



Polistiren-Kil Nanokompozitlerin Sentezi, Termal ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Adnan Kurt*, Rabia Yavuz, Gurbet Bozdağ

Adiyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 02040, Adiyaman

akurt@adiyaman.edu.tr

Özet

Bu çalışmada, sodyum montmorillonit (Na-MMT) kilinin vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür (VHAC) kuaterner amonyum tuzu ile kation değişimi gerçekleştirilerek organomodifiye kil (OVHAC) sentezlendi. Polistiren-kil (PS/OVHAC) nanokompozitleri yerinde polimerizasyon metodu ile hazırlandı. FT-IR tekniği ile organomodifiye kil ve PS/OVHAC nanokompozitleri karakterize edildi. Organokillerin ve hazırlanan polimer kil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları X-ışını difraksiyonu (XRD) ile aydınlatıldı ve polimer matrisi içinde kil dağılımının exfoliyasyon dağılımı sergilediği belirlendi. Nanokompozitlerin termal davranışları ve termal bozunma aktivasyon enerjileri termogravimetrik analiz metodu (TGA) ile araştırıldı. Spin kaplama tekniği ile hazırlanan polimer ince filmlerin optik karakterizasyonu UV-VIS spektrofotometre ile 340 nm ile 700 nm dalgaboyu aralığında test edildi.

Anahtar Kelimeler: Polimer-kil nanokompozitleri, Termal degradasyon kinetiği, Aktivasyon enerjisi, Optik özellikler.

Synthesis of Polystyrene-Clay Nanocomposites, Investigation of Thermal and Optical Properties

Abstract

In this study, the organomodified clay (OVHAC) was synthesized by the cation exchanging of sodium montmorillonite clay (Na-MMT) with the quaternary ammonium salt, vinylbenzyl dimethylhexadecyl ammonium chloride (VHAC). Polystyrene-clay nanocomposites (PS/OVHAC) were synthesized by in situ polymerization method. Organomodified montmorillonite clay and PS/OVHAC 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. Thermal behaviors and thermal degradation activation energies of nanocomposites were determined by thermogravimetric analysis method (TGA). Theoptical characterization of polymer thin films prepared by spin coating technique was tested with a UV-VIS spectrophotometer at 340 nm-700 nm wavelength range.

Keywords: Polymer-clay nanocomposites, thermal degradation kinetics, activation energies, optical properties.

Giriş

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 hazırlanır. Kil mineralleri, polimer kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında en yaygın kullanılan nanodolgu malzemelerdir. Bu mineraller içinde özellikle montmorillonit (MMT) türü, bazı önemli avantajlarından dolayı dikkat çekicidir [3]. Killer hidrofilik inorganik bileşikler olduğundan genellikle hidrofobik karakterli polimerler ile karışmazlar. Bu nedenle, hem karışabilirliğin sağlanabilmesi ve hem de tabakalar arası mesafenin arttırılabilmesi için killer, genellikle uzun zincirli alkil amonyum tuzları ile modifiye edilirler. Bunun yanı sıra, doğayla özdeş, ucuz ve büyük miktarlarda temin edilebilmesi killeri oldukça avantajlı kılmaktadır. Yüksek oranda %50'ye kadar kilin kullanıldığı makro kompozitlere nazaran, nanokilin sadece %0,5 - %7 gibi çok düşük oranda kullanılmasında dahi termal ve mekaniksel özelliklerde yüksek oranda iyileştirme sağlar [4].

Nanokiller bir polimerik matris içinde dağıtıldığında iki tip polimer/kil nanokompozit elde edilir. Birincisi, polimer zincirlerinin tabakalar arasına yerleştiği ve tabakaların genişlediği interkale yapılarıdır. Düzenli kil tabakaların şekli korunmaktadır ve bu yapı X-ışını difraksiyonu (XRD) ile kolaylıkla belirlenebilir. Diğer bir yapı olan exfoliye yapılarında ise silikat tabakaları birbirinden tamamen ayrılır ve her bir tabaka polimer matrisi içinde gelişigüzel yayılır [5]. Bu durumda tabakalı yapı bozulduğundan XRD duyarlı olamaz. Bu açıdan, exfoliye nanokompozitlerin terkale olanlardan daha iyi özellik sergiler [6]. Nanoskobik skalada kil dağılımının başarılı olduğu eriyik birleştirme, yerinde polimerizasyon, emülsiyon/süspansiyon polimerizasyonu ve çözeltide karıştırma gibi değişik teknikler mevcuttur [5].

