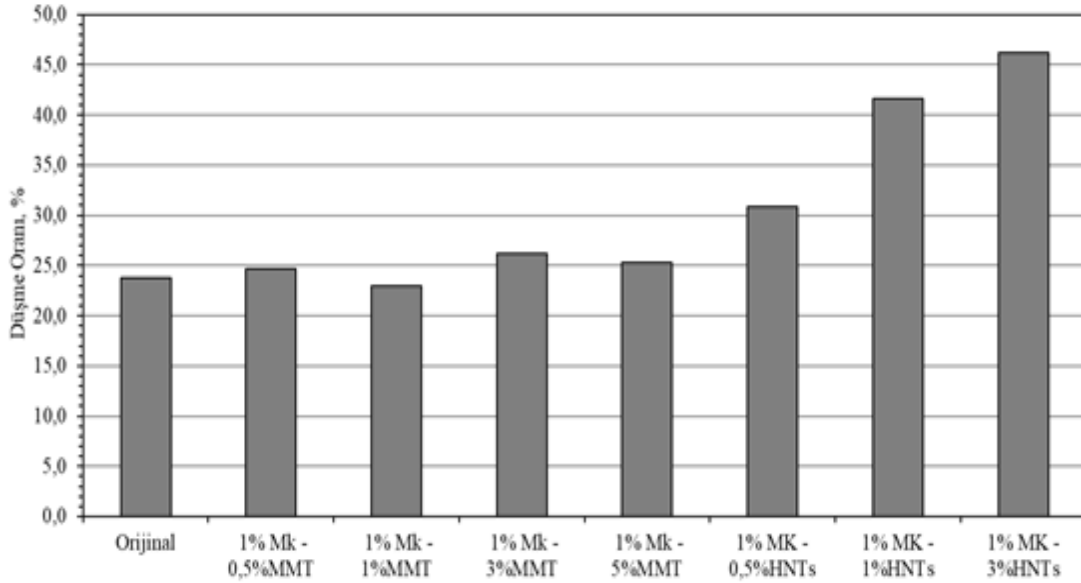
**Şekil 11.** Orijinal PMMA ve farklı oranlarda güçlendirici mikro ve nano bileşen içeren kompozitlerin basma dayanımı değerleri. (Compression test results of Pure PMMA and PMMA with nano and micro size reinforcements)

İncelenen kompozit numunelerin 3-noktalı eğme deneyiyle belirlenen eğme dayanımı değerleri, katkısız PMMA'ya göre daha düşüktür. Eğme deneylerinde, numune yatay bir düzlem üzerinde mesnetlenmiş durumda iken, kalınlık eksenine boyuna uygulanan kuvvetle eğmeye zorlanmaktadır. Bu sırada, numunenin yükün uygulandığı kısmında iç bükey eğilme ve dolayısıyla basma gerilmeleri oluşurken, diğer yüzeyde dış bükey bir eğilme ve çekme gerilmeleri oluşmaktadır. Dolayısıyla eğme sırasında numunenin deformasyonunu ve nihai kırılma davranışı, çekme

gerilmeleriyle belirlenmektedir. Çekme gerilmesi altındaki kompozit yapılarda, daha iyi dayanım değerlerine ulaşılması, uygulana yükün güçlendirici bileşenler tarafından matrikse aktarılması ve daha geniş bir alana yayılması ile mümkün olur. Dolayısıyla, eğme dayanımı, güçlendirici bileşenlerin homojen dağılması ve matriksle iyi bir ara yüzey oluşturmasının yanı sıra, porozite gibi yapısal kusurlardan da etkilenmektedir. İncelenen kompozitlerde düşük eğme dayanımının elde edilmesi, kompozitin yük transfer kabiliyetinin, katkısız PMMA düzeyinde olmadığını



Şekil 12. Orijinal ve kendini onarmış farklı oranlarda güçlendirici mikro ve nano bileşen içeren kompozitlerin eğme dayanımı değerleri. (Bending test results of Pure PMMA and PMMA with nano and micro size reinforcements)



Şekil 13. Mikro-küre ve nano-birleşen takviyeli PMMA yapıdaki eğme dayanımındaki düşme oranları. (Reduction in flexural strenght of PMMA and PMMA reinforced with micro-sphere and nanoclay)

göstermektedir. Bu durumda, yapı içindeki porozite türü kusurların giderilmesinin, sertlik ve darbe direnci değerlerine benzer şekilde, eğme dayanımını da arttırması beklenmektedir.

