

Kumarin Modifiyeli Organokilin PMMA Nanokompozitlerinin Hazırlanmasındaki Rolü

Adnan KURT^{1*}, Mürsel KAYA¹, Murat KOCA²

^{1*}akurt@adiyaman.edu.tr, ¹mursel.kaya@hotmail.com, ²mkoca@adiyaman.edu.tr

¹Adıyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adıyaman, Türkiye

²Adıyaman Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Bölümü, Adıyaman, Türkiye

Özet

Mevcut çalışmada, ilk olarak, kumarin türevli yeni bir surfmer olan 7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür (MKHDAK) bileşiği ile doğal montmorillonit kili (Na-MMT) arasında katyon değişimi gerçekleştirildi. Poli(metil metakrilat) (PMMA) matris içinde organomodifiye edilen kilin (OMKHDAK) farklı yüzdeliklerde dağıtılması sonucu PMMA/OMKHDAK nanokompozitleri hazırlandı. Bu amaçla yerinde polimerizasyon metodu kullanıldı. Kumarin modifiyeli organokilin, hazırlanan PMMA nanokompozitlerinin morfolojilerinin eksfoliyasyon yapıda olmasında aktif rol üstlendiği XRD ölçümlerinden analiz edildi. TGA ölçümlerinden organokil oranı ile nanokompozitlerin termal kararlılığı arasında pozitif bir korelasyon görüldü. %5 oranında organokil içeren nanokompozitin başlangıç bozunma sıcaklığı 276 °C olarak ölçüldü. DSC analizinden, PMMA matris içinde kil oranı %5 düzeyine çıkartıldığında, camı geçiş sıcaklığı 140 °C'den 133 °C'ye yaklaşık 7 °C'lik bir azalış gösterdi.

Anahtar kelimeler: Kumarin, polimer/kil nanokompozit, sentez ve karakterizasyon.

The Role of Coumarin Modified Organoclay on the Preparation of PMMA Nanocomposites

Abstract

In current study, it was firstly carried out the cation exchange between the pristine montmorillonite clay (Na-MMT) and coumarin derived a new surfmer, 7-methacryloxy coumarin-4-yl-trimethylhexadesyl ammonium chloride. PMMA/OMKHDAK nanocomposites were prepared by dispersing of organomodified clay (OMKHDAK) into poly(methyl methacrylate) (PMMA) matrix at different percentages. In situ polymerization method was used for this purpose. Coumarin modified organoclay had an active role being in the exfoliated type of the morphologies of the prepared PMMA nanocomposites as seen from the XRD measurements. A positive correlation between the thermal stabilities of nanocomposites and the organoclay rates was determined from TGA analysis. The beginning decomposition temperature of the nanocomposites containing 5% organoclay was measured to be 276 °C. From DSC analysis, the glass transition temperature showed a decreasing about 7 °C from 140 °C to 133 °C when the organoclay percentage in the PMMA matrix was increased to 5% level.

Keywords: Coumarin, polymer/clay nanocomposites, synthesis and characterization.

1. GİRİŞ

Anyonik, katyonik ve noniyonik türden yüzey aktif monomerlerin ya da diğer bir adıyla surfmerlerin ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı; nanoteknoloji, tıp ve biyoteknoloji gibi ileri teknolojik uygulamalarının yanı sıra kimya, polimer, kozmetik ve deterjan endüstrisi gibi temel endüstriyel alanlarda da farklı kullanım alanları mevcuttur. Özellikle kuaterner amonyum veya fosfonyum alkil tuzlarından oluşan katyonik yüzey aktif monomerler, organik modifiye edici ajan rolü üstlenerek kil gibi tabakalı yüzeylerin organik modifikasyonunda başarıyla kullanılmıştır. Bu killer, günümüzde oldukça popüler bir çalışma konusu teşkil eden ve ileri düzeyli mekaniksel, fiziksel ve kimyasal özellikli materyaller olan polimer-kil nanokompozitlerin hazırlanmasında takviye elemanı olarak başarıyla kullanılmıştır [1-6]. Bu amaçla farklı fonksiyonel gruplu yüzey aktif monomerler, montmorillonit türü gibi tabakalı killerin organik modifikasyonunda organomodifiye edici yüzey aktif maddesi olarak rol almakta ve böylece, yeni tür polimer-kil nanokompozitleri hazırlanabilmektedir. Literatürde bu alanda çok sayıda çalışma rapor edilmiştir. Bu çalışmalardan bazıları kısaca aşağıda özetlenmiştir [4, 7-13]. Tang ve arkadaşları [7], γ -metakriloksipropiltrimetoksi silan yüzey aktif maddesini kullanarak vermikülit türü kili organik olarak modifiye etmişlerdir. Bu organokilin farklı yüzdeliklerdeki polistiren/vermikülit nanokompozitlerini yerinde polimerizasyon yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Elde edilen nanokompozitlerin exfoliyasyon tip davranış sergilediklerini ve termal stabilitelelerinin katkısız polistirene göre daha iyi olduklarını rapor etmişlerdir. Leroux ve arkadaşları [8], bir yüzey aktif monomer olan 3-sülfopropil metakrilat potasyum tuzu ile modifiye edilen polistiren-organokil nanokompozitlerini başarmışlar ve interkale davranış sergileyen nanokompozitlerin termal bozunmaları, camı geçiş sıcaklıkları ve fotooksidasyon çalışmaları araştırılmıştır. Bourbigot ve arkadaşları [9], *N,N*-dimetil-n-hekzadesil-(4-vinilbenzil) amonyum klorür yüzey aktif monomerinin MMT kilin organik modifikasyonunda kullanılmışlar ve PS matris ortamında farklı yüzdeliklerde katkılanılarak nanokompozitler başarıyla sentezlenmiştir. Bu nanokompozitlerin başta termal degradasyon kinetiği olmak üzere farklı ısıl özellikleri rapor edilmiştir. Akelah ve arkadaşları [10], *n,n*-dimetil-n-oktadesil-4-vinilbenzil-amonyum klorür, *n*-oktadesil-4-vinilbenzil-amonyum klorür, trifenil-4-vinilbenzil-fosfonyum klorür ve tri-*n*-bütil-4-vinilbenzil-fosfonyum klorür gibi yeni vinil monomerik katyonları sentezlemişler ve bu katyonları montmorillonit kili üzerinde organik modifiye edici grup olarak kullanmışlardır. Zeng ve Lee [11], yeni bir yüzey aktif monomer olan metakriloksietilhekzadesil dimetilamonyum bromür tuzunu kullanarak montmorillonit türü kil modifikasyonunu başarmışlardır. Hazırladıkları organomodifiye kili kullanarak PMMA/kil ve PS/kil nanokompozitlerini yerinde polimerizasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir. Vinilbenzildimetilhidroksietil amonyum klorür yüzey aktif monomeri, Tseng ve arkadaşları [4] tarafından sentezlenmiş ve montmorillonit türü kilin organik modifikasyonunda kullanılmıştır. Hazırlanan nanokompozitlerin ileri düzeyde termal ve mekaniksel özellikler sergiledikleri rapor edilmiştir. Araştırma grubumuz tarafından sonuçlandırdığımız bir çalışmada [12], vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür yüzey aktif monomerini kullanarak montmorillonit türü kili organomodifiye işlemine tabii tutmuş ve hazırlanan organokili farklı yüzdeliklerde polistiren içine takviye ederek polimer-kil nanokompozitleri sentezlenmiştir. Nanokompozitlerin exfoliyasyon dağılım sergiledikleri belirlenmiş ve bu nanokompozitlerin termal degradasyon kinetiği ve optik geçirgenlikleri rapor edilmiştir.