Polistiren (PS) kolay işlenebilen ve değişik amaçlarda kullanılan önemli bir sanayi termoplastiğidir. PS polimer-kil içerikli çok sayıda nanokompozitin farklı yöntemler uygulanarak hazırlandığı literatürde açıklanmıştır [7-11]. Qu ve arkadaşları [7] emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile exfoliye PS-kil nanokompozitlerini geliştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada eksfoliyekompozit örneklerinin saf polistirene göre termal bozunma sıcaklıklarının yaklaşık 19 °C daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Qiu ve arkadaşları [8] exfoliye PS /ZnAl LDH nanokompozitleri hazırlamış ve nanodolgunun polimer matriksi içine dağılımını XRD ve TEM ile analiz etmişlerdir. Nanokompozit malzemelerde termal bozunma sıcaklığının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Wang ve arkadaşları [9] yaptıkları çalışmada, PS/organofilik MMT (OMMT) nanokompozitlerini serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile hazırladıklarını, OMMT yüklenmesiyle nanokompozitin termal bozunma sıcaklığının saf PS'e göre 10-50 °C daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca elde edilen nanokompozitlerin saf PS'e göre daha düşük dielektrik sabitlerine sahip oldukları bulunmuştur. Yeh ve arkadaşları [10] yaptıkları çalışmada yerinde polimerizasyon yöntemi ile PS/MMT nanokompozitlerinin hazırlanışını bildirmişlerdir. Malzemelerin ileri düzeyde termal kararlılık ve antikorozyon etki gösterdiklerini göstermişlerdir. Kim ve arkadaşları [11] termal olarak kararlı alkil fosfonyummodifiye kili kullanarak direkt eritme interkalasyon yöntemiyle interkalasyondiyotaktik PS/organofilik kil nanokompozitlerini geliştirmişlerdir. Nanokompozitlerinkristalizasyon oranlarının kil yüklenmesi ile önemli bir değişim sergilemediği ve öte yandan işlenmemiş polimere göre termal ve mekaniksel dayanım gösterdikleri açıklanmıştır.

Polimerlerin termal stabilitelerine bağlı olarak termal davranışlarının araştırılması birçok uygulama için zorunludur. Bu amaçla, termal davranışların incelenmesinde termogravimetrik analiz metodu (TGA), basit kullanımı ve kesin sonuç vermesi bakımından oldukça yaygın kullanılan bir tekniktir [12,13]. TGA metodu aynı zamanda polimerlerin termal bozunma aktivasyon enerjilerinin tespitinde de kullanılmaktadır [14]. Son zamanlarda nanokompozit malzemelerin termal degradasyon kinetiğinin araştırılmasına yönelik yeni çalışmalar yapılmıştır. Wang ve arkadaşları [15], poli(etilenteraftalat) ve MMT karışımı nanokompozitlerin sistematik olarak termo-oksidatif degradasyonunu incelemişlerdir. Krishna ve Pugazethi [5], çözeltide karıştırma yöntemi ile PS/organokil nanokompozitlerinin sentezini ve termal degradasyon kinetiğini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada reflux sıcaklığı ve zamanı gibi deneysel şartlar değiştirilerek kil yüklenmesi ile exfolasyon oranının değişimi ayrıca incelenmiştir. Termal kararlılığın nanokompozitlerde daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Achilias ve arkadaşları [16], bio-bozunabilir poli(3-hidroksibütirat)/ organomodifiye

montmorillonit nanokompozitlerin termal degradasyon kinetiğini araştırmışlardır. Farklı yüzdelerdeki polimer-organokil nanokompozitlerini eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlamışlardır. Karakterizasyon XRD yöntemi ile başarılmış ve nanokil takviyesi ile termal davranışlarda meydana gelen değişimler TGA analizi ile açıklanmıştır.

Yapılan literatür araştırmalarında, polimer matrisine nanokilin takviyesi ile elde edilen polimer kil nanokompozitlerinin sertlik, esneklik, yanma direnci ve gaz bariyer özellikleri gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde birçok çalışma mevcuttur. 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 polistirenin, organomodifiye nanokil ile oluşturacağı nanokompozitlerin sentezini, ısıl dirençleri, termal bozunma kinetiği ve optik özelliklerini araştırmaktadır.

