



Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering
and Natural Science

(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)

<https://dergipark.org.tr/en/pub/jiens>

Tiyol-epoksi click reaksiyonu ile hazırlanan halloysit/termoset nanokompozitlerinin mekanik karakterizasyonu

ID Seda Bekin Açar^{a,*}^aYalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yalova, 77200, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş 20 Mayıs 2024

Düzeltilme 2 Temmuz 2024

Kabul 22 Temmuz 2024

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Halloysit

Mekanik özellikler

Nanokompozit

Termosetler

Tiyol-epoksi click kimyası

ÖZET

Bu çalışmada, saf halloysit (HNT) içeren termoset nanokompozitler tiyol-epoksi click reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Farklı oranlarda (ağırlıkça %0, 1, 2, 3 ve 5) HNT nanotüpleri, trimetilolpropan triglisidil eter ve trimetilolpropan tris(3-merkaptopropionat) monomer karışımında nanodolgu olarak kullanılmıştır. Saf HNT, saf termoset ve HNT/termoset nanokompozitlerinin yapısal özellikleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), termal özellikleri ise termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. HNT nanotüplerinin termoset matris içindeki dağılımı taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gözlemlenmiştir. Termoset matrisine değişen miktarlarda HNT nanodolgu eklenmesinin mekanik özellikler üzerindeki etkisi çekme testi ile belirlenmiştir. En gelişmiş mekanik özellikler, HNT ile termoset matris arasındaki etkili etkileşimleri destekleyen en iyi dağılım nedeniyle ağırlıkça %3 saf HNT içeren nanokompozitte tespit edilmiştir. Matrisine eklenen HNT'nin daha fazla artması nanotüplerin aglomerasyonuna ve dolayısıyla mekanik özelliklerin bozulmasına neden olmuştur.

Mechanical characterization of halloysite/thermoset nanocomposites prepared by thiol-epoxy click reaction

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 May 2024

Received in revised form 2 July 2024

Accepted 22 July 2024

Available online

Keywords:

Halloysite

Mechanical properties

Nanocomposite

Thermosets

Thiol-epoxy click chemistry

ABSTRACT

In this study, thermoset nanocomposites containing pure halloysite (HNT) were prepared by thiol-epoxy click reaction. HNT nanotubes with different concentrations (0, 1, 2, 3 and 5 wt%) were used as nanofiller in a mixture of trimethylolpropane triglycidyl ether and trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) monomers. The structural and thermal properties of pure HNT, neat thermoset and HNT/thermoset nanocomposites were investigated by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The distribution of HNT nanotubes in the thermoset matrix was observed by scanning electron microscopy (SEM). The effect of various HNT loadings into the thermoset matrix on the mechanical properties was determined by tensile test. The most improved mechanical properties were detected in the nanocomposite including 3 wt% pure HNT due to the best dispersion of nanofiller and effective interactions between HNT and thermoset matrix. Further increase in the amount of HNTs resulted in agglomeration of nanotubes and hence deterioration of mechanical properties.

I. GİRİŞ

Nanomalzemelerin polimer matrislerine dahil edilmesi polimerlerin özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır [1-4]. Polimer matris ile fiziksel ve kimyasal olarak kolayca birleştirilebilen potansiyel bir

*Sorumlu yazar. Tel.: +90-226-815-5424; e-mail: seda.acar@yalova.edu.tr

dolgu maddesi olan haloysit nanotüpleri, polimerlerin termal ve mekanik özelliklerini geliştirmek için kullanılan nano boyutlu malzemeler arasındadır [5, 6]. Haloysit (HNT), $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ temel formülüne sahip olan ve doğal olarak bulunabilen bir tür nanomalzemedir [2, 7]. Nano ölçekli iç ve dış çaplar ile boru şeklinde bir morfolojiye sahip olan bu silindirik silikat bazlı kil yapıları, karbon nanotüplere göre daha kolay elde edilebilir ve çok daha ekonomiktir [8-10]. Ayrıca, yüksek uzunluk/çap oranı, biyouyumluluk ve yüksek işlevsellik gibi benzersiz özellikleri, termoplastik ve termoset nanokompozit üretimi de dahil olmak üzere farklı uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır [6, 11, 12].

Termoset nanokompozitler, gelişmiş özellikler elde etmek amacıyla termoset polimer matrislerin nano ölçekli dolgu maddeleriyle birleşimiyle oluşur [13]. Nanodolguların polimer matrisi içindeki dağılımı, nanokompozitin performansını belirlemede kritik bir rol oynar ve homojen bir dağılım gelişmiş mekanik özellikler ve yapısal bütünlük sağlar [14, 15].