Yukarıda açıklandığı gibi, tabakalı killer farklı türden organomodifiye edici ajanlar kullanılarak kilin katyon değişimi başarılılabilmekte ve bu killer farklı oranlarda polimer matris içinde takviye edilerek polimer kil nanokompozitleri hazırlanabilmektedir. Bu organomodifiye edici ajanların kimyasal yapılarının genellikle hacimli alkil ya da aril gruplar şeklinde oldukları görülmektedir. Çalışmamızda kullandığımız ve daha önce killerin organomodifikasyonunda denenmemiş bir bileşik sınıfı olan kumarinler, farklı özelliklere sahip doğal bileşiklerin önemli üyelerindedir [13]. Hacimli benzopiron halkası içeren ve lakton sınıfında yer alan bu bileşikler, bitkilerden doğal olarak izole edilebildiği gibi laboratuvar ortamında farklı tekniklerin kullanılmasıyla sentezi de mümkündür [14]. Ana kumarin halkasına farklı fonksiyonel grup ya da süstituentlerin bağlanmasıyla kumarin ana iskeletinin sergilediği özellikler önemli oranda değişmekte ve amaca uygun yeni özellikli kumarin türevleri sentezlenebilmektedir [15]. Kumarinlerin birçok biyolojik ve farmakolojik özellikleri [16-22] öne çıktığı gibi teknolojik anlamda farklı materyallerin [23-25] hazırlanmasında da yaygın kullanımı söz konusudur. Kumarinler polimer teknolojisinde farklı uygulamalara sahip olmasına rağmen, yüzey aktif monomer olarak killerin modifikasyonunda ve bu yeni organomodifiye killerin rol aldığı polimer-kil nanokompozit malzemelerin hazırlanmasına yönelik herhangi bir çalışmada kullanımı görülmemektedir. Bu açıdan, kumarin sınıfında yer alan ve yeni bir yüzey aktif monomer olan 7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesilamonyum klorür bileşiğinin montmorillonit kilinin organomodifikasyonunda ilk olarak

uygulanması ve bu modifiye kilin PMMA nanokompozitlerinin hazırlanmasındaki rolünün araştırılması, mevcut çalışmanın temel hedefini oluşturmaktadır.

2. METERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Montmorillonit doğal kili (K-10, kation değişim kapasitesi KDK = 120 meq/100 g kil), metil metakrilat (MMA), magnezyum sülfat, sodyum hidroksit, kloroform ve N,N-dimetil formamit (DMF) Sigma-Aldrich firmasından hazır temin edildi. Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı Merck firmasından temin edildi ve etanolde kristallendirilerek saflaştırıldı. Metil metakrilat, seyreltik NaOH ile ekstrakte edildikten sonra polimerizasyonda kullanıldı. Kumarin türevli organo modifiye edici ajan olarak kullanılan 7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilheksadesilamonyum klorür (MKHDAK) bileşiğinin sentez ve karakterizasyonu önceki çalışmamızda rapor edilmiştir [26].