Deneysel Çalışma

Kimyasal Maddeler

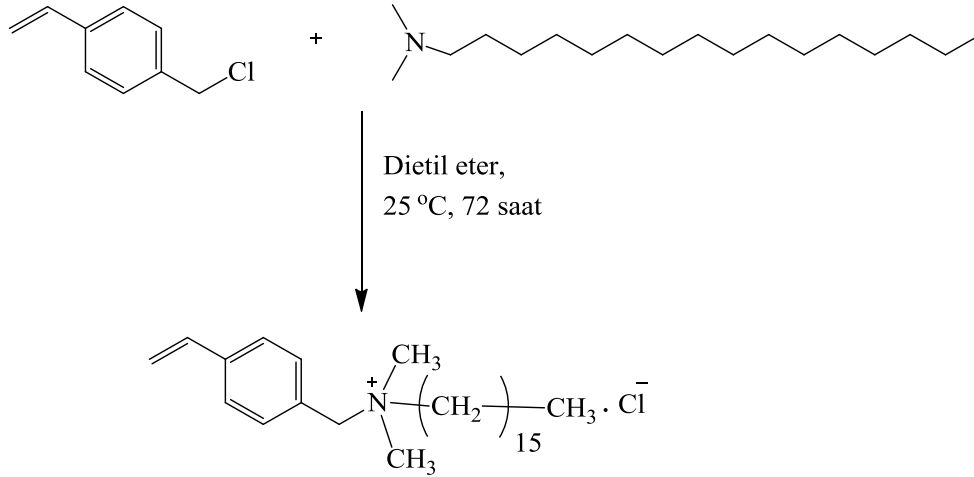
Vinilbenzil klorür, dimetilhekzadesilamin ve kation değişim kapasitesi bilinen doğal Na-Montmorillonit K-10 kili (KDK = 120 meq/100 g kil) Sigma-Aldrich firmasından hazır temin edildi. Stiren (Sigma-Aldrich) monomeri polimerizasyon öncesi %5'lik NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilerek saflaştırıldı. Benzoil peroksit (Merck) metil alkolde kristallendirildikten sonra polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanıldı.

Enstrümental Teknikler

Organomodifiye kil ve polimer-kil nanokompozitlerinin FT-IR spektrumları bir Perkin Elmer Spectrum 100 ile kaydedildi. XRD analizlerinde Rigaku RINT 2000 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.

Vinilbenzildimetilhekzadesil Amonyum Klorür (VHAC) Sentezi

Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür (VHAC) sentezi için; vinilbenzil klorür (0.0459 mol, 7.00 g) dietil eter çözücüsünde dimetilhekzadesilamin (0.069 mol, 18.52 g) üzerine damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 72 saat süreyle magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü. Dietil eter ile üç kez yıkandı ve daha sonra etil asetatla kristallendirildi. VHAC sentezi Şema 1’de özetlendi.



Şema 1. Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür (VHAC) sentezi

Organokil (OVHAC) Sentezi

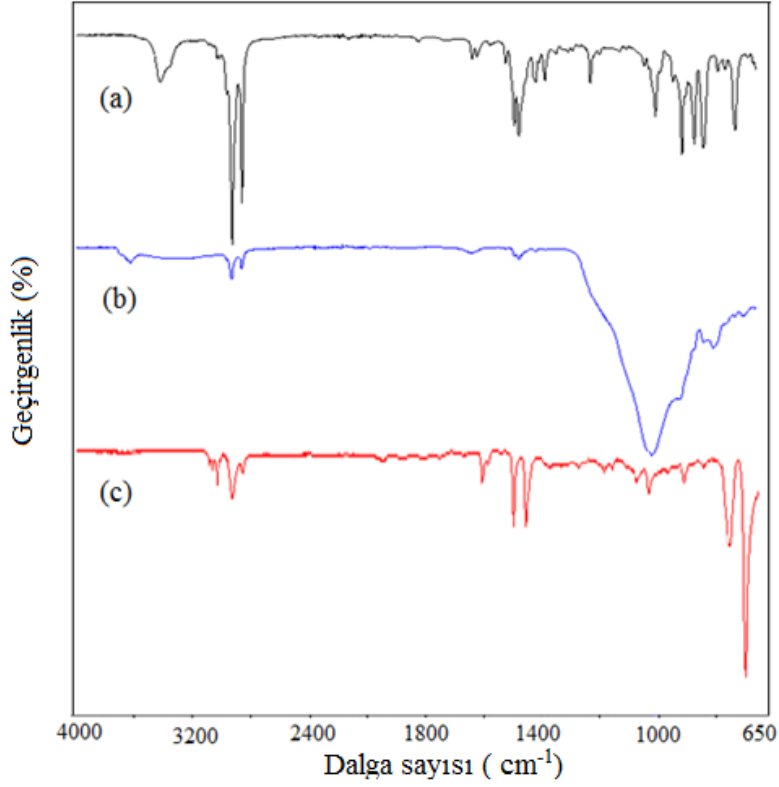
1.5 g sodyum montmorillonit kili 750 mL saf su bulunan 1 L’lik beher içinde 12 saat süreyle magnetik karıştırıcıda karıştırıldı. Süre sonunda, ayrı bir beherde; 0.8346 g VHAC (kilin KDK değeriyle hesaplanan miktarının kütlece %10 fazlası) 100 ml saf su içerisinde çözüldü ve önceki aşamada elde edilmiş homojen kil karışımına eklendi. Katyon değişiminin tamamlanması amacıyla, karışım oda sıcaklığında 24 saat süre ile karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü ve saf su ile yıkandı. Cl⁻ varlığı yıkama süzütüsününün 0.1M AgNO₃ çözeltisi ile titrasyonundan test edildi. Klorür iyonları tükeninceye kadar yıkamaya devam edildi. Organomodifiye kil (OVHAC) vakumlu etüvde oda sıcaklığında 24 saat süreyle kurutuldu. Daha sonra OVHAC kili havanda dövülerek toz haline getirildi ve 21 mikronluk elekten elendi.