Click kimyası verimlilik, seçicilik ve çok yönlülük ile karakterize edilen yeni nesil kimyasal reaksiyonları içermektedir [16, 17]. Click reaksiyonlarını sınıflandırmak için şu kategoriler kullanılmaktadır: (a) Diels-Alder reaksiyonu gibi doymamış bileşik siklokatılmaları, (b) aziridin ve epoksiler gibi halka açma reaksiyonları, (c) hidrazon, üre veya tiyoüre sentezi gibi aldol olmayan karbonil kimyası, (d) tiyol-en ve Michael katılmaları gibi karbon-karbon çoklu bağ katılmaları [18, 19]. Click reaksiyonları arasında tiyol-epoksi reaksiyonu, hidroksil ve tiyoeter gruplarının tek adımda oluşmasını ve bu grupların metal içermeyen katalizör sistemi ile karmaşık yapılara dönüştürülmesini sağlaması nedeniyle oldukça ilgi çekicidir [20, 21]. Son zamanlarda tiyol-epoksi click kimyası, polimer nanokompozitleri üretmek için kullanılan yöntemlerden biri haline gelmiştir [22, 23]. Ayrıca tiyol-epoksi click reaksiyonu, fonksiyonlandırılmış polimerler ve çapraz bağlı ağ yapıları ile kaplamalar, yapıştırıcılar ve biyomedikal malzemeler dahil olmak üzere gelişmiş malzemelerin sentezi için kullanılmaktadır. Tiyol-epoksi click reaksiyonu, tiyol (-SH) ve epoksi ($-O-CH_2-CH_2-$) fonksiyonel grupları arasında kovalent bağlar oluşturmak için kullanılan ve genellikle bir Lewis asidi veya baz katalizörü tarafından kolaylaştırılan kararlı bir tiyoeter bağı ($-S-CH_2-CH_2-O-$) oluşturmak üzere bir hidroksil grubunun salınmasıyla gerçekleşen oldukça etkili bir kimyasal süreçtir [24]. İlimli koşullar altında hızla ilerleyen bu reaksiyon, moleküler düzeyde kovalent bağların oluşumunu kolaylaştırarak elde edilen kompozitlerde gelişmiş mekanik özellikler, termal stabilite ve kimyasal direnç sağlar.

Literatürde HNT ile polimer nanokompozitlerin hazırlandığı çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak tiyol-epoksi click reaksiyonu kullanılarak HNT içeren termoset nanokompozitlerin hazırlanmasına yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada, farklı oranlarda saf HNT nanodolgunu içeren (%0, 1, 2, 3 ve 5) termoset nanokompozitler, trimetilolpropan triglisidil eter ve trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) monomerleri ile 1-metilimidazol katalizörü varlığında tiyol-epoksi click reaksiyonu kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen termoset nanokompozitlerin yapısal, termal ve morfolojik karakterizasyonu sırasıyla FT-IR, TGA ve SEM yöntemleri ile incelenmiştir. Ayrıca, HNT nanodolgununun nihai nanokompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi çekme testi ile değerlendirilmiştir.

II. DENEYSEL METOT

2.1 Malzemeler

Tiyol-epoksi click reaksiyonunda, epoksi matrisi olan trimetilolpropan triglisidil eter (TTE, teknik sınıf, Sigma Aldrich) ve tiyol matrisi olan trimetilolpropan tris(3-merkaptopropiyonat) (TMPMP, $\geq 95\%$, Sigma Aldrich) bileşikleri saflaştırılmadan temin edildiği haliyle kullanılmıştır. Ayrıca katalizör olarak 1-metilimidazol (1-MI, %99, Acros Organics) kullanılmıştır. Halosit nanotüpleri, Sigma Aldrich'ten satın alınmış ve formülasyonlarda kullanılmadan önce 24 saat boyunca 100 °C'de vakum etüvünde tutulmuştur.

2.2 Karakterizasyon

HNT içeren termoset nanokompozitlerin kimyasal yapıları, tek yansımali elmas kristali içeren ATR modülüne sahip bir Bruker-Tensor II FT-IR spektrometresinde ortam sıcaklığında 500-4000 cm^{-1} dalga boyunda incelenmiştir.