2.2. Kullanılan Cihazlar

Organomodifiye kil ve nanokompozitlerin FTIR karakterizasyonları bir Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR cihazı ile kaydedildi. Nanokompozitlerin XRD analizlerinde Rigaku RadB-DMAX II X-Ray Diffractometer 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. Nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklıkları bir Perkin Elmer DSC 8000 cihazı kullanılarak azot gazı atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızında 250 °C'ye kadar ısıtılarak ölçümler alındı.

2.2. Kumarin Modifiye Organokil (OMKHDAK) Sentezi

Doğal sodyum montmorillonit (Na-MMT) kilinden 1.0 g alınarak içinde yaklaşık 700 mL saf su bulunan 1 L'lik beher içinde 12 saat süreyle magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Ayrı bir beherde; 0.7234 g MKHDAK yüzey aktif monomeri (kilin KDK değeriyle hesaplanan miktarının kütlece %10 fazlası) 100 ml saf su içerisinde çözüldü ve bir önceki aşamada elde edilmiş homojen kil karışımına eklendi. Kation değişiminin tamamlanması amacıyla, karışım oda sıcaklığında 24 saat süre ile karıştırıldı. Oluşan beyaz çökelek süzüldü ve saf su ile yıkandı. Klorür (Cl⁻) varlığı yıkama süzütüsünün 0.1M AgNO₃ çözeltisi ile titrasyonundan test edildi. Klorür iyonları tükeninceye kadar yıkamaya devam edildi. Kumarin organik modifiye kil (OMKHDAK) vakumlu etüvde oda sıcaklığında 24 saatlik sürede kurutuldu. Daha sonra organokil havanda dövülerek toz haline getirildi ve 21 mikronluk elekten elendi.

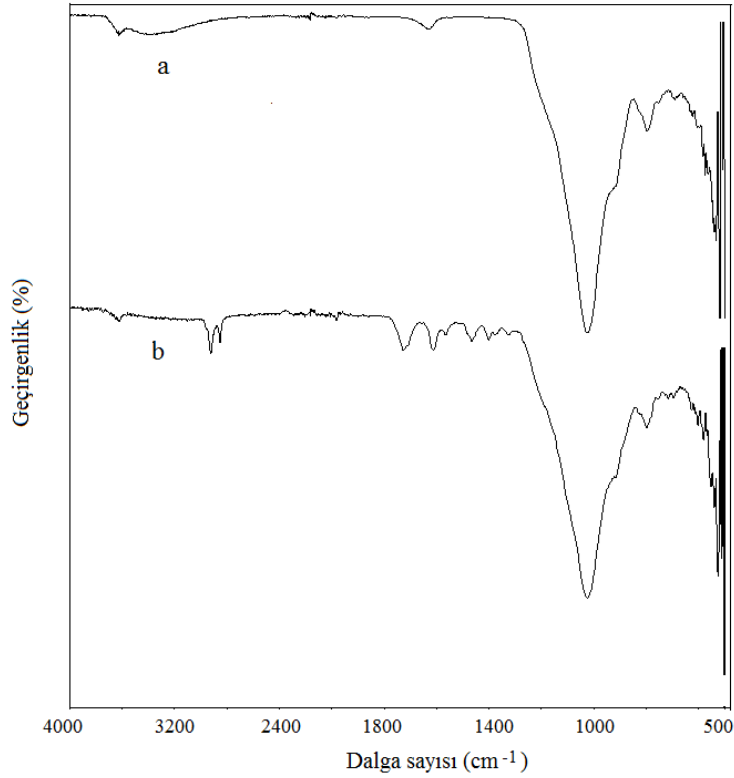
2.3. PMMA/OMKHDAK Nanokompozitlerin Sentezi

Yerinde polimerizasyon yöntemi kullanılarak PMMA/OMKHDAK nanokompozitleri hazırlandı. Bu amaçla, her bir polimerizasyon tüpüne 1.00 g MMA monomeri ve 3 mL DMF çözücü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Daha sonra monomerin kütlece %1, %2, %3 ve %5 oranlarında OMKHDAK organokili eklendi ve karışım magnetik karıştırıcı kullanılarak oda sıcaklığında 24 saat süreyle karıştırıldı. Süre sonunda, polimerizasyon tüplerindeki karışımlara AIBN başlatıcısı (monomerin kütlece %1 oranında) ilave edildi ve karışımlar 10 dakika boyunca Argon gazı atmosferinde tekrar karıştırıldı. Tüpler kapatılarak önceden 60 °C'ye ayarlanmış yağ banyosu-magnetik karıştırıcı sisteminde 25 saat süreyle polimerizasyona bırakıldı. Polimerizasyon karışımları etanolde çöktürülerek saflaştırıldı, süzüldü ve 40 °C'de vakum altında kurutuldu.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