Polistiren-OVHAC Nanokompozitlerin Sentezi

Polistiren-kil nanokompozitleri yerinde polimerizasyon metodu ile hazırlandı. Bu amaçla, her bir polimerizasyon tüpüne 5 ml stiren monomeri ve stirenin kütlece %1, %3 ve %5 oranında OVHAC organokili eklendi. Kil tabakalarının stiren tarafından şişebilmesi için karışımlar magnetik karıştırıcı ile 1 saat süreyle karıştırıldı. Bu karışımlara benzoil peroksit (0.05 g) ilave edildi ve 15 dakika süreyle Argon gazında tekrar karıştırıldı. Daha sonra tüpler önceden 60 °C'ye ayarlanmış yağ banyosuna daldırıldı ve 24 saat sonunda polimerizasyon sonlandırıldı. Polimer çözeltileri metanol içinde iki kez çöktürüldü ve vakum altında kurutuldu.

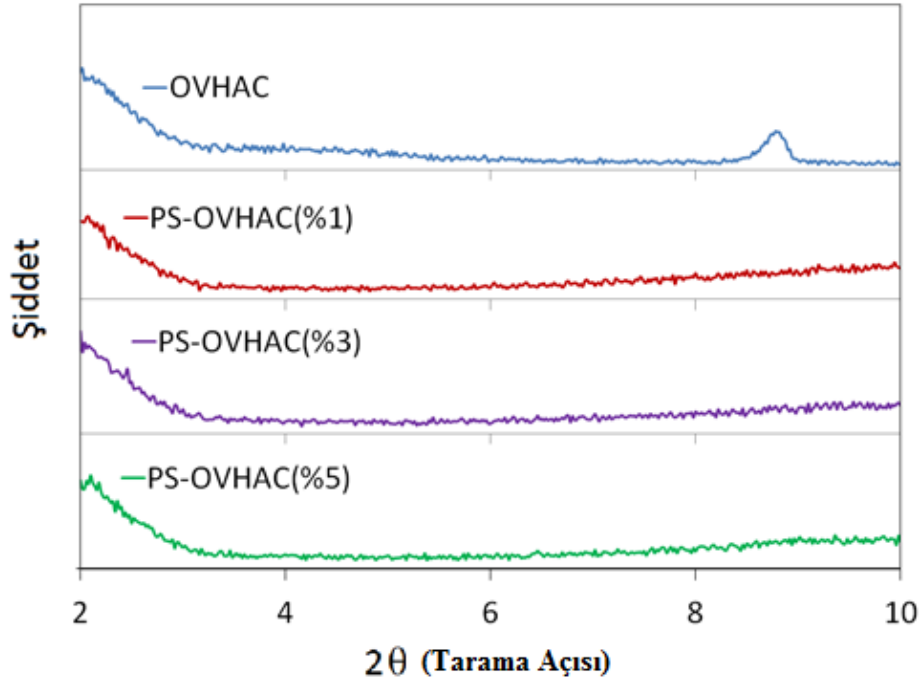
Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 1a, Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorürün (VHAC) FTIR spektrumunu göstermektedir. Bu şekilde, 2850-3100 cm^{-1} 'de alifatik ve aromatik C-H gerilme titreşimleri, 1630 cm^{-1} 'de alifatik C=C gerilme titreşimi ve 1600 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme titreşimi en karakteristik bandlardır. VHAC ile organomodifiye edilen kilin (OVHAC) FTIR spektrumunda (Şekil 1b) ise 3600 cm^{-1} OH gerilmesine, 2850-2924 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1630 cm^{-1} alifatik C=C gerilme titreşimine, 1009 cm^{-1} Si-O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Kilden (3600 cm^{-1} ve 1009 cm^{-1}) ve VHAC'tan (2850-2924 cm^{-1} ve 1630 cm^{-1}) kaynaklanan titreşimlerin aynı spektrumda yer alması saf kilin organik modifiye olduğunu karakterize etmektedir. Benzer yaklaşım Zhang ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [17]. Tüm kil yüzdeliklerinde hazırlanan PS-OVHAC nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında aynı frekanslarda benzer soğurmalar görüldüğünden, bu kompozitlere ait spektrumların tamamı makale içinde yer verilmemiştir. Ancak, %3 organokil içeren PS-OVHAC nanokompozitine ait FTIR spektrumu örnek olarak değerlendirilmiş ve Şekil 1c'de spektrum gösterilmiştir. Bu spektrumda 3100-2850 cm^{-1} aromatik ve alifatik C-H gerilmeleri, 1600 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi için karakteristiktir. Düşük katkı yüzdesinden dolayı organokile (OVHAC) ait bandlar görülmemiştir. Ancak Si-O gerilmesine atfedilen küçük band OVHAC'ı karakterize ettiği düşünülmüştür.



