



**PREPARATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE)/CLAY NANOCOMPOSITES AND INVESTIGATION OF SOME PHYSICAL PROPERTIES**

**Adnan KURT\*, Zeynep ÇAĞLAYAN, Hatice Sultan BEKTAŞ**

*Adıyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ADIYAMAN*

**Received/Geliş: 28.06.2013 Revised/Düzelme: 01.10.2013 Accepted/Kabul: 12.12.2013**

---

**ABSTRACT**

In the present study, the synthesis, characterization, thermal and optical properties of poly(methyl methacrylate)(PMMA)/organomodified montmorillonit clay (OMTAB) nanocomposites were investigated. PMMA/nanoclay composites were synthesized by in situ polymerization method. Organomodified montmorillonit clay and PMMA/OMTAB nanocomposites were characterized by FTIR technique. The interlayer spacing of the organoclay platelets and the polymer clay nanocomposites were determined by X-ray diffraction spectroscopy. It was determined that the clay dispersion in the polymer matrix was exfoliated behavior. Thermal behaviors and thermal degradation activation energies of nanocomposites were determined by thermogravimetric analysis method (TGA). Polymer/nanocomposite thin films on the quartz surface were prepared by spin coating technique. The optical properties were obtained by measuring transmittance values in a UV-VIS spectrophotometer.

**Keywords:** Polymer/clay nanocomposites, exfoliation/intercalation, thermal degradation kinetics, optical properties.

**POLİ(METİL METAKRİLAT)/KİL NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**ÖZET**

Mevcut çalışmada, poli(metil metakrilat)(PMMA)/organo modifiye montmorillonit kil (OMTAB) nanokompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu, termal ve optik özellikleri incelendi. PMMA/nanokil kompozitleri yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlandı. FT-IR tekniği ile organo modifiye kil ve PMMA/OMTAB nanokompozitleri karakterize edildi. Organokillerin ve hazırlanan polimer kil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları X-ışını difraksiyonu (XRD) ile aydınlatıldı ve polimer matriksi içinde kil dağılımının exfoliye dağılımı sergilediği belirlendi. Nanokompozitlerin termal davranışları ve termal bozunma aktivasyon enerjileri termogravimetrik analiz metodu (TGA) kullanılarak araştırıldı. Spin kaplama tekniği ile quartz cam yüzey üzerinde polimer/nanokompozit ince filmleri hazırlandı. UV-VIS spektrofotometrede geçirgenlik değerleri ölçülerek optik özellikleri belirlendi.

**Anhtar Sözcükler:** Polimer/kil nanokompozitler, exfolasyon/interkalasyon, termal degradasyon kinetiği, optik özellikler.

---

\*Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: akurt@adiyaman.edu.tr, tel: (416) 223 38 00 / 3033

