

**POLİ(ETİLEN-ARD-MALEİK ANHİDRİT)/POLİ(ETİLEN  
GLİKOL) KARIŞIMI TEMELLİ TABAKALI SİLİKAT  
NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE  
KARAKTERİZASYONU**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF  
POLY(ETHYLENE-ALT-MALEIC ANHYDRIDE)/  
POLY(ETHYLENE GLYCOL) BLEND BASED LAYERED  
SILICATE NANOCOMPOSITES**

**MUSTAFA LEVENT BOZDAĞ**

**DOÇ. DR. SERAP KAVLAK**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

Dedem Mahmut BOZDAĞ ve kızım Arya BOZDAĞ'a

# ÖZET

## POLİ(ETİLEN-ARD-MALEİK ANHİDRİT)/POLİ(ETİLEN GLİKOL) KARIŞIMI TEMELLİ TABAKALI SİLİKAT NANOKOMPOZİTLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

**Mustafa Levent BOZDAĞ**

**Yüksek Lisans, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Serap KAVLAK**

**Haziran 2024, 97 sayfa**

Polimer bazlı nanomalzemelerin önemli bir sınıfı olan polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri, dahil edildikleri polimerik malzemelerin yapısal, termal ve mekanik özelliklerinde önemli etkiler sağlayabilmektedir. Fonksiyonel gruplara sahip çeşitli polimerlerin farklı özelliklerdeki diğer polimerler ile hazırlanan karışımları da sahip oldukları yapı-özellikleri, molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri ile yeni malzemeler olarak oldukça avantaj sağlamaktadır. Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında polimerler gibi polimer karışımları da kullanılabilir. Böylece yeni ve çok yönlü polimerik nanomalzemeler kolay ve düşük maliyetli bir yöntem ile geliştirilebilmektedir.

Bu çalışmada, fonksiyonel gruplara sahip ve biyomalzeme uygulamalarında kullanılabilirliğine olanak sağlayan önemli özellikleri nedeniyle seçilmiş poli(etilen-ard-maleik anhidrit) (poli(E-ard-MA)) ve poli(etilen glikol) (PEG) polimerleri kullanılarak polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozit malzemelerin hazırlanması

ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Poli(E-ard-MA) ve farklı mol kütlelerine sahip PEG ile polimer karışımları ve kütlece %1, %4 ve %8 oranlarında nano malzeme olarak kullanılan organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kili ile polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozitleri çözelti karıştırma ve çözelti dökümü/çözücü uzaklaştırılması yöntemleriyle hazırlanmıştır. Hazırlanan polimer karışımları ve polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozitlerin yapıları ATR-FTIR spektroskopisi ve XRD teknikleriyle incelenmiş ve nanokompozit yapıların oluşumu aydınlatılmıştır. Nanokompozitlerin düşük kil oranında (%1) büyük ölçüde dağılmış yapıda, daha yüksek kil oranlarında (%4 ve %8) ise genel olarak aralanmış tabakalı yapıda olduğu görülmüştür. Nanokompozitlerin kimyasal yapıları ve polimer karışımlarının organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit ile etkileşimi/uyumu ise yapılarda bulunan grupların karakteristik bantlarının kapsamlı spektral analiziyle yorumlanmıştır.

Farklı oranlardaki nano katkının polimer tabakalı silikat nanokompozitlerin termal ve dinamik mekanik özellikleri üzerindeki etkileri TGA, DSC ve DMA teknikleriyle incelenmiştir. Genel olarak nanokompozitlerde termal kararlılığın polimer karışımına oldukça yakın veya daha yüksek olduğu görülmekle birlikte, özellikle 8000 mol kütesine sahip PEG ile hazırlanmış nanokompozitlerde kil oranlarının artışı ile artan yüksek termal kararlılık gözlenmiştir. Polimer karışımları ve nanokompozitler için erime sıcaklıkları ve entalpi değerleri de karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır. Malzemelerin dinamik mekanik özellikleri ve termal geçişleri çeşitli parametrelerle incelenmiş ve nano katkının etkileri yorumlanmıştır.

Elde edilen veriler doğrultusunda 8000 mol kütesine sahip PEG içeren polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozitlerinde polimer karışımları ile kil arasındaki uyumun daha etkili olduğu değerlendirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozit yapıların üretimi ve karakterizasyonlarıyla fonksiyonel gruplara sahip yeni nanomalzemeler elde edilmiş, yapısal, termal ve dinamik mekanik özellikleri aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Polimer karışımı, tabakalı silikat, nanokompozit, yapı-özellik ilişkileri, termal özellikler

## ABSTRACT

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(ETHYLENE-*ALT*-MALEIC ANHYDRIDE)/POLY(ETHYLENE GLYCOL) BLEND BASED LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES

Mustafa Levent BOZDAĞ

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Serap KAVLAK

June 2024, 97 pages

Polymer/layered silicate nanocomposites, an important class of polymer-based nanomaterials, can provide significant effects on the structural, thermal and mechanical properties of the polymeric materials into which they are incorporated. Blends of various polymers with functional groups prepared with other polymers with different properties provide great advantages as new materials with their structure-properties, intra- and intermolecular interactions. Polymer blends can also be used in the preparation of polymer/layered silicate nanocomposites like polymers. Thus, new and versatile polymeric nanomaterials can be developed with an easy and low-cost method.

In this work, it was aimed to prepare and characterize polymer blend/layered silicate nanocomposite materials using poly(ethylene-*alt*-maleic anhydride) (poly(E-*alt*-MA)) and poly(ethylene glycol) (PEG) polymers, which have functional groups and were selected due to their important properties that enable them to be used in biomaterial applications. Polymer blends and polymer blend/layered silicate nanocomposites

consisting of poly(*E-alt*-MA) and PEG with different molecular weights and organically modified montmorillonite clay, used as nanomaterials at 1%, 4% and 8% by weight, were prepared by solution mixing and solution casting/solvent evaporation methods. The structures of the prepared polymer blends and polymer blend/layered silicate nanocomposites were investigated by ATR-FTIR spectroscopy and XRD techniques and the formation of nanocomposite structures was clarified. It was observed that the nanocomposites had a considerably exfoliated structure at low clay percentage (1%), while they generally had an intercalated structure at higher clay percentages (4 and 8%). The chemical structures of the nanocomposites and the interaction/compatibility of polymer blends with organically modified montmorillonite were interpreted by comprehensive spectral analysis of the characteristic bands of the groups in the structures.

The effects of different percentages of nano additive on the thermal and dynamic mechanical properties of polymer layered silicate