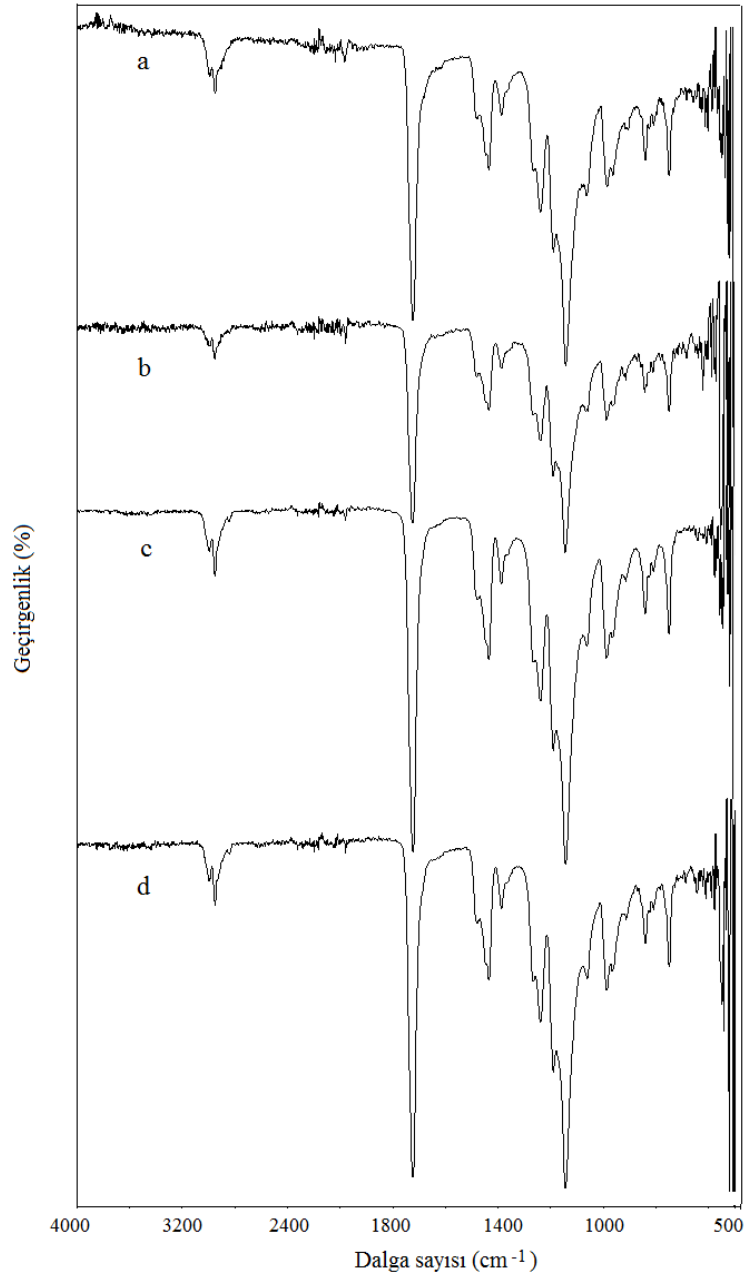
Kumarin sınıfında yer alan ve yeni bir yüzey aktif monomer olan 7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilheksadesilamonyum klorür bileşiğinin montmorillonit kilinin organomodifikasyonu

gerçekleştirilerek kumarin türevli yeni bir organokil (OMKHDAK) hazırlandı. Hazırlanan organokilin karakterizasyonunda FTIR tekniği kullanıldı. Şekil 1(a,b) doğal Na-MMT ve kumarin modifiye OMKHDAK killerine ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. Şekil 1a'da Na-MMT için kaydedilen en karakterisitik bandlar: 3624 cm^{-1} OH gerilmesi, 1024 cm^{-1} Si-O gerilmesi, 916 cm^{-1} Al-OH deformasyonu, 623 cm^{-1} Al-O-Si deformasyonu ve 520 cm^{-1} Si-O-Si deformasyonu için gözlemlenmiştir.



Şekil 1. Doğal Na-MMT (a) ve kumarin modifiye OMKHDAK (b) killerinin FTIR spektrumu

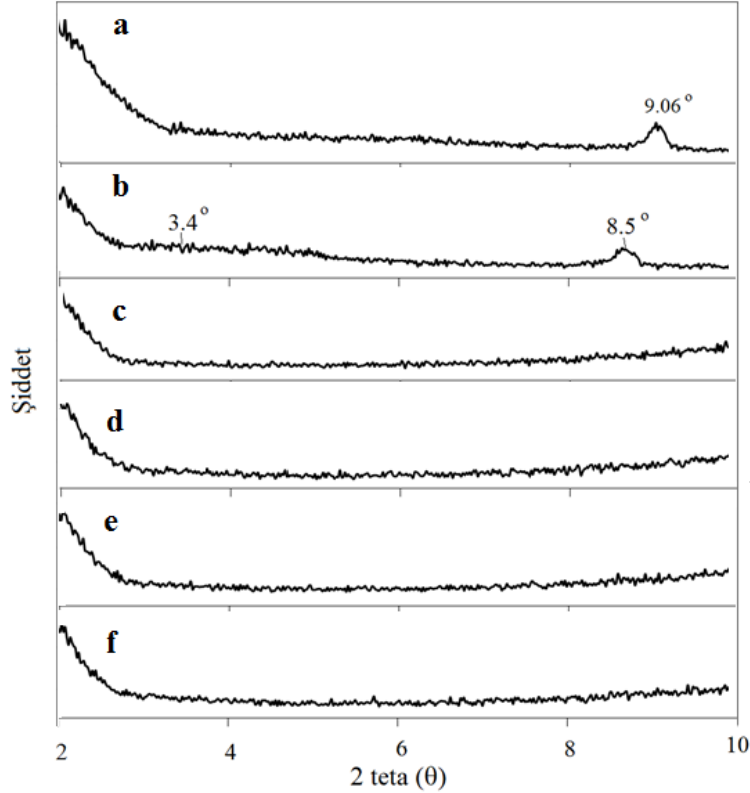
OMKHDAK organokil için (Şekil 1b) gözlemlenen en karakterisitik bandlar; 3620 cm^{-1} absorpsiyonu OH gerilmesine, $2960\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ absorpsiyonu aromatik ve alifatik ve C-H gerilme titreşimlerine, 1728 cm^{-1} absorpsiyonu metakrilat C=O gerilme titreşimine, 1706 cm^{-1} absorpsiyonu kumarin C=O gerilme titreşimine ve 1614 cm^{-1} absorpsiyonu aromatik C=C gerilme titreşimine atfedilmiştir. Verilen bu absorpsiyon bandları modifiye kilde yer alan organik tuzun piklerine karşılık gelmektedir. Öte yandan 1025 cm^{-1} Si-O gerilmesi, 913 cm^{-1} Al-OH deformasyonu, 797 cm^{-1} silika Si-O gerilmesi ve 628 cm^{-1} Al-O-Si deformasyonu organokilde yer alan ve kil için karakteristik olan absorpsiyonlara karşılıktır. Zhang ve arkadaşları tarafından rapor edildiği gibi organokilin FTIR spektrumunda hem organik kuarterner tuzundan ve hem de kilden kaynaklanan absorpsiyon bandlarının varlığı kilin organik modifikasyonunun gerçekleştiğini gösteren önemli kanıtlardan biridir [27]. Şekil 1b'de OMKHDAK için gözlemlenen absorpsiyon bantları, doğal Na-MMT kilinin 7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesil amonyum klorür yüzey aktif monomeri tarafından organik modifikasyonunun başarılı olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 2. Nanokompozitlerin FTIR spektrumları a) PMMA/OMKHDAC:%1, b) PMMA/OMKHDAC:%2, c) PMMA/OMKHDAC:%3, d) PMMA/OMKHDAC:%5