Termogravimetrik analiz Perkin-Elmer Diamond TA/TGA ile 10 °C/dk ısıtma hızı ve 30 ila 600 °C arasında, 200 mL/dk azot akışı ile gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin mekanik özellikleri, çekme testi cihazı olarak kullanılmak üzere katı hal çekme testi geometrisi ile donatılmış bir rotasyonel dinamik salınımlı reometre (Discovery Hybrid Rheometer-1, DHR-1, TA, ABD) ile ASTM D412 standardına göre analiz edilmiştir. Kalınlığı ölçülen ve 10 mm eninde şerit şeklinde kesilen numunelerin çekme testleri oda sıcaklığında ve 10 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir.

Nanokompozitlerin ortalama nanodolgu dağılımı ve morfolojisi Zeiss Sigma 300 Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile haritalanmıştır.

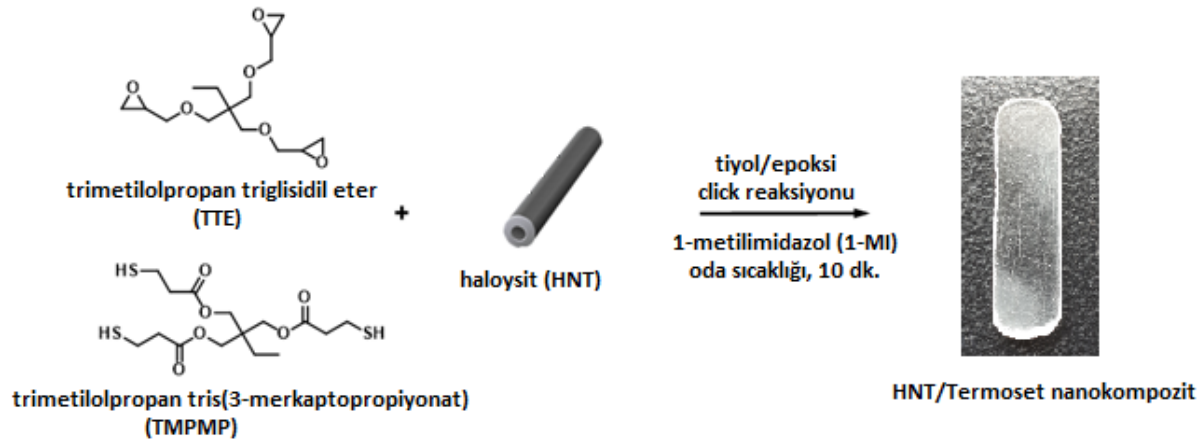
2.3 HNT/Termoset Nanokompozitlerinin Hazırlanması

TTE ve TMPMP monomerlerinin her ikisi de üç fonksiyonel gruba sahip olduğundan TTE:TMPMP oranı 1:1 mol olarak ayarlanmıştır. İlk olarak, TTE ve TMPMP deney tüpüne belirlenen miktarda konulmuş ve birkaç dakika karıştırılmıştır. Daha sonra aynı tüpe farklı miktarlarda (ağırlıkça %0, 1, 2, 3 veya 5) saf HNT ilave edilmiş ve 30 dakika boyunca ultrasonik banyo yardımıyla, daha sonra ise homojenizatör ile monomerlerin içinde dağıtılmıştır. Son olarak formülasyona 1-MI katalizörü eklenerek karıştırılmış ve elde edilen homojen çözelti şerit şeklindeki teflon kalıba dökülmüştür. HNT/termoset nanokompozitleri, tiyol-epoksi click kimyası ile ekzotermik reaksiyonun bir sonucu olarak çözücü olmadan 10 dakika sonra hızlı bir şekilde elde edilmiştir.

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

Polimer nanokompozitler, az miktarda nanodolgu maddesi içerse bile saf polimere kıyasla gelişmiş termal ve mekanik özellikler sergileyebilirler. Halosit nanotüpleri de polimerlere gelişmiş özellikler sağlayan nanodolgulardan biridir. HNT'nin bu avantajından faydalanmak için mevcut çalışmada, ağırlıkça %1, 2, 3 ve 5 oranında saf HNT içeren bir dizi termoset nanokompozit ile özellikleri kıyaslamak için HNT içermeyen saf termoset tiyol-epoksi click reaksiyonu ile TTE ve TMPMP monomerleri kullanılarak hazırlanmıştır. Burada,