Statik yükler altında malzemenin dayanımının (yük taşıma kapasitesinin) bir ölçüsü olarak, basma ve eğme deneyleri karşılaştırılabilir. Dolayısıyla, basma dayanımını belirleyici olan unsurlar, kompozit malzemelerden beklenen faydaların sağlanmasının ana gerekliliği olan, homojen dağılım ve iyi bileşen-matriks ara yüzey dayanımının yanı sıra, eğme dayanımı için de belirleyici olan porozite türü kusurların yapı içindeki boyut ve dağılımıdır. Bu bakımdan, düşük eğme dayanımlarının gerekçesi olarak yukarıda belirtilen

kusurların, basma dayanımını da benzer şekilde olumsuz etkilemesi beklenir. Ancak kompozitlerin basma dayanımı katkısız PMMA'ya göre azalmış olmasına rağmen, bu azalma miktarı eğme dayanımındaki kadar yüksek değildir. Bu durum, basma deneyi sırasında numunenin (çekme gerilmesi yerine) basma gerilmesinin (kuvvetinin) etkisi altında olmasından ve basma kuvvetlerinin, porozite gibi yapı kusurlarını kapanmaya zorlamasından, bunun sonucu olarak bazı yapı kusurlarının kapanarak, kompozitin yük taşıma kapasitesini önemli ölçüde azaltmamasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Yapılan çalışmalarda MMT 'nin kendini onarma kapasitesinde artırıcı veya azaltıcı bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Nanokil takviyeli kompozitler içindeki en yüksek eğme dayanımı,



MK 1% wt. HNTs 0,5% wt. PMMA/MK/HNTs içeren numunede elde edilmiştir. %0,5'den daha yüksek HNTs oranlarında eğme dayanımı düşmektedir. Artan HNTs oranı ile kendini onarma sonrası eğme dayanımındaki düşme artmaktadır. Literatürde, içi boş boru şekilli HNTs nanotüplerin, kimyasal olarak aktif maddeler ile yüklenebildiği belirtilmektedir [12]. Ayrıca, ~15-30 nm iç boşluk çapına sahip HNTs nanotüplerdeki, bu iç boşluğun, kimyasal maddelerin yüklenmesiyle etkili bir konteyner görevi gördüğü arz edilmektedir [12]. Bu çalışmada HNTs, Sigma Aldrich'ten 1,26-1,34 mL/g boşluk hacmine sahip olacak şekilde temin edilmiştir. İçi boşluk olan HNTs 30-70 nm × 1-3 µm (çap x boy) ölçülerindeki nanotüpler, polimerizasyonun ilerleyen aşamalarında, diğer bir deyişle, polimerizasyonun kısmen tamamlandığı sırada, karışıma katılmıştır. Dolayısıyla, HNTs nanotüplerin, karışımın viskozitesinin yüksek olduğu sırada rotatif çalkalayıcı kullanılarak homojen bir şekilde disperse edilmesi sağlanırken, bazı HNTs nano-tüplerin iç kısımlarının boş kaldığı düşünülmüştür. Hasar sırasında mikro-kürelerin içinden çıkan GMA sıvısının, boş kalan HNTs'lerin iç kısımlara kapiler etki ile ilerlemesi malzemenin kendini onarma kapasitesini düşürmüştür. Dolayısıyla, PMMA/MK kompozitte meydana gelen kendini onarma işleminin, montmorillonit kil nano-levhalarda, HNTs' kil nanotüplerinden daha etkin olduğu tespit edilmiştir.

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, polimer eriyik içerisinde, nm kalınlığındaki yüzeyi modifiye edilmiş Montmorillonit nanokil tabakaları (MMT) ve Halloysite kil nanotüp (HNTs) aglomere olmadan polimer yapı ile uyumlu olacak şekilde disperse edilebilmiştir. HNTs' kil nano-tüplerin içinin oyuk olmasından dolayı, eriyik haldeyken HN'nin eklenmesi sayesinde, polimer eriyikteki mevcut monomer ile HN'nin birbirine daha iyi entegrasyonunu sağlanabilmektedir. Üretim sırasındaki; HNTs'nin polimer yapıdaki dağılım süresi (~1 saat) ile MMT'nin polimer yapıdaki dağılım süresi (~2-3 saat) karşılaştırıldığında HNTs'nin polimer yapıda daha kolay dağıldığı belirlenmiştir. Yapılan optik profilometre çalışmalarından PMMA/MK'nin matris yapı içinde, HNTs'nin MMT'ye göre, daha homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir. Elde edilen görüntüler HNTs takviyesinin malzemenin işlenebilirliğini bir miktar geliştirdiğini göstermektedir.