Şekil 1. FTIR spektrumları a) VHAC, b) OVHAC ve c) PS-OVHAC (%3)

X-ışını difraksiyonu (XRD) tekniği kullanılarak hazırlanan polistiren-kil nanokompozitlerin tabakalar arası uzaklıkları ve polimer matrisi içinde kil dağılımının exfoliye/interkale davranışları araştırıldı. Şekil 2, organomodifiye kilin (OVHAC) XRD analizini göstermektedir. Literatürde Na-MMT doğal kiline ait kırınım açısı (2θ) $9,9^\circ$ dolaylarındadır [18]. Doğal kil VHAC ile modifiye edildiğinde 2θ açısı daha düşük değerlere kaymakta ve $8,7^\circ$ de küçük bir pik, $3,8^\circ$ 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 [19]. %1, %3 ve %5 OVHAC organokili içeren PS-OVHAC nanokompozitlerine ait XRD eğrileri Şekil 2’de gösterildi. Bu eğrilerde, test edilen 2θ açısı bölgesinde herhangi bir pik görülmemesi, kil tabakalarının birbirinden tamamen ayrılarak polimer nanokompozitlerin exfoliye davranış sergilediğini kanıtlamaktadır. Gözlemlenen bu özellik literatürle uyum içindedir [17, 20, 21].