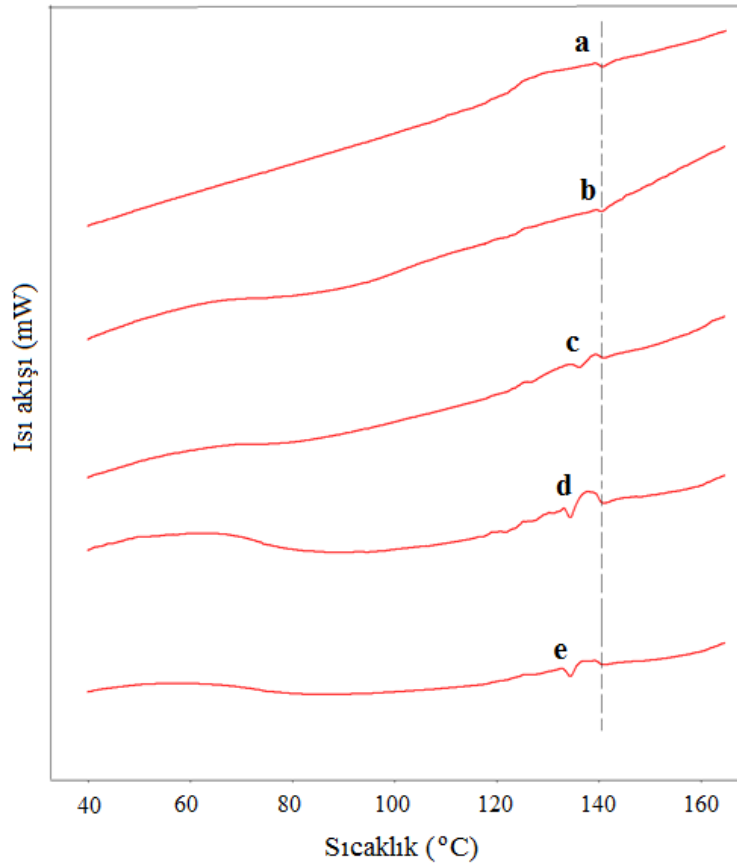
PMMA/OMKHDAC nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 2'de gösterilmiştir. PMMA/OMKHDAC:%1 kil nanokompoziti için gözlemlenen en karakterisitik bandlar (Şekil 2a): 2992-2842 cm^{-1} alifatik C-H gerilme titreşimi, 1723 cm^{-1} ester karbonil titreşimi, 1143 cm^{-1} C-O-C gerilme titreşimi, 1023 cm^{-1} Si-O gerilmesi, 915 cm^{-1} Al-OH deformasyonu, 627 cm^{-1} Al-O-Si deformasyonu ve 522 cm^{-1} frekansı Si-O-Si deformasyonuna atfedilmiştir. %2, %3 ve %5 organokil takviyesi ile hazırlanan PMMA/ OMKHDAC nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında (Şekil 2b,c,d), %1'lik bileşime sahip nanokompozit ile aynı frekans bölgelerinde benzer absorpsiyonlar kaydedilmiştir. Bu açıdan %2, %3 ve %5 organokil nanokompozitlerinin FTIR açıklaması, %1 organokil içeren nanokompozit ile benzerlik teşkil ettiğinden bu bileşimlerdeki nanokompozitlerin FTIR açıklamalarının ayrı ayrı değerlendirilmesine gerek duyulmamıştır. Tüm bu spektrumlarda (Şekil 2a-d) hem organokil hem de polimer birimlerinden

kaynaklı absorpsiyonlar rahatlıkla fark edilebilmektedir. Bu durum, PMMA matris içinde OMKHDAK organokilin varlığını kanıtlayan önemli hususlardan biridir [28].