## 1. GİRİŞ

Polimer kil nanokompozitleri, katkısız polimerler ile karşılaştırıldığında, ileri düzeyli fiziksel, mekaniksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı günümüzde güncel çalışma alanları içindedir [1,2]. Polimer kil nanokompozitleri, genel olarak, bir polimer matrisi içinde nanokil tabakalarının dağılması sonucu hazırlanmaktadır [3]. Öte yandan, poli(metil metakrilat) (PMMA) kolay işlenebilen, termal kararlılığı, mekaniksel ve elektriksel direnç vb. özellikleriyle değişik amaçlarda kullanılan önemli bir sanayi termoplastiğidir. PMMA polimer-kil içerikli çok sayıda nanokompozitin farklı yöntemler uygulanarak hazırlandığı ve bu malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelendiği çalışmalar literatürde görülmektedir [4-10]. Wang ve arkadaşları [4] uzun zincirli kuarterner amonyum tuzu ile montmorillonit (MMT) kilini modifiye ederek çözeltide birleştirme yöntemi ile PMMA/kil nanokompozitlerini hazırlamışlardır. XRD, TEM, SEM ve UV-VIS teknikleri ile yapılan analizlerden MMT tabakalarının PMMA matrisi içinde tamamen dağıldığı (exfoliyasyon yapı) bildirilmiştir. TGA analizlerinden nanokompozitlerin işlenmemiş polimere göre daha yüksek termal dayanım gösterdiği, kil oranı arttıkça mekaniksel ve camı geçiş sıcaklıklarında önemli derecede artış olduğu, alev geciktirici özellik sergilediği bildirilmiştir. Hu ve arkadaşları [5] tarafından yapılan diğer bir çalışmada, araştırmacılar yerinde polimerizasyonu tekniği ile PMMA/silika nanokompozitlerini hazırlamış, termal degradasyon kinetiğini inceleyerek termal bozunma aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. Lerari ve arkadaşları [6] brom aktif uçlu organomodifiye killeri hazırlamış ve ATRP başlatıcısı olarak kullanarak kil yüzeyinde MMA'nın atom transfer radikal polimerizasyonu ile graflaşmasını başarmışlardır. Tamamen exfoliyasyon yapıları nanokompozitler elde edilmiş ve bunların bazı fiziksel özellikleri araştırılmıştır. Lee ve arkadaşları [7], PMMA esaslı blend polimerlerin doğal ve organomodifiye MMT kili ile olan nanokompozitlerini hazırlamış, exfoliyasyon/interkalasyon yapılarını belirlemişlerdir. Bu nanokompozitlerin reolojik özelliklerini detaylıca araştırmışlardır. Kazutoshi yaptığı bir çalışmada [8] nanokompozit hidrojellerin sentez ve karakterizasyonu ile ilgili detaylı bilgi vermektedir. Clois ve Gary [9] polimer kil nanokompozitlerinin gaz bariyer ve alev geciktirici özelliklerini bildirmişlerdir. Wang ve Chen [10] diaminlerle modifiye edilmiş organokil/PMMA nanokompozitlerini eriyikte birleştirme yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Nanokompozitlerin dielektrik özelliklerini incelemişler ve kil yüklenmesine bağlı olarak özellikle yüzeyler arası polarizasyondan kaynaklanan dielektrik kayıp ve dielektrik geçirgenlik değerlerinde önemli artışların meydana geldiği tespit edilmiştir.

Üstte verilen literatür özeti, polimer kil nanokompozitler üzerinde yapılan farklı çalışma alanlarını göstermektedir. Organokil yüklenmesiyle özellikle yanma dirençlerinde meydana gelen değişimler çalışmaların çoğunluğunu oluşturmaktadır. Buna rağmen, polimer kil nanokompozitlerin termal bozunma kinetiği ve özellikle optik özellikleri üzerinde çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu nedenle; mevcut çalışma, en yaygın polimer türlerinden biri olan poli(metil metakrilat)'ın, organomodifiye kil ile oluşturduğu nanokompozitlerin sentezini, termal bozunma kinetiğini ve optik özelliklerini araştırmaktadır.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 2.1. Kimyasal Maddeler

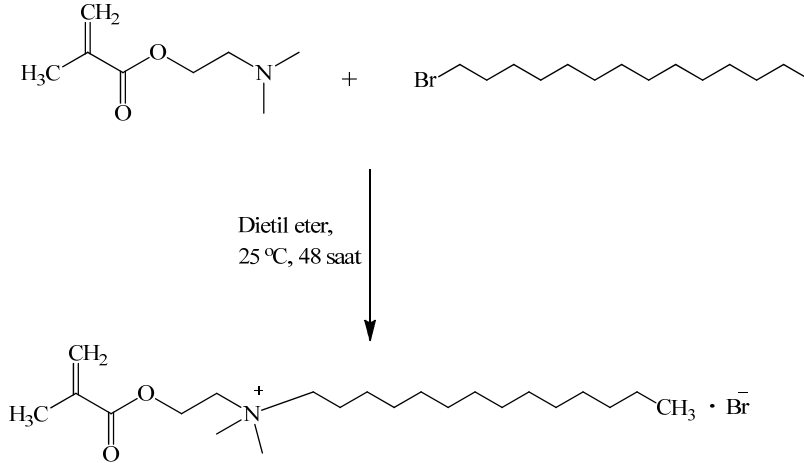
1-bromotetradekan, 2-(dimetilamino) etil metakrilat ve katyon değişim kapasitesi bilinen doğal Na-Montmorillonite K-10 kili (KDK = 120 meq/100 g kil) Sigma-Aldrich firmasından hazır temin edildi. Metilmetakrilat (Sigma-Aldrich) monomeri polimerizasyon öncesi %5'lik NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilerek saflaştırıldı. Benzoil peroksit (Merck) metil alkolde kristallendirildikten sonra polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanıldı.