Nanokil takviyeli kompozitler içindeki yüksek eğme dayanımlıları, MK 1% wt. HNTs 0,5% wt. PMMA/MK/HNTs ve MK 1% wt. MMT 1% wt. PMMA/MK/MMT içeren numunede elde edilmiştir. Kendini onarma işleminden sonra, eğme dayanımındaki düşme oranının MMT takviyeli örneklerde aynı seviyede kaldığı, HNTs takviyeli örneklerde ise artan takviye oranıyla kendini onarma kapasitesinin azaldığı tespit edilmiştir. Darbe dayanımındaki ~4 kat artış ve kendini onarma işleminden sonra yapılan eğme dayanımı deneylerindeki değişim göz önüne alındığında MK 1% wt. MMT 1% wt.

PMMA/MK/MMT nano-kompozit en iyi kendini onaran malzemesi olarak seçilmiştir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Tayfun Bel, TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı (BİDEB) 2211-C kapsamında sağlanan burs için teşekkür eder.

Yazarlar 115R017 no'lu TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında verdiği destek için TÜBİTAK ARDEB'e teşekkür eder.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Ajayan P.M., Schadler L.S., Braun, P.V., Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
2. Muller A.H.E. ve Matyjaszewski K., Controlled and Living Polymerizations, Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
3. Barsoum R.S. ve Dudd P.J., The Fascinating Behaviours of Ordinary Materials under Dynamic Conditions, The AMMTIAC Quarterly, 4 (4), 11–14, 2007.
4. Zhang M.Q. ve Rong M.Z., Self-healing polymers and polymer composites, Wiley, 409-416, 2011.
5. Yang Y. ve Urban M.W., Chemical Society Reviews 42, 7446-7467, 2013.
6. Syrett J.A., Becer C.R., Haddleton, D.M., Polymer Chemistry, 1, 978-987, 2010.
7. Ghosh S.K., Self-healing materials: fundamentals, design strategies and applications, John Wiley & Sons, Weinheim, 2009.
8. Syrett J.A., Becer C.R., Haddleton D.M., Polymer Chemistry, 1, 978-987, 2010.
9. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H. Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S., Autonomic healing of polymer composites, Nature, 409, 794-797, 2001.
10. Leng J. ve LauKin-Tak A., Multifunctional Polymer Nanocomposites, CRC Press, Boca Raton, 2011.
11. Wenbo W., Elshad A., Anne H., David M., Yuri M. L., Clay Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Bone Cement Composites with Sustained Antibiotic Release, Macromol. Mater. Eng., 297, 645–653, 2012.
12. Elshad A. ve Yuri L., Halloysite clay nanotubes as a ceramic “skeleton” for functional biopolymer composites with sustained drug release, J. Mater. Chem. B, 1, 2894–2903, 2013.
13. Jui-Ming Y., Shir-Joe L., Ching-Yi L., Chiao-Yu C., Ya-Wen C., Anticorrosively Enhanced PMMA-Clay Nanocomposite Materials with Quaternary Alkylphosphonium Salt as an Intercalating Agent, Chemistry of Materials, Chem. Mater., 14, 154-161, 2002.
14. Xiongwei Q., Tonghua G., Guodong L., Qingyan S., Liucheng Z., Preparation, Structural Characterization, and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposites by