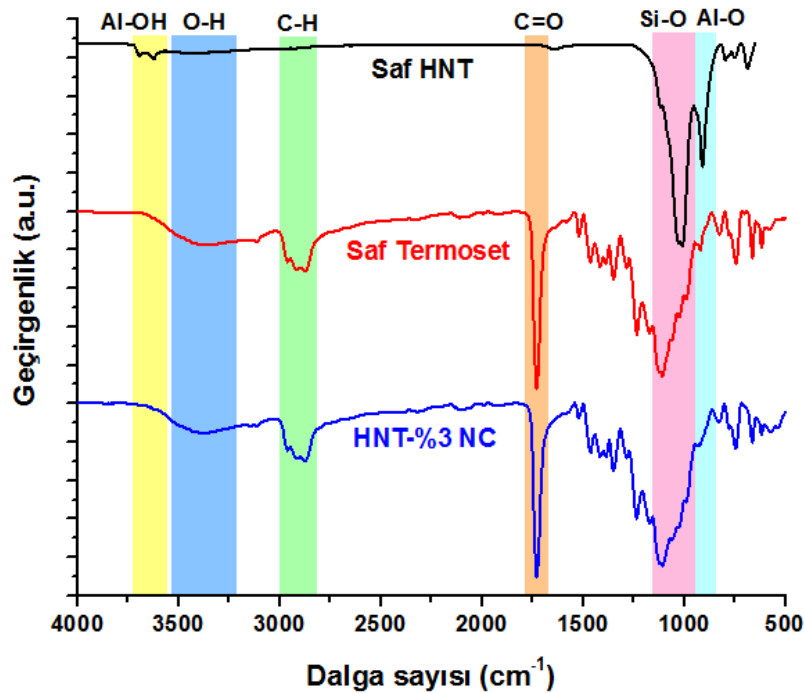
TTE'nin epoksi halkaları baz katalizör varlığında TMPMP'nin tiyol grupları tarafından açılmıştır. 1-MI, oda sıcaklığında gerçekleştirilen tüm click reaksiyonlarını etkinleştirmek için katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. HNT/termoset nanokompozitlerinin tiyol-epoksi click kimyası ile hazırlanması

3.1 FT-IR Karakterizasyonu

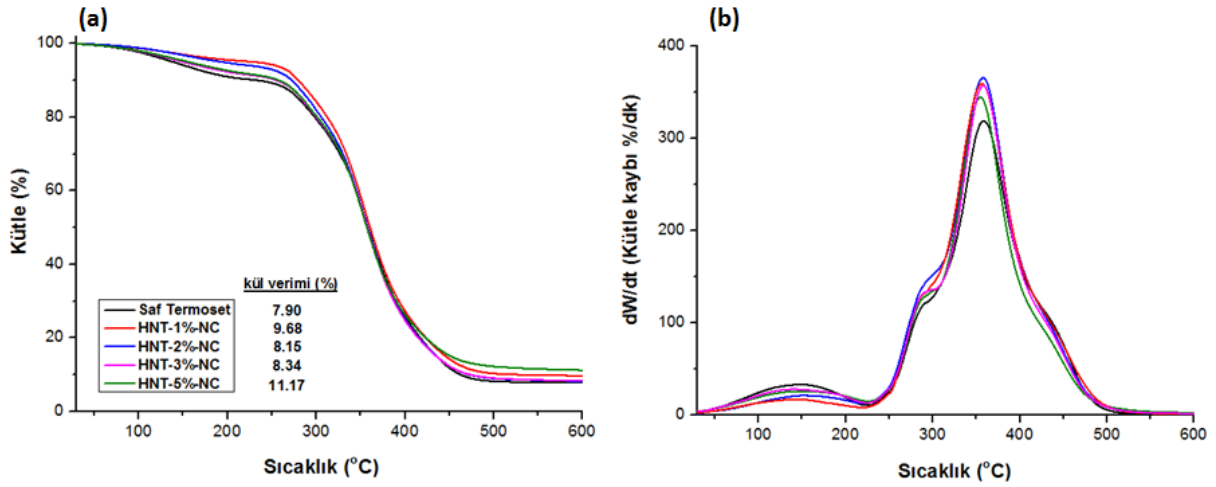
HNT/termoset nanokompozitlerinin FT-IR spektrumları Şekil 2'de verilmiştir. 3690 cm^{-1} ve 3625 cm^{-1} 'deki Al-OH gruplarının OH gerilme titreşimleri, 1020 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} 'deki O-Si-O absorpsiyonu ve 910 cm^{-1} 'deki Al-O-OH titreşim pikleri halositin karakteristik pikleridir [25]. Bu karakteristik piklerin saf termoset polimerde görülmezken nanokompozitin FT-IR spektrumunda görülmesi termoset nanokompozitin yapısında HNT varlığını kanıtlamaktadır. Ayrıca 1100 cm^{-1} civarında bulunan C-O-C bağlarına ait pikin gözlenmesi termoset nanokompozit sentezinin başarıyla gerçekleştiğini kanıtlar niteliktedir.