## 2.1. Enstrümental Teknikler

Organomodifiye kil ve polimer-kil nanokompozitlerinin FT-IR spektrumları bir Perkin Elmer Spectrum 100 ile kaydedildi. XRD analizlerinde Rigaku RINT 2000 Sistemi Kutup Şekli (Pole Figure) analiz sistemi kullanıldı. Nanokompozitlerin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile araştırıldı. Bu amaçla SEIKO SII 7300 TG/DTA sistemi kullanılarak nanokompozitler 10 °C/dakika ısıtma hızıyla azot gazı atmosferinde oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar kontrollü olarak ısıtıldı. Laurell WS-400-6NPP-Lite spin kaplama cihazı ile polimer nanokompozitlerin ince filmleri hazırlandı. UV-VIS ölçümleri bir Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS Spectrophotometer ile 300 nm - 700 nm dalgaboyu aralığında kaydedildi.

## 2.2. 2-Metakriloiloksietil Tetradesil Dimetil Amonyum Bromür (MTAB) Sentezi

2-metakriloiloksietil tetradesil dimetil amonyum bromür (MTAB) kuaterner amonyum tuzu sodyum montmorillonit kilinin organik modifikasyonunda yüzey aktif madde olarak kullanıldı. MTAB, 1-bromotetradekanın (1.018 mol, 8.82g) dietil eter çözücüsünde 2-(dimetilamino) etil metakrilat (0.93mol, 10g) üzerine damla damla ilave edilmesi ve karışımın oda sıcaklığında 48 saat süreyle magnetik karıştırıcıda karıştırılması sonucunda Şema 1'de özetlendiği gibi kuaternerizasyon tepkimesi sonucu [11] hazırlandı. Süre sonunda, oluşan beyaz çökelek süzüldü. Dietil eter ile üç kez yıkandı ve daha sonra etil asetatta kristallendirildi.



Şema 1. 2-metakriloiloksietil tetradesil dimetil amonyum bromür sentezi

## 2.4. Na-MMT Kilinin Organomodifikasyonu

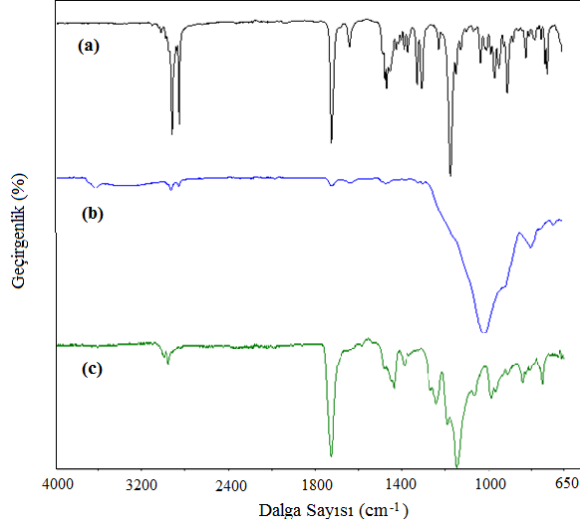
1.5 g sodyum montmorillonit kili 750 mL saf su bulunan 1 L'lik beher içinde homojen karışım elde edilinceye kadar 12 saat süreyle magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Süre sonunda, aynı bir beherde; 0.8594g MTAB (kilin KDK değeriyle hesaplanan miktarının kütlece %10 fazlası) 100 ml saf su içerisinde çözüldü ve önceki aşamada elde edilmiş kil karışımına eklendi. Katyon değişiminin tamamlanması amacıyla, karışım oda sıcaklığında 24 saat süre ile karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü ve saf su ile yıkandı. Bromür varlığı yıkama süzütüsününün 0.1 M AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ile titrasyonundan test edildi. Bromür iyonları tükeninceye kadar yıkamaya devam edildi. Organik modifiye kil (OMTAB) vakumlu etüvde oda sıcaklığında 24 saat süreyle kurutuldu. Daha sonra OMTAB kili havanda dövülerek toz haline getirildi ve 21 mikronluk elekten elendi.