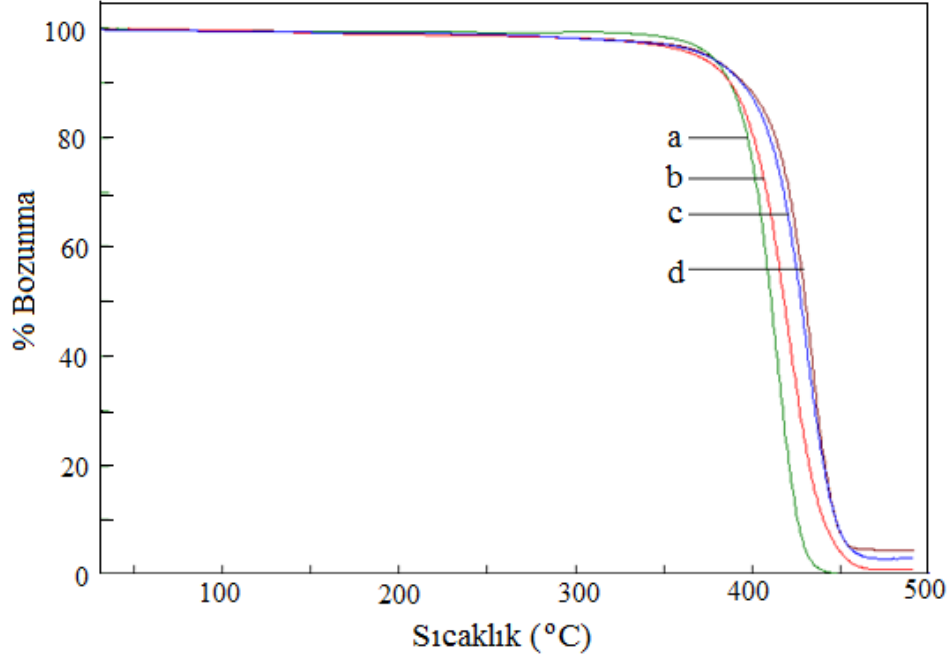


Şekil 2. Nanokompozitlerin XRD analizi

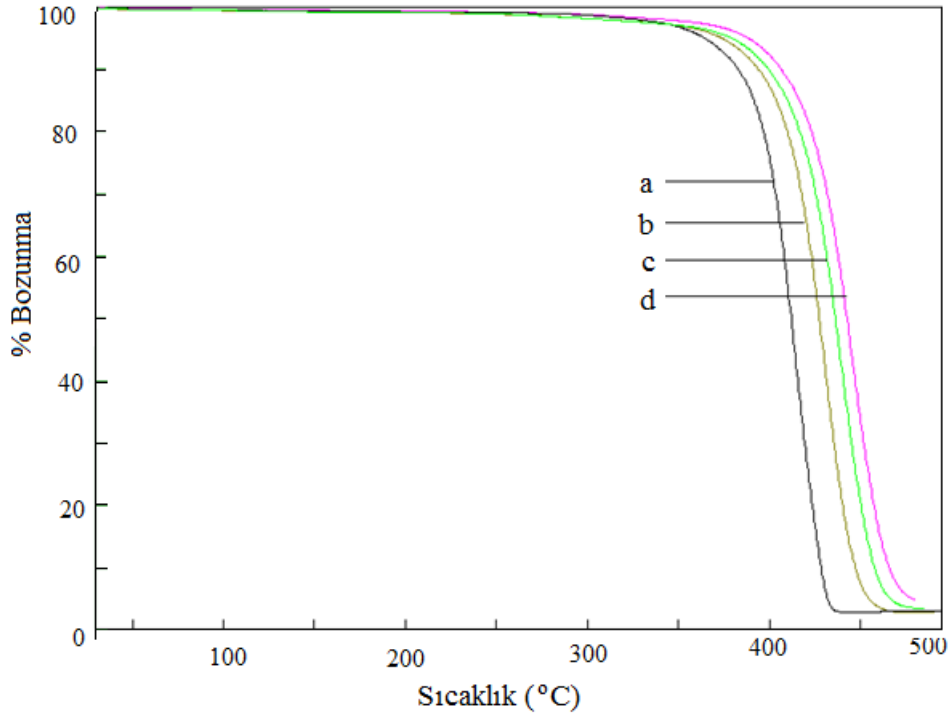
Termogravimetrik analiz metodu (TGA) kullanılarak nanokompozitlerin termal davranışları incelendi. Farklı yüzdeliklerdeki kil takviyeli nanokompozitlere ait termogramlar Şekil 3’de gösterildi. Polistiren içindeki OVHAC organokil oranı arttıkça, polimerik nanokompozit malzemelerin termal kararlılığında artış görülmüştür. 10 °C/dakika ısıtma hızında saf PS’nin başlangıç bozunma sıcaklığı 352 °C iken, %1, %3 ve %5 kil takviyeli nanokompozitleri için sırasıyla 365 °C, 371 °C ve 373 °C şeklinde değişmektedir. Buna göre katkısız PS’e göre %5 kil içeren polimer nanokompozitin termal kararlılığı en yüksek değerdedir. Nanokompozitlerin termal davranışlarına ait bazı değerler Tablo 1’de özetlenmiştir.

Tablo 1. Nanokompozitlere ait TGA verileri

Polimer Nanokompozitleri	T _{başlangıç} (°C)	T _{bitiş} (°C)	T _{%50} (°C)	400°C’de %Ağırlık Kaybı	500°C’de %Artık
Katkısız PS	352	447	410	24,4	0,2
PS-OVHAC (%1)	365	464	418	19,4	0,9
PS-OVHAC (%3)	371	465	428	12,7	2,93
PS-OVHAC (%5)	373	464	430	12	4,7