Şekil 2. Saf HNT, saf termoset ve %3 HNT içeren termoset nanokompozitlerin FT-IR spektrumları

3.2 Termal Karakterizasyon

Saf termoset ve hazırlanan HNT/termoset nanokompozitlerin termal karakterizasyonu TGA analizi ile belirlenmiştir. 225-500 °C arasında C-H, C-C, C-S ve C-O-C bağ kopmaları nedeniyle tek aşamalı bozunma sergileyen numunelerin TGA ve DTG eğrileri Şekil 3'te verilmiştir. Bu eğrilere göre, başlangıç (T_{10}) ve maksimum (T_{50}) bozunma sıcaklıklarında önemli bir değişiklik görülmemesine rağmen, HNT'nin matrise dahil edilmesi ve termoset yapıdaki miktarının artmasıyla katı kalıntı miktarı artmıştır. Nihai nanokompozitlerin kül miktarları, saf termosete ağırlıkça %1 saf HNT eklenmesiyle %7,90'dan %9,68'e, ağırlıkça %5 saf HNT eklenmesiyle ise %11,17'ye yükselmiştir. Bu artış, inorganik haloysit nanotüplerin polimer zincirlerinin termoset matris içindeki hareketini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır.



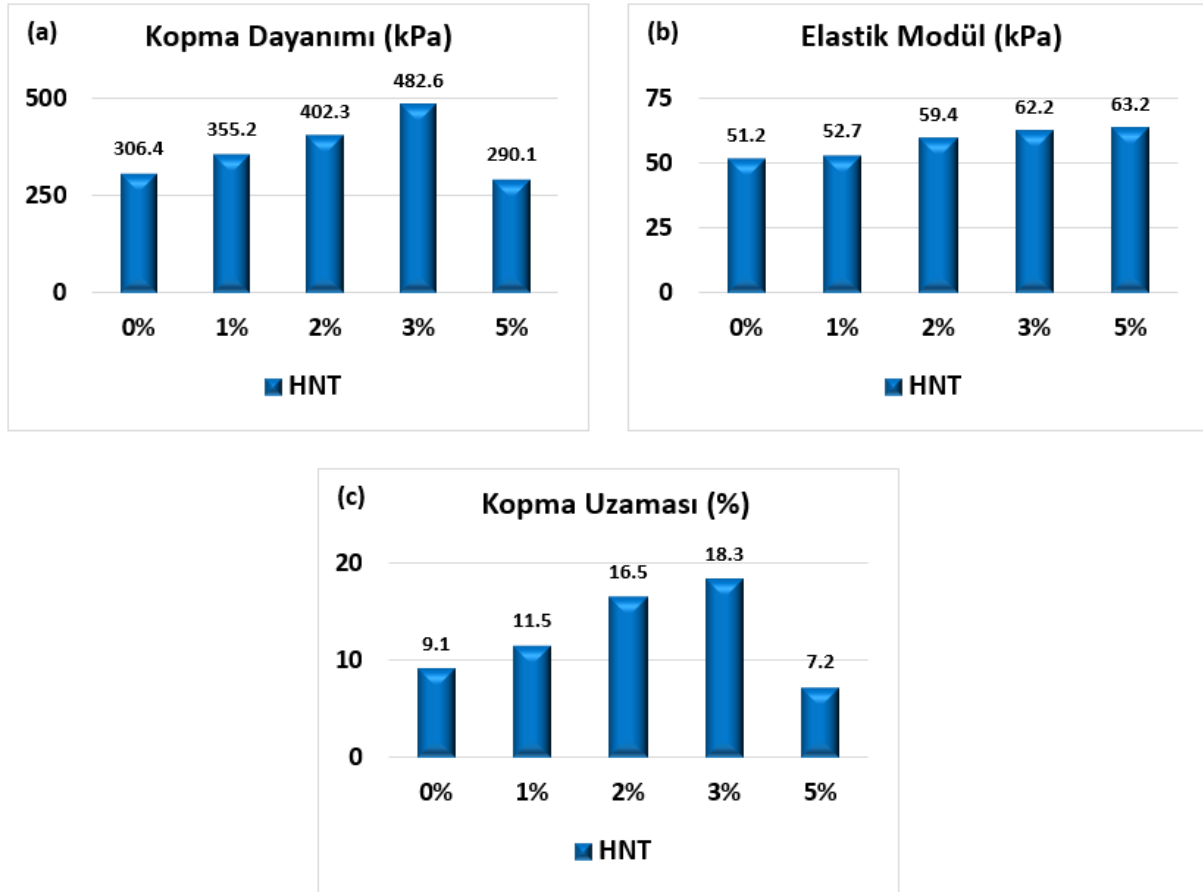
Şekil 3. Saf termoset ve nihai HNT/termoset nanokompozitlerinin (a) TGA ve (b) DTG termogramları