### **2.5. Polimetilmetakrilat-OMTAB Nanokompozitlerin Sentezi**

OMTAB organokili kullanılarak, metil metakrilatın kütlece %1, %3 ve %5 organo modifiye kil içeren nanokompozitleri, yerinde polimerizasyon metodu ile hazırlandı. Nanokompozit sentezi için; her bir polimerizasyon tüpüne 5 g metil metakrilat monomeri ve metil metakrilatın kütlece %1, %3 ve %5 oranında OMTAB organokili eklendi. Karışım magnetik karıştırıcı ile 1 saat süreyle karıştırıldı. Bu karışıma benzoil peroksit (0.05 g) ilave edildi ve karışım 15 dakika Argon gazı altında tekrar karıştırıldı. Polimerizasyon tüpü, önceden 60 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı ve 1 saat sonunda polimerizasyon sonlandırıldı. Polimer çözeltisi metanol içinde çöktürüldü ve vakum altında kurutuldu.

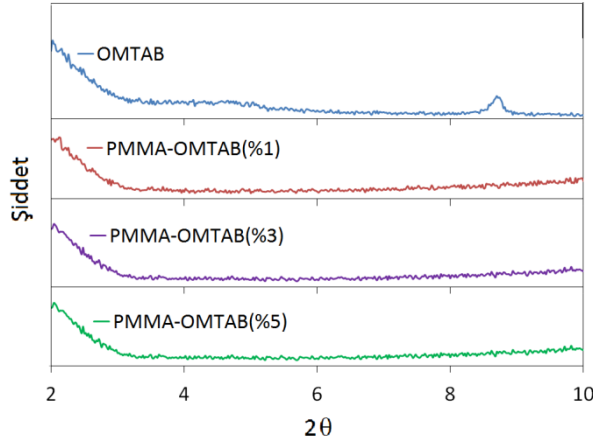
### **3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA**

2-metakriloiloksietil tetradesil dimetil amonyum bromür (MTAB) kuaterner amonyum tuzunun FTIR spektrumunda (Şekil 1a), 2850-3020  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi, 1719  $\text{cm}^{-1}$  ester karbonili, 1634  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C=C gerilmesi, 1168  $\text{cm}^{-1}$  C-O-C asimetric gerilmesini göstermektedir. Na-MMT doğal kilinin MTAB ile organo modifikasyonu FTIR tekniği ile kolaylıkla test edilebilmektedir. Organomodifiye edilmiş kilin FTIR spektrumunda hem kile ait hem de MTAB'dan kaynaklanan bandların görülmesi gerekmektedir. OMTAB'ın FTIR spektrumunda (Şekil 1b), 3600  $\text{cm}^{-1}$  ve 1010  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bandlar sırasıyla kilden kaynaklanan O-H gerilmesi ve Si-O-Si gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Ayrıca, aynı spektrumda yer alan 2850-3020  $\text{cm}^{-1}$  (alifatik C-H gerilmesi), 1717  $\text{cm}^{-1}$  (ester karbonili), 1634  $\text{cm}^{-1}$  (alifatik C=C gerilmesi) ve 1168  $\text{cm}^{-1}$  (C-O-C asimetric gerilmesi) bandları ise MTAB birimini karakterize etmektedir. Kil ve MTAB birimlerini karakterize eden bandların tek spektrumda görülmesi, saf kilin organik modifiye olduğunu karakterize etmiştir. Benzer yaklaşım Wang ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [12]. Şekil 1c, %3 organo kil içeren PMMA-OMTAB nanokompozitine ait FTIR spektrumunu göstermektedir. Buradaki en karakteristik sinyaller PMMA birimine atfedilen 2850-2950  $\text{cm}^{-1}$  alifatik C-H gerilmesi, 1720  $\text{cm}^{-1}$  -COO ester karbonili gerilmesi, 1168  $\text{cm}^{-1}$  C-O-C asimetric gerilme titreşimlerine ait sinyallerdir. Düşük katkı yüzdesinden dolayı organokile (OMTAB) ait sinyaller görülmemektedir. Ancak 3600  $\text{cm}^{-1}$ 'de O-H gerilmesine atfedilen kısmi yayvanlık OMTAB'ı karakterize ettiği düşünülmüştür. Diğer kil yüzdeliklerinde hazırlanan PMMA-OMTAB nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında da benzer davranışlar görüldüğünden, bu kompozitlere ait sinyaller makale içinde yer verilmemiştir.