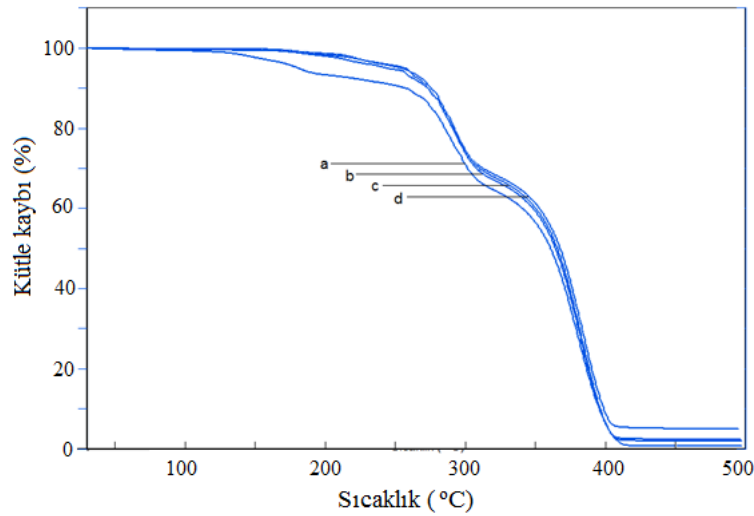
Şekil 3. XRD Eğrileri a) Na-MMT, b) OMKHDAK, c) PMMA/OMKHDAK:%1, d) PMMA/OMKHDAK:%2, e) PMMA/OMKHDAK:%3, f) PMMA/OMKHDAK:%5

X-ışınları kırınım (XRD) analizi özellikle polimer matris içine dağıtılmış organokilin tabaka genişlikleri hakkında fikir edinilmesinde ve dolayısıyla, nanokompozitlerin eksfoliyeye veya interkale davranışlarının analizinde oldukça etkili bir tekniktir. Zira bu teknikte, organokilde yer alan kil tabakaları arası mesafenin (galerilerin) kırınım açısı ile değişimi kaydedilmektedir [29]. Kil galerilerinin yüksekliği (d_{001} mesafesi), Bragg's yasası: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ kullanılarak pik pozisyonundaki değişimden belirlenebilir. Burada, λ : X-ışını dalgaboyuna karşılıktır (1.5418 \AA). Na-MMT doğal kilin ve OMKHDAK organokilin XRD kırınım eğrileri Şekil 3a ve 3b'de gösterilmiştir. Saf Na-MMT kilinin kırınım açısı 9.06° ($d = 0,97 \text{ nm}$) olarak kaydedilmiştir. Na-MMT doğal kili, MKHDAK yüzey aktif monomeri ile organik olarak modifiye edildiğinde bu kırınım piki daha düşük pik açılara kaymakta ve 3.4° ($d = 2.59 \text{ nm}$)'de oldukça yayvan ve 8.5° ($d = 1.04 \text{ nm}$)'de küçük bir pik şeklinde görülmektedir. Bu sonuçlar, saf kil ile karşılaştırıldığında organokilin tabakalar arası mesafesinin genişlediğini ve MKHDAK kuaterner tuzunun kil galerileri arasına yerleştiğini, dolayısıyla organik modifikasyonun başarılı olduğunu kanıtlamaktadır [30]. Farklı yüzdeliklerde (%1, %2, %3 ve %5) organokil kil takviyeli PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerinin XRD eğrileri sırasıyla Şekil 3(c-f) arasında verilmiştir. Bu şekillerde, $2\theta - 10\theta$ test bölgesinde Na-MMT kili için karakteristik olan kırınım piki görülmemekte ve tüm nanokompozitlerin kırınım açıları tamamen kaybolmaktadır. Bu sonuçlar, PMMA matris içine farklı yüzdeliklerde katkılanılan OMKHDAK organokilin tabakalarının birbirinden tamamen ayrıldığını ve PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerin morfolojilerinin eksfoliyeye yapıda olduğunu göstermektedir [28].



Şekil 4. Nanokompozitlerin DSC eğrileri a) Katkısız PMMA, b) PMMA/OMKHDAK:%1, c) PMMA/OMKHDAK:%2, d) PMMA/OMKHDAK:%3, e) PMMA/OMKHDAK:%5

Diferansiyel taramalı kalorimetre tekniği kullanılarak, OMXHDAK organokil tabakalarının PMMA zincirlerinin moleküler hareketliliği üzerindeki etkisi ve PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerinin camsı geçiş sıcaklık değerleri (T_g) analizlendi. Katkısız PMMA ve farklı yüzdelerde kil katkılı nanokompozitlerin DSC termogramları Şekil 4’de, camsı geçiş sıcaklığı değerleri ise karşılaştırmalı olarak Tablo 1’de verildi. PMMA matris içinde OMXHDAK kil oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklık değerlerinde 140 °C’den 133 °C’e yaklaşık 7 °C’lik bir azalış görüldü. Camsı geçiş sıcaklığının azalması yönündeki bu değişim, polimer matris içindeki organokilin bir bariyer görevi üstlenerek nanokompozitteki çapraz bağlanma veya sık istiflenme yoğunluğunu azaltmasından kaynaklanabileceği literatürde rapor edilmiştir [31]. Camsı geçiş sıcaklığının azalmasının diğer bir nedeni ise, organik surfaktan zincirlerinin polimer matris-nanodolgu arayüzeyinde serbest hacmi arttırarak zincirlerin segmental hareketlerini kolaylaştırmasından kaynaklanabileceğidir [32].