3.3 Mekanik Karakterizasyon

HNT/termoset nanokompozitlerin mekanik özellikleri, saf termoset ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4'te verilmiş ve Tablo 1'de özetlenmiştir. Polimer nanokompozitlerin mekanik mukavemeti, nanomalzemelerin dağılımı veya aglomerasyonunun yanı sıra polimer matris ile nanodolgu arasındaki etkileşimden büyük ölçüde etkilenir. Ayrıca, dolgu/nanodolgu türü ve miktarı kompozitlerin/nanokompozitlerin kopma dayanımı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [14]. Hazırlanan nanokompozitler arasında en gelişmiş mekanik özellikleri ağırlıkça %3 HNT içeren termoset nanokompozit göstermiştir. HNT içermeyen referans numunesinin kopma dayanımı 306,4 kPa iken, HNT-%1 NC (%1 saf HNT içeren termoset nanokompozit) ve HNT-%3 NC (%3 saf HNT içeren termoset nanokompozit) için bu değer sırasıyla 355,2 ve 482,6 kPa'dır. Saf termoset ile karşılaştırıldığında, tiyol-epoksi click kimyası ile hazırlanan termoset nanokompozitlerin kopma dayanımı, matrise ağırlıkça %3 oranında HNT nanodolgusu eklenerek %57 oranında artırılmıştır. Ayrıca, en gelişmiş mekanik mukavemet %3 HNT kullanılarak elde edilmiş olsa da, ağırlıkça %1 HNT kullanıldığında bile, kopma dayanımı %16 oranında artmıştır. Kopma dayanımı ağırlıkça %3'e kadar HNT miktarındaki artışa paralel olarak artmış, ancak %5 HNT kullanıldığında, termoset matristeki olası aglomerasyonlar nedeniyle oldukça şiddetli şekilde azalmıştır (Şekil 4-a).

Nihai nanokompozitlerin elastik modülü de nanodolgunun takviye etkisi ve artan rijitlik nedeniyle, matrise HNT eklenmesi ve miktarının artmasıyla paralel olarak artmıştır (Şekil 4-b).

Elde edilen nanokompozitlerin kopmadaki uzama değerleri, saf HNT'nin %1'den %3'e kadar eklenmesiyle kademeli olarak artmıştır. Bu değer referans numuneye %3 HNT ilavesi ile 9,1'den 18,3'e yükselerek %101 gibi yüksek bir oranında artmıştır. Daha fazla HNT eklenmesiyle ise (ağırlıkça %5), ilgili nanokompozitin kopma uzaması değeri HNT'nin olası topaklanmaları nedeniyle azalmıştır (Şekil 4-c).



Şekil 4. Saf termoset ile nihai HNT/termoset nanokompozitlerinin (a) kopma dayanımı, (b) elastik modülü ve (c) kopma uzaması

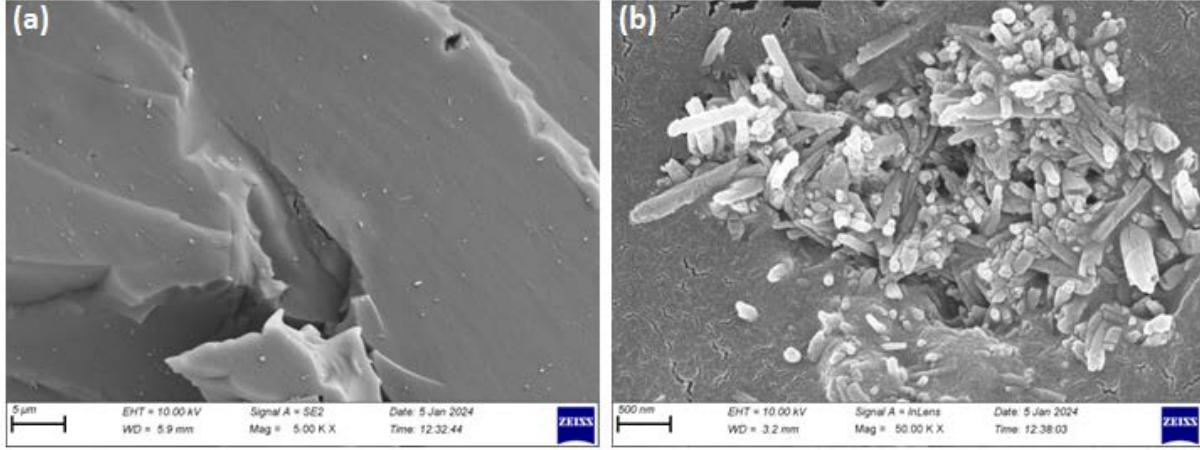
Tablo 1. HNT/termoset nanokompozitlerin mekanik özellikleri