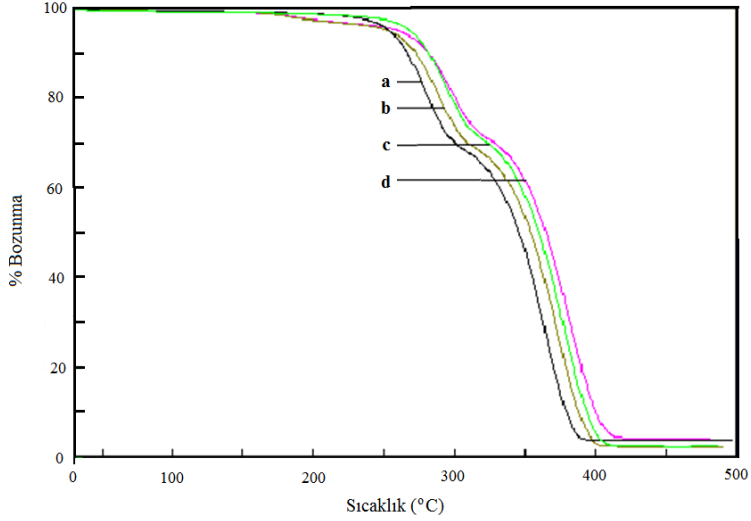
Şekil 1. FTIR spektrumları: a) MTAB, b) OMTAB, c) PMMA-OMTAB (%3)

Hazırlanan polimer kil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları ve polimer matrisi içinde kil dağılımının exfoliye/interkale davranışları X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği ile incelendi. Organomodifiye kilin (OMTAB) XRD analizi Şekil 2’de gösterildi. Literatürde Na-MMT doğal kiline ait kırınım açısı ( $2\theta$ )  $9,9^\circ$  dolaylarındadır [13]. Doğal kil MTAB ile modifiye edildiğinde  $2\theta$  açısı daha düşük değerlere kaymakta ve  $8,66^\circ$  de küçük bir pik,  $4,60^\circ$  de ise oldukça yayvan bir pik şeklinde görülmektedir. Kil tabakaları arasındaki bu interkalasyon değişimi, kil tabakalarının kısmen birbirinden ayrıldığını ve doğal kilin organomodifikasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir [14]. Aynı zamanda Şekil 2, %1, %3 ve %5 OMTAB içeren PMMA-OMTAB nanokompozitlerine ait XRD eğrilerini göstermektedir. Bu eğrilerde, test edilen  $2\theta$  açısı bölgesinde herhangi bir pikin görülmemesi, kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılarak polimer nanokompozitlerin exfoliye davranış sergilediğini kanıtlamaktadır. Gözlemlenen bu özellik literatürle uyum içindedir [12,15].