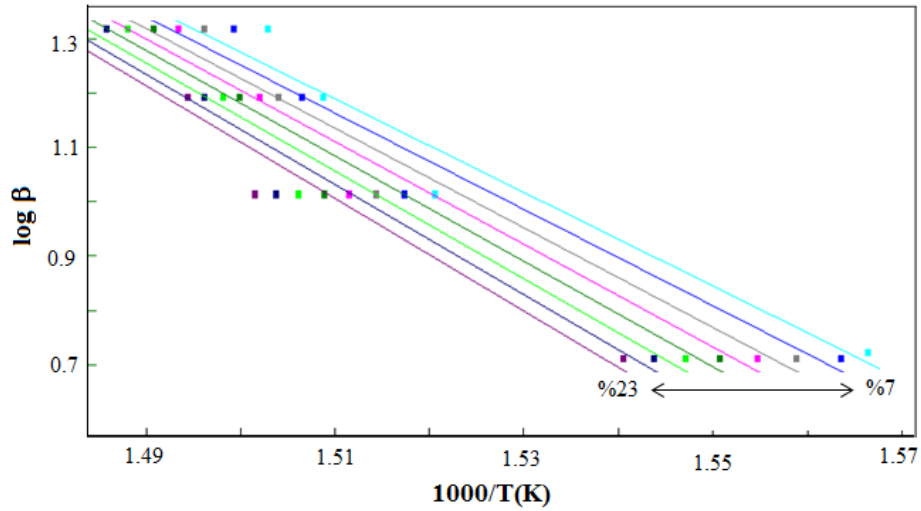


Şekil 3. PS nanokompozitlerin termogramları. a) Katkısız PS, b) PS-OVHAC (%1), c) PS-OVHAC (%3); d) PS-OVHAC (%5)



Şekil 4. Farklı ısıtma hızlarındaki TGA termogramları. a) 5 °C/dak, b) 10 °C/dak, c) 15 °C/dak, d) 20 °C/dak.

Termal degradasyon kinetiği sadece %3 kil içeren nanokompozit için değerlendirildi. Bu amaçla, termogravimetrik analiz metoduyla 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarındaki bozunma eğrilerinden (Şekil 4) yararlanıldı. Isıtma hızı arttıkça nanokompozitin bozunma sıcaklıklarında artış görüldü. Nanokompozit malzemenin termal bozunma aktivasyon enerji değerleri Flynn-Wall-Ozawa metoduna [22, 23] göre tayin edildi. Bu metot, reaksiyon mertebesi ve bozunma mekanizması gereksiz aktivasyon enerjilerinin belirlenmesinde kullanılan metottur [24]. Flynn-Wall-Ozawa metodu için %7 - %23 dönüşüm değerlerinde ölçümler alındı. Farklı dönüşümlerde tespit edilen $1000/T$ sıcaklık değerlerine karşı $\log \beta$ değerleri Şekil 5’de grafiğe geçirildi. Elde edilen bir seri doğrunun eğiminden, her bir dönüşüm yüzdesine karşılık gelen aktivasyon enerji değeri ayrı ayrı hesaplandı ve Tablo 2’de verildi. Bu değerler arasında polimer için ortalama aktivasyon enerji değeri 173.3 kJ/mol olarak hesaplandı.

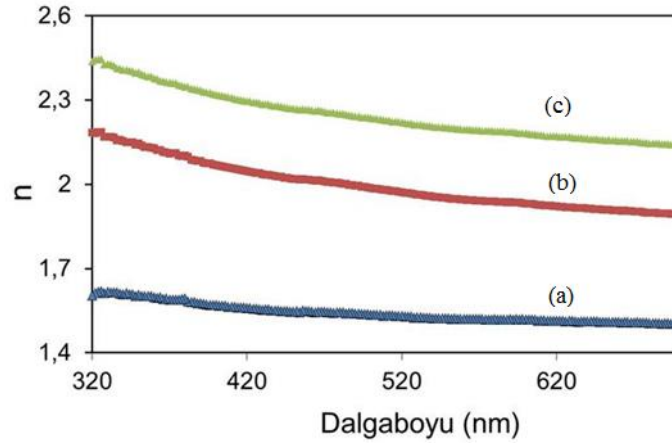


Şekil 5. Farklı bozunma yüzdelerinde çizilen Flynn-Wall-Ozawa doğruları.

Tablo 2. Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre belirlenen aktivasyon enerjileri

% Bozunma	Ea (kJ/mol)
7	156.2
11	161.2
12	166.7
14	171.7
16	176.5
18	180.7
20	184.8
23	188.9

Spin kaplama tekniği ile cam yüzey üzerine kaplanan polimer ince filmlerin optik özellikleri bir UV-VIS spektrofotometre ile 320 nm -700 nm dalgaboyu aralığında ölçüldü. Cihaz üzerinde polimer ince filmlerin absorban ve geçirgenlik değeri direkt olarak analiz edildi. $A+T+R=1$ eşitliğince filmlerin reflektans değeri hesaplandı [25]. Nanokompozitlerin reflektans değeri artan dalgaboyu ile azalır sergilediği görüldü. Aynı zamanda nanokompozitlerde kil oranı arttıkça reflektans değeri bir artışın varlığı tespit edildi. %5 Oranında nanokil içerikli kompozitin reflektans değeri en yüksek değerde iken katkısız PS için en düşük değeredir. Nanokompozitlerin geçirgenlik değeri artan dalgaboyu ile bir artış sergiledi. Nanokompozitlerde kil oranı yükseldikçe geçirgenlik değeri bir azalma görüldü.