Örnek	Kopma Dayanımı (kPa)	Elastik Modülü (kPa)	Kopmadaki Uzama (%)
Saf termoset (referans)	306,4	51,2	9,1
HNT-%1 NC	355,2	52,7	11,5
HNT-%2 NC	402,3	59,4	16,5
HNT-%3 NC	482,6	62,2	18,3
HNT-%5 NC	290,1	63,2	7,2

3.4 Morfolojik Karakterizasyon

Çekme testi sonuçlarına göre %3 HNT içeren termoset nanokompozit daha gelişmiş mekanik özellikler gösterdiği için bu nanokompozitteki HNT nanodolgununun termoset matriste daha homojen bir şekilde dağıldığı öngörülmektedir. Bu nedenle, bu nanokompozitin çekme testinde kopan yüzeyinden morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. HNT-%3 NC'ye ait farklı büyütmelelerdeki SEM

görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. Beyaz kısımlar haloysit nanotüplerini, gri alanlar ise termoset matrisi temsil etmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, HNT'nin termoset matris içinde oldukça homojen dağıldığı görülmektedir. Bu sonuç HNT/termoset nanokompozitinin yüksek mekanik özellikler sergilemesiyle uyumludur. Görüntünün büyütme oranı artırıldığında ise yer yer olası HNT aglomerasyonları gözlenmiştir. Bu durum, nanomalzemeler için beklenen bir sonuçtur.



Şekil 5. HNT-%3 NC'nin kopma yüzeylerinin (a) düşük (5 µm) ve (b) yüksek (500 nm) büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, HNT içeren termoset nanokompozitler tiyol-epoksi click kimyası ile hazırlanmıştır. Hazırlanan termoset nanokompozitlerin kimyasal yapıları FT-IR spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Termal analiz sonucunda, hazırlanan nanokompozitlerin saf termosete kıyasla daha yüksek kül miktarı ve dolayısıyla yanmaya karşı daha fazla dayanım gösterdiği sonucu çıkarılmıştır. Nanotüplerin varlığı ve aglomere/aglomere olmayan dağılımları SEM analizi ile doğrulanmıştır. Ayrıca, çekme testi sonuçlarına göre, termoset matrise ağırlıkça %3 HNT yüklenmesiyle nanokompozitlerin en gelişmiş mekanik özellikleri sergilediği belirlenmiştir. Tiyol-epoksi click reaksiyonu ile hazırlanan termoset nanokompozitlerin kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri, saf termosete kıyasla, matrise ağırlıkça %3 HNT eklenmesiyle sırasıyla %57 ve %101 oranında artmıştır. Ayrıca, nanokompozitlerdeki nanodolgu miktarının artmasıyla, rijitlik ve dolayısıyla elastik modül değerleri de artmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 2022/AP/0004 numaralı Yalova Üniversitesi BAPKO Araştırma Projesi kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Bekin Acar, S, Ozdemir K, Raihane M, Lahcini M, Tasdelen MA (2023) Thermoset nanocomposites reinforced by vinyl-functionalized halloysite. *Polymer Composites* 44(1):148-155.
2. Hamou KB, Kadimi A, Meri RM, Gaidukov S, Kaddami H, Raihane M, Lahcini M, Erchiqui F (2020) Synergistic effect of halloysite nanotube and nanocellulose on thermal and mechanical properties of poly (ethylmethacrylate-co-acrylonitrile) bionanocomposites. *Journal of Renewable Materials* 8(3):301-317.