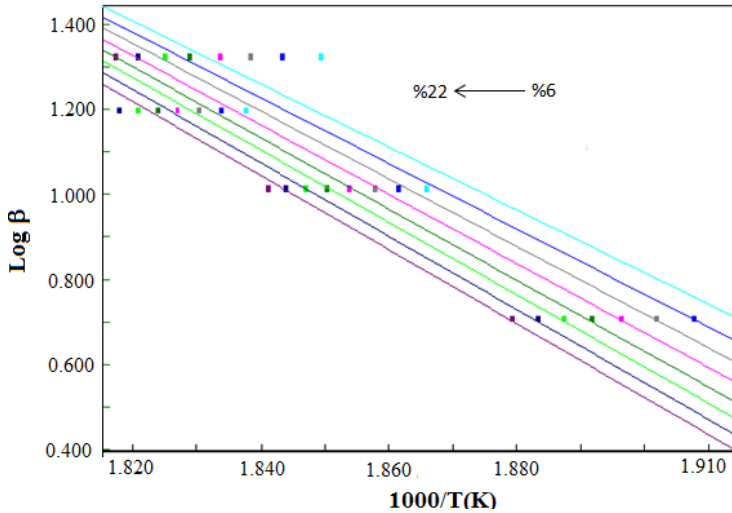


Şekil 2. Nanokompozitlerinin XRD analizi

Polimer nanokompozitlerin termal davranışlarının incelenmesinde, basit kullanımı ve kesin sonuç vermesi bakımından oldukça yaygın olan termogravimetrik analiz metodu (TGA) kullanıldı. Farklı yüzdeliklerdeki kil takviyeli nanokompozitlere ait termogramlar Şekil 3'de gösterildi. Polimerik matrix içindeki kil oranı arttıkça, nanokompozit malzemenin termal kararlılığı artmaktadır. 10 °C/dakika ısıtma hızında saf PMMA'nın başlangıç bozunma sıcaklığı 235 °C iken, %1, %3 ve %5 kil takviyeli nanokompozitleri için sırasıyla 242 °C, 250 °C ve 256 °C şeklinde değişmektedir. Buna göre katkısız PMMA'a göre %5 kil içeren polimer nanokompozitin termal kararlılığı en yüksek değerdedir.



Şekil 3. Nanokompozitlerin TGA termogramları a) PMMA, b) PMMA-OMTAB(%1), b) PMMA-OMTAB(%3), b) PMMA-OMTAB(%5)

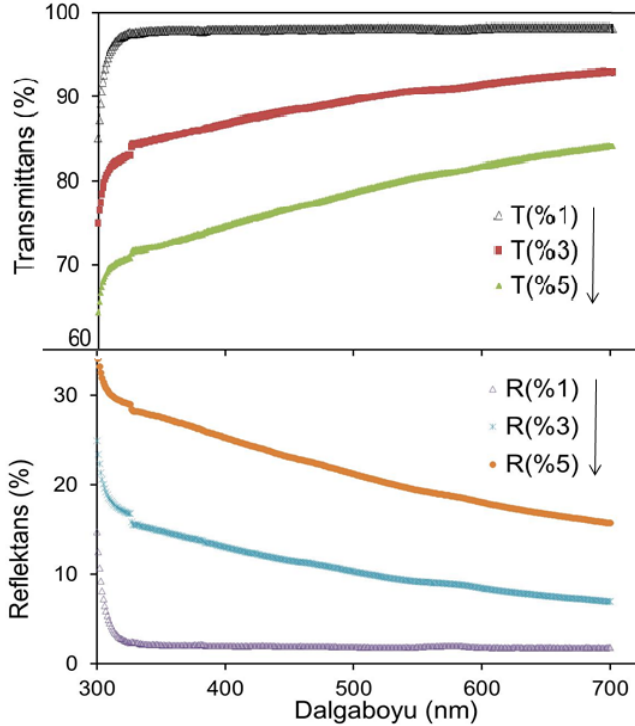


Şekil 4. PMMA-OMTAB(%3) nanokompozitinin farklı bozunma yüzdeliklerinde çizilen Flynn-Wall-Ozawa doğruları

Termal degradasyon kinetiği sadece %3 kil içeren nanokompozit, PMMA-OMTAB(%3), için değerlendirildi. Bu amaçla, belirli miktarlardaki nanokompozit örnekleri azot atmosferinde 5, 10, 15 ve 20 °C/dakikalık farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından 500 °C' ye kadar ısıtılarak analiz edildi. Isıtma hızı arttıkça termal bozunma sıcaklıklarında da bir artış görüldü. Bozunma eğrilerinden yararlanılarak, termal bozunma aktivasyon enerjileri Flynn-Wall-Ozawa metoduna [16,17] göre tayin edildi. Farklı dönüşümlerde (%6, 9, 12, 14, 16, 18, 20 ve %22) elde edilen 1000/T sıcaklık değerlerine karşı  $\log\beta$  değerleri Şekil 4'e göre grafiğe geçirildi. Elde edilen bir seri doğrunun eğiminden, her bir dönüşüm yüzdesine karşılık gelen aktivasyon enerji ( $E_a$ ) değerleri ayrı ayrı hesaplandı ve Çizelge 1'de özetlendi. Bozunma yüzdesi %6'dan %22'ye dönüştüğünde, termal bozunma aktivasyon enerji değeri de 134.5 kJ/mol'den 158.2 kJ/mol'e değişmiştir.