- Bulk Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 348–357, 2005.
15. Sigma Aldrich, Nanoclay, [http:// www. sigmaaldrich. com/ technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/nano-minerals-nanoclays.html](http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/nano-minerals-nanoclays.html). Yayın Tarihi. Eylül 24, 2017.
  16. Bel T., Baydogan N., Cimenoglu H., Chapter 18, Effect of Curing Time on Poly(methacrylate) Living Polymer, *Energy Systems and Management*, Springer, Switzerland, 193-198, 2015.
  17. Bel T., N. Baydogan, H. Cimenoglu, Effect of Curing Ambient on Poly (Methacrylate) Living Polymer, *International Journal of Mechanical and Production Engineering*, 2 (3), 55-57, 2014.
  18. Bel T., Muhammettursun M., Ulag S., BaDughaish M., Yahya N., Cimenoglu H., Baydogan N., Preparation and Characterization of PMMA/Graphene Nanoplatelets Polymer Nanocomposite, 13th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL2017, Mass Transfer, Heat Transfer, Microstructure & Properties, Nanodiffusion & Nanostructured Materials, Alternative Energy, Vienna, Austria, 103-104, 26-30 June, 2017.
  19. Bel T., Cakar H., Muhammettursun M., Ulag S., BaDughaish M., Yahya N., Cimenoglu H., Baydogan N., Investigation of the Bubble Effect in Lightweight PMMA Polymer, 13th International Conference on Diffusion in Solids and Liquids - DSL2017, Mass Transfer, Heat Transfer, Microstructure & Properties, Nanodiffusion & Nanostructured Materials, Alternative Energy, Vienna, Austria, 101-102, 26-30 June, 2017.
  20. Bel T., Ulku G., Kizilcan N., Cimenoglu H., Yahya N., and Baydogan N., Production of microencapsulate glycidyl methacrylate with melamine formaldehyde resin shell materials, 4th International Conference On Fundamental and Applied Sciences (ICFAS2016), Kuala Lumpur, Malaysia, August 15-17, 2016.
  21. Zhang H.P., Zhang P., Li Z.H., Sun M., Wu Y.P., A novel sandwiched membrane as polymer electrolyte for lithium ion battery, *Electrochemistry Communications*, 9 (7), 1700-1703, 2007.
  22. Elashmawi I.S. ve Hakeem N.A., Effect of PMMA addition on characterization and morphology of PVDF. *Polymer Engineering & Science*, 48 (5), 895-901, 2008.
  23. Huth F., Govyadinov A., Amarie S., Nuansing W., Keilmann F. and Hillenbrand R., Nano-FTIR Absorption Spectroscopy of Molecular Fingerprints at 20 nm Spatial Resolution, *Nano Letters*, 12 (8), 3973-3978, 2012.
  24. Namouchi F., Smaoui H., Fourati N., Zerrouki C., Guermazi H., Bonnet J.J., Investigation on electrical properties of thermally aged PMMA by combined use of FTIR and impedance spectroscopies, *Journal of Alloys and Compounds*, 469 (1–2), 197-202, 2009
  25. Rajendran S. ve Uma T., Lithium ion conduction in PVC–LiBF<sub>4</sub> electrolytes gelled with PMMA, *Journal of Power Sources*, 88 (2), 282-285, 2000.
  26. Ramesh S. ve Ang G.P., Impedance and FTIR studies on plasticized PMMA–LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> nanocomposite polymer electrolytes, *Ionics*, 16 (5), 465-473, 2010.
  27. Ramesh S., Leen K.H., Kumutha K., Arof A.K., FTIR studies of PVC/PMMA blend based polymer electrolytes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66 (4–5), 1237-1242, 2007.
  1. Yang Y. ve Y. Dan, Preparation of PMMA/SiO<sub>2</sub> composite particles via emulsion polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 281 (8), 794-799, 2003.
  2. Orman F. ve Altınten A., Temperature controlled synthesis of polystyrene/clay nanocomposites and their characterizations, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 32 (2), 303-312, 2017.
  3. Li B. ve Zhong W-H., Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites, *Journal of Materials Science*, 46, 5595-5614, 2011.
  4. Bilgili Z.E., Salamcı E., Asan A., Ünal R., Valov R., Investigation of corrosion behaviour of porous powder metallurgy parts electrochemically coated with diamond nano particles modified chromium, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 31 (3), 579-587, 2016.
  5. Zhang L-Y. ve Zhang Y-F., In situ fast polymerization of graphene nanosheets-filled poly (methyl methacrylate) nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 43423, 1-7, 2016.
  6. Al-Saadi T.M. ve Jihad, M.A., Preparation and Characterization of Graphene/PMMA Composite, *International Journal of Advanced Research in Science Engineering and Technology*, 2 (10), 902-909, 2015.
  7. Aydogan B., Usta N., Investigation the effects of nanoclay and intumescent flame retardant additions on thermal and fire behaviour of rigid polyurethane foams, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30 (1) 9-18, 2015.