Şekil 5. Nanokompozitlerin TGA eğrileri a) PMMA/OMKHDAK:%1, b) PMMA/OMKHDAK:%2, c) PMMA/OMKHDAK:%3, d) PMMA/OMKHDAK:%5

Farklı oranlardaki kil takviyeli PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerinin termal davranışları, termogravimetrik analiz (TGA) metodu ile belirlendi. Nanokompozitlere ait termogramlar Şekil 5’de gösterildi. Yaklaşık 250 °C sıcaklık bölgesine kadar nanokompozitlerin tek kademede bozdukları gözlemlendi. Tüm nanokompozitlerde söz konusu olan ve yaklaşık %10’luk kütle kaybına kadar görülen değişim, organokil yüzeyinde bağlı bulunan surfaktan moleküllerinde yer alan alkil zincirlerinin bozunmasına atfedildi. Termogramların ikinci ve üçüncü bozunma bölgelerinin yaklaşık 300 °C ve 400 °C dolaylarına kadar devam ettiği gözlemlendi. Bu bozunma bölgelerinin sırasıyla polimer zincirlerinin termal bozunmasından ve artıkların oluşumundan kaynaklanabileceği öngörüldü.

Tablo 1. PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerin termal davranışları

Nanokompozit	T _g (°C)	T _a (°C)	T _b (°C)	%Ağırlık kaybı (300 °C)	%Ağırlık kaybı (400 °C)	%Ağırlık kaybı (500 °C)
PMMA/OMKHDAK:%1	139	257	361	28.4	94.4	1
PMMA/OMKHDAK:%2	136	270	364	27.2	94.2	2.2
PMMA/OMKHDAK:%3	134	273	366	26.6	93.8	2.8
PMMA/OMKHDAK:%5	133	276	369	25.9	91.8	5

T_g: camsı geçiş sıcaklığı, T_a ve T_b: sırasıyla %10 ve %50 ağırlık kayıplarındaki sıcaklıklar

Tablo 1, PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerinin bozunma sıcaklık değerlerini ve farklı sıcaklıklardaki kütle kaybı gibi bazı termal verileri özetlemektedir. Karşılaştırma amacıyla %10’luk kütle kaybı seçildiğinde, farklı kil oranlarındaki (%1, %2, %3 ve %5) PMMA/OMKHDAK nanokompozitlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 257 °C, 270 °C, 273 °C ve 276 °C olarak belirlendi. TGA analizinden organokil oranı ile termal kararlılık arasında pozitif bir korelasyon tespit edildi. Polimer-kil nanokompozitleri için gözlemlenen benzer yaklaşımlar farklı çalışmalarda rapor edilmiştir [5,6,33,34].

TEŞEKKÜR

Mevcut çalışmaya FEFYL/2013-0007 kodlu proje kapsamında destek veren Adıyaman Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] X.A. Fu, S. Qutubuddin, "Swelling behavior of organoclays in styrene and exfoliation in nanocomposites", *J Colloid Interface Sci*, 283, 373–379, 2005.
- [2] H. Fu, C. Huang, J. Huang, F. Chang, "Studies on thermal properties of PS nanocomposites for the effect of intercalated agent with side group", *Polymer*, 49, 1305–1311, 2008.
- [3] S. Nazarenko, P. Meneghetti, P. Julmon, B. Olson, S. Qutubuddin, "Gas barrier of polystyrene montmorillonite clay nanocomposites: Effect of mineral layer aggregation", *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys*, 45, 1733–1753, 2007.
- [4] C.R. Tseng, J.Y. Wu, H.Y. Lee, F.C. Chang, "Preparation and characterization of polystyrene-clay nanocomposites by free-radical polymerization", *J Appl Polym Sci*, 85, 1370–1377, 2002.
- [5] A. Kurt, M. Koca, "Optical properties of poly(2-(5-bromo benzofuran-2-yl)-2-oxoethyl methacrylate)/organoclay nanocomposites", *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 40, 2975–2984, 2015.
- [6] A. Kurt, P. Yılmaz, "Thermal decomposition kinetics of benzofuran derived polymer/organosilicate nanocomposites", *Kuwait J. Sci.*, 43, 172-184, 2016.
- [7] Z. Tang, D. Lu, J. Guo, Z. Su, "Thermal stability of vermiculites/polystyrene (VMTs/PS) nanocomposites via in-situ bulk polymerization", *Mater Lett*, 62, 4223–4225, 2008.
- [8] F. Leroux, L. Meddar, B. Mailhot, S. Morlat-Therias, J. Gardette, "Characterization and photooxidative behavior of nanocomposites formed with polystyrene and LDHs organo-modified by monomer surfactant", *Polymer*, 46, 3571–3578, 2005.
- [9] S. Bourbigot, J. Gilman, C.A. Wilkie, "Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposites", *Polym Degrad Stab*, 84, 483–492, 2004.
- [10] A. Akelah, A. Rehab, T. Agag, M. Betiha, "Polystyrene nanocomposite materials by in situ polymerization into montmorillonite–vinyl monomer interlayers", *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 3739–3750, 2007.
- [11] C. Zeng, J. Lee, "Poly (methyl methacrylate) and polystyrene/clay nanocomposites prepared by in-situ polymerization", *Macromolecules*, 34, 4098–4103, 2001.
- [12] A. Kurt, R. Yavuz, G. Bozdağ, "Polistiren-kil nanokompozitlerin sentezi, termal ve optik özelliklerinin incelenmesi", *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 3, 58-70, 2013.
- [13] S.S. Sahoo, S. Shukla, S. Nandy, H.B. Sahoo, "Synthesis of novel coumarin derivatives and its biological evaluations", *European Journal of Experimental Biology*, 2, 899-908, 2012.
- [14] A.O. Olayinka, N.C. Obinna, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 47, 179-187, 2010.
- [15] D.I. Brahnhatt, J.M. Gajera, V.P. Pandya, M.A. Patel, *Ind. J. Chem.*, 46, 869-871, 2007.
- [16] M. Basanagouda, M.V. Kulkarni, D. Sharma, V.K. Gupta, P. Sandhyarani, V.P. Sasal, *J. Chem. Sci*, 121, 485–495, 2009.
- [17] N. Vukovic, S. Sukdolak, S. Solujic, N. Niciforovic, "An efficient synthesis and antioxidant properties of novel imino and amino derivatives of 4-hydroxy coumarins", *Arch. Pharm. Res*, 33, 5-15, 2010.