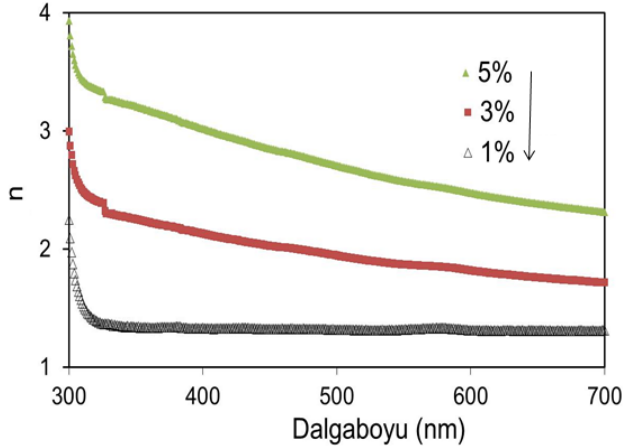
Çizelge 1. Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre belirlenen aktivasyon enerjileri

% Bozunma	$E_a$ (kJ/mol)
6	134.5
9	139.9
12	144.7
14	148.4
16	151.8
18	154.45
20	156.4
22	158.2



Şekil 5. Nanokompozit filmlerin transmittans ve reflektans değerlerinin dalgaboyu ile değişimi

Spin kaplama tekniği ile cam yüzey üzerine kaplanan polimer ince filmlerin optik özellikleri bir UV-VIS spektrofotometre ile 300 nm -700 nm dalgaboyu aralığında ölçüldü. Cihaz üzerinde polimer ince filmlerin absorpsiyon ve geçirgenlik değerleri direkt olarak analiz edildi.  $I=A+T+R$  eşitliğince filmlerin reflektans değerleri hesaplandı [18]. Şekil 5 reflektans değerlerinin dalgaboyu ile değişimini göstermektedir. Bu şekilden kompozitlerin reflektans değerlerinin artan dalgaboyu ile azalım sergilediği görüldü. Aynı zamanda nanokompozitlerde kil oranı arttıkça reflektans değerlerinde bir artışın varlığı tespit edildi. Buna göre %5 oranında nanokil içerikli kompozitin reflektans değeri en yüksek değerdedir. Şekil 5 aynı zamanda nanokompozitlerin geçirgenlik değerlerinin dalgaboyu ile değişimini de içermektedir. Geçirgenlik değerleri artan dalgaboyu ile bir artış sergiledi. Nanokompozitlerde kil oranı yükseldikçe geçirgenlik değerlerinde bir azalma görüldü.



Şekil 6. Nanokompozit filmlerin kırılma indisi – dalgaboyu değişimi

Polimer filmlerin optik özellikleri kırılma indisi ile kolaylıkla karakterize edilebilir. Kırılma indisi değerleri, artan dalgaboyu ile bir azalış sergilemiştir [19,20]. Bu değişim polimer kil nanokompozitleri için Şekil 6'da görülmektedir. 320 nm dalga boyunda %1, %3 ve %5 kil içerikli nanokompozitlerin kırılma indisi değerleri sırasıyla 2,2; 2,9 ve 3,9 olarak ölçüldü. Bu değerlerden kil oranı arttıkça kırılma indisi değerlerinde bir artışın varlığı tespit edildi.

#### 4. SONUÇLAR

PMMA/nanokil kompozitleri yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlandı. FT-IR tekniği ile organo modifiye kil ve PMMA/OMTAB nanokompozitleri karakterize edildi. X-ışını difraksiyonu (XRD) yöntemi ile organokillerin ve hazırlanan polimer kil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları aydınlatıldı. XRD eğrilerinde, test edilen  $2\theta$  açısı bölgesinde herhangi bir pikin görülmemesinden kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılarak polimer nanokompozitlerin exfoliyasyon davranış sergilediği kanıtlandı. Nanokompozitlerin termal davranışları termogravimetrik analiz metodu (TGA) kullanılarak araştırıldı. 10 °C/dakika ısıtma hızında katkısız PMMA ve %1, %3 ve %5 kil takviyeli nanokompozitleri için başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 235 °C, 242 °C, 250 °C ve 256 °C olarak ölçüldü. %3 kil takviyeli PMMA nanokompozitinin termal bozunma aktivasyon enerjileri Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre farklı ısıtma hızlarında ve farklı bozunma yüzdeliklerinde analiz edildi. Bozunma yüzdesinin %6'dan %22'ye dönüşümüyle termal bozunma aktivasyon enerji değeri 134.5 kJ/mol'den 158.2 kJ/mol'e değişti. Nanokompozit ince filmlerin kırılma indisi değerleri, artan dalgaboyu ile bir azalış



sergiledi. 320 nm dalga boyunda %1, %3 ve %5 kil içerikli nanokompozitlerin kırılma indisi değerleri sırasıyla 2,2; 2,9 ve 3,9 olarak ölçüldü.