3. Cecílio DM, Cerrada ML, Perez E, Fernandes A, Lourenço JP, McKenna TFL, Ribeiro MR (2023) A novel approach for preparation of nanocomposites with an excellent rigidity/deformability balance based on reinforced HDPE with halloysite. *European Polymer Journal* 184, 111765.
4. Ming Y, Zhou Z, Hao T, Nie Y (2022) Polymer Nanocomposites: Role of modified filler content and interfacial interaction on crystallization. *European Polymer Journal* 162, 110894.
5. Liu M, Jia Z, Jia D, Zhou C (2014) Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. *Progress in polymer science* 39(8):1498-1525.
6. Açar SB, Tasdelen MA, Karaağaç B (2023) Halloysit içeren stiren-bütadien kauçuk nanokompozitlerinin hazırlanması ve mekanik özelliklerinin incelenmesi. *Journal of Innovative Engineering and Natural Science* 3(2):89-102.
7. Hemmatpour H, Haddadi-Asl V, Khanipour F, Stuart MC, Lu L, Pei Y, Mamaqani HR, Rudolf P (2022) Mussel-inspired grafting pH-responsive brushes onto halloysite nanotubes for controlled release of doxorubicin. *European Polymer Journal* 180, 111583.
8. Murphy Z, Kent M, Freeman C, Landge S, Koricho E (2020) Halloysite nanotubes functionalized with epoxy and thiol organosilane groups to improve fracture toughness in nanocomposites. *SN Applied Sciences* 2(12), 2130.
9. Acar SB, Ciftci M, Bouharras FE, Raihane M, Tasdelen MA (2021) In-situ preparation of halloysite nanotube-epoxy termoset nanocomposites via light-induced cationic polymerization. *European Polymer Journal* 158, 110682.
10. Lvov YM, Shchukin DG, Mohwald H, Price RR (2008) Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents. *ACS nano* 2(5):814-820.
11. Turp O, Acar SB, Ozdemir K, Bouharras FE, Raihane M, Tasdelen MA (2020) Halloysite Containing Thermoset Nanocomposites via Free Radical Photocrosslinking Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics* 221(21), 2000197.
12. Kausar A (2018) Review on polymer/halloysite nanotube nanocomposite. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 57(6):548-564.
13. Saleem H, Edathil A, Ncube T, Pokhrel J, Khoori S, Abraham A, Mittal V (2016) Mechanical and thermal properties of termoset-graphene nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* 301(3): 231-259.
14. Açar SB, Taşdelen MA, Karaağaç B (2023) The effect of POSS nanoparticles on crosslinking of styrene-butadiene rubber nanocomposites. *Turkish Journal of Chemistry* 47(2):417-425.
15. Koerner H, Misra D, Tan A, Drummy L, Mirau P, Vaia R (2006) Montmorillonite-thermoset nanocomposites via cryo-compounding. *Polymer* 47(10):3426-3435.
16. Binder WH, Sachsenhofer R (2008) 'Click'chemistry in polymer and material science: an update. *Macromolecular Rapid Communications* 29(12-13):952-981.
17. Hoyle CE, Lowe AB, Bowman CN (2010) Thiol-click chemistry: a multifaceted toolbox for small molecule and polymer synthesis. *Chemical Society Reviews* 39(4):1355-1387.
18. Uygun M, Tasdelen MA, Yagci Y (2010) Influence of type of initiation on thiol-ene "click" chemistry. *Macromolecular Chemistry and Physics* 211(1):103-110.
19. Arslan M, Acik G, Tasdelen MA (2019) The emerging applications of click chemistry reactions in the modification of industrial polymers. *Polymer Chemistry* 10(28):3806-3821.
20. De S, Khan A (2012) Efficient synthesis of multifunctional polymers via thiol-epoxy "click" chemistry. *Chemical Communications* 48(25):3130-3132.
21. Stuparu MC, Khan A (2016) Thiol-epoxy "click" chemistry: Application in preparation and postpolymerization modification of polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 54(19):3057-3070.
22. Purut Koc O, Bekin Acar S, Uyar T, Tasdelen MA (2018) In situ preparation of termoset/clay nanocomposites via thiol-epoxy click chemistry. *Polymer Bulletin* 75:4901-4911.
23. Arslan M, Tasdelen MA (2017) Polymer nanocomposites via click chemistry reactions. *Polymers* 9(10), 499.
24. Guzmán D, Ramis X, Fernández-Francos X, Serra A (2015) Preparation of click thiol-ene/thiol-epoxy termosets by controlled photo/thermal dual curing sequence. *RSC advances* 5(123):101623-101633.
25. Cabrera IC, Berlioz S, Fahs A, Louarn G, Carriere P (2020) Chemical functionalization of nano fibrillated cellulose by glycidyl silane coupling agents: A grafted silane network characterization study. *International Journal of Biological Macromolecules* 165:1773-1782.