- [18] A.A. Emmanuel-Giota, K.C. Fylaktakidou, K.E. Litinas, D.N. Nicolaides, D.J. Hadjipavlou-Litina, *J. Heterocyclic Chem.*, "Synthesis and biological evaluation of several 3-(coumarin-4-yl)tetrahydroisoxazole and 3-(coumarin-4-yl)dihydropyrazole derivatives", 38, 717-722, 2001.
- [19] D.M. Anderson, S. Shelley, N. Crick, M. Buraglio, "No effect of the novel antidiabetic agent nateglinide on the pharmacokinetics and anticoagulant properties of warfarin in healthy volunteers", *J. Clin. Pharmacol.*, 42, 1358-1365, 2002.
- [20] M. Wang, L. Wang, Y. Li, Q. Li, *Trans. Met. Chem.*, 26, 307-310, 2001.
- [21] K. Kinoshita, A. Mitani, J.D. Hearse, V.M. Braimbridge, S.H. Manning, *J. Surg. Res.*, 97, 166, 1989.
- [22] B. K. Karal, V. P. Chavan, A. S. Mame, R. V. Hangarage, *Korean J. Med. Chem.* 2000, 10, 84.
- [23] P.O. Jackson, M. O'Neill, W.L. Duffy, P. Hindmarsh, S.M. Kelly, G.J. Owen, "An investigation of the role of cross-linking and photodegradation of side-chain coumarin polymers in the photoalignment of liquid crystals", *Chem Mater*, 13, 694-703, 2001.
- [24] C. Kim, A. Trajkovska, J.U. Wallace, S.H. Chen, "New insight into photoalignment of liquid crystals on coumarin-containing polymer films", *Macromolecules*, 39, 3817-3823, 2006.
- [25] Y. Tian, E. Akiyama, Y. Nagase, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, T. Ikeda, "1.Synthesis and investigation of photophysical and photochemical properties of new side group liquid crystalline polymers containing coumarin moieties", *J. Mater Chem*, 14, 3524-3531, 2004.
- [26] A. Kurt, M. Kaya, M. Koca, "Synthesis and characterization of coumarin derived surface active monomer", *Adiyaman University Journal of Science*, 6, 110-121, 2016.
- [27] W.A. Zhang, D.Z. Chen, H.Y. Xu, X.F. Shen, Y.E. Fang, "Influence of four different types of organophilic clay on the morphology and thermal properties of polystyrene/clay nanocomposites prepared by using the γ -ray irradiation technique", *European Polymer Journal*, 39, 2323-2328, 2003.
- [28] S.V. Krishna, G. Pugazhenti, "Properties and thermal degradation kinetics of polystyrene/organoclay nanocomposites synthesized by solvent blending method: Effect of processing conditions and organoclay loading", *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 1322-1336, 2011.
- [29] M.H. Lee, C.H. Dan, J.H. Kim, J. Cha, S. Kim, Y. Hwang, C.H. Lee, "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.
- [30] X.W. Fan, C.J. Xia, R.C. Advincula, "Intercalation of polymerization initiators into montmorillonite platelets: free radical vs. anionic initiator clays". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 219, 75-86, 2003.
- [31] G.R. Saad, E.E. Abd Elhamid, S.A. Elmenyawy, "Dynamic cure kinetics and thermal degradation of brominated epoxy resin-organoclay based nanocomposites", *Thermochimica. Acta*, 524, 186-193, 2011.
- [32] Y. Sun, Z. Zhang, K.S. Moon, C.P. Wong, "Glass transition and relaxation behavior of epoxy nanocomposites", *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, 42, 3849-3858, 2004.
- [33] Y.H. Hu, C.Y. Chen, C.C. Wang, "Viscoelastic properties and thermal degradation kinetics of silica/PMMA nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, 84, 545-553, 2004.
- [34] S. Vyazovkin, I. Dranca, X. Fan, R. Advincula, "Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of a polystyrene-clay nanocomposites", *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 498-503, 2004.