**Acknowledgments / Teşekkür**

Bu çalışmanı yürütülmesinde FEFLAP2012-0002 Nolu proje ile mali destek sağlayan Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz.

**REFERENCES / KAYNAKLAR**

- [1] Park J.H., Jana S.C., “The relationship between nano- and micro-structures and mechanical properties in PMMA-epoxy-nanoclay composites”, *Polymer*, 44, 2091-2100, 2003.
- [2] Powell C.E., Beall G.W., “Physical properties of polymer/clay nanocomposites”, *Solid State and Materials Science* 10, 73–80, 2006.
- [3] Utracki L.A., Seppehr M., Boccaleri E., “Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs)”, *Polymers for Advanced Technologies*, 18, 1-37, 2007.
- [4] Wang W.S., Liang C.K., Chen Y.C., et al., “Transparent and flame retardant PMMA/clay nanocomposites prepared with dual modified organoclay”, *Polymers for Advanced Technologies*, 23, 625-631, 2012.
- [5] Hu Y.H., Chen C.Y., Wang C.C., “Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites”, *Polymer Degradation and Stability*, 84, 545-553, 2004.
- [6] Lerari D., Peeterbroeck S., Benali S., et al., “Combining atomtransfer radical polymerization and melt compounding for producing PMMA/clay nanocomposites”, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 1355-1364, 2011.
- [7] Lee M.H., Dan C.H., et al., “Effect of clay on the morphology and properties of PMMA/poly(styrene-co-acrylonitrile)/clay nanocomposites prepared by melt mixing”, *Polymer*, 47, 4359-4369, 2006.
- [8] Haraguchi K., “Nanocomposite hydrogels”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 11, 47–54, 2007.
- [9] Powell C.E., Beall G.W., “Physical properties of polymer/clay nanocomposites”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10, 73–80, 2006.
- [10] Wang Y., Chen W.C., “Dielectric Probing of Relaxation Behaviors in PMMA/Organoclay Nanocomposites: Effect of Organic Modification”, *Composite Interfaces*, 17, 803-829, 2010.
- [11] Zeng C., Lee L.J., “Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization”, *Macromolecules*, 34, 4098-4013, 2001.
- [12] Zhang W.A., Chen D.Z., et al., “Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the  $\gamma$ -ray irradiation technique”, *European Polymer Journal*, 39, 2323–2328, 2003.
- [13] Madurai S.L., Joseph S.W., et al., “Intestine-specific, oral delivery of captopril/montmorillonite: formulation and release kinetics”, *Nanoscale Research Letters*, 6:15, 2011.
- [14] Fan X., Xia C., Advincula R.C., “Intercalation of polymerization initiators into montmorillonite nanoparticle platelets: free radical vs. anionic initiator clays”, *Colloids and Surfaces A*, 219, 75-86, 2003.
- [15] Achilia D.S., Panayotidou E., Zuburtikudis I., “Thermal degradation kinetics and isoconversional analysis of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate)/organomodified montmorillonite nanocomposites”, *Thermochimica Acta*, 514, 58–66, 2011.

- [16] Flynn J.H., Wall L.A., “Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 5, 191-196, 2003.
- [17] Ozawa T., “Applicability of Friedman plot”, *Journal of Thermal Analysis*, 31, 547-551, 1986.
- [18] H.M. Zidan, M. Abu-Elnader, “Structural and optical properties of pure PMMA films”, *Physica B*, 355, 308–317, 2005.
- [19] Kurt A, “Influence of AlCl<sub>3</sub> on the optical properties of new synthesized 3-armed poly(methyl methacrylate) films”, *Turkish Journal of Chemistry*, 34, 67–79, 2010.
- [20] Rodríguez J., Go  mez M., et al., “Thickness dependence of the optical properties of sputter deposited Ti oxide films”, *Thin Solid Films*, 365, 119-125, 2000.

*Environmental Engineering Article*  
/  
*Çevre Mühendisliđi Makalesi*