Şekil 6. Kırılma indisi – dalgaboyu ilişkisi. a) PS-OVHAC (%1), b) PS-OVHAC (%3), c) PS-OVHAC (%5)

Nanokompozit malzemelerin kırılma indisi değeri ölçülerek optik karakterizasyonu başarılıdır. Kırılma indisi değeri, artan dalgaboyu ile bir azalış sergiledi [26, 27]. Bu değişim polimer kil nanokompozitleri için Şekil 6'da görülmektedir. Bu şekilde, nanokompozit içindeki kil oranı arttıkça kırılma indisi değeri bir artışın varlığı tespit edildi. Buna göre, 320 nm dalga boyunda %1, %3 ve %5 kil içerikli nanokompozitlerin kırılma indisi değeri sırasıyla 1,62; 2,18 ve 2,44 olarak ölçüldü.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesinde TÜBİTAK 2209-A programı çerçevesinde mali destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] J. H. Park, S. C. Jana, *Polymer*, 2003, **44**, 2091.
- [2] C. E. Powell, G. W. Beall, *Solid State Mater. Sci.*, 2006, **10**, 73.
- [3] L. A. Utracki, M. Sepehr, E. Boccaleri, *Polym. Advan.Technol.*, 2007, **18**, 1.
- [4] J. W. Gilman, *Appl. Clay. Sci.*, 1999, **15**, 31.
- [5] S. V. Krishna, G. Pugazhenti, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2011, **120**, 1322.
- [6] T. H. Kim, S. T. Lim, C. H. Lee, H. J. Choi, M. S. Jhon, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **87**, 2106.
- [7] Q. Longzhen, Q. Baojun, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2006, **301**, 347.
- [8] L. Z. Qiu, W. Chen, B. J. Qu, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2005, **87**, 433.
- [9] H. W. Wang, K. C. Chang, J. M. Yeh, S. J. Liou, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **91**, 1368.
- [10] J. M. Yeh, S. J. Liou, C. G. Lin, Y. P. Chang, Y. H. Yu, C. F. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 1970.
- [11] M. H. Kim, C. I. Park, W. M. Choi, J. W. Lee, J. G. Lim, O. O. Park, J. M. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **92**, 2144.
- [12] A. Kurt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, **114**, 624.
- [13] C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, 1999, **66**, 301.
- [14] A. Kurt, E. Kaya, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **115**, 2359.
- [15] D. Y. Wang, Y. Z. Wang, J. S. Wang, D. Q. Chen, Q. Zhou, B. Yang, W. Y. Li, *Polym. Degrad. Stabil.*, 2005, **87**, 171.
- [16] D. M. Achiliasa, E. Panayotidoua, I. Zuburtikudis, *Thermochim. Acta*, 2011, **514**, 58.
- [17] W. A. Zhang, D. Z. Chen, H. Y. Xu, X. F. Shen, Y. E. Fang, *Eur. Polym. J.*, 2003, **39**, 2323.
- [18] S. L. Madurai, S. W. Joseph, A. B. Mandal, J. Tsibouklis, B. S. R. Reddy, *Nanoscale Res. Lett.*, 2011, **6**, 15.
- [19] X. Fan, C. Xia, R. C. Advincula, *Colloid. SurfaceA.*, 2003, **219**, 75.
- [20] X. Fu, S. Qutubuddin, *Material. Lett.*, 2000, **42**, 12.
- [21] X. Fu, S. Qutubuddin, *Polymer*, 2001, **42**, 807.
- [22] J. H. Flynn, L. A. Wall, *J.Polymer Sci. B PolymerLett.*, 2003, **5**, 191.
- [23] T. Ozawa, *J. Therm. Anal.* 1986, **31**, 547-551.

- [24] L. Nunez, F. Fraga, M. R. Nunez, M. Villanueva, *Polymer*, 2000, **41**, 4635.
- [25] H. M. Zidan, M. Abu-Elnader, *Physica B*, 2005, **355**, 308.
- [26] J. Rodríguez, M. Gómez, J. Ederth, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, *Thin Solid Films*, 2000, **365**, 119.
- [27] A. Kurt, *Turk. J. Chem.*, 2010, **34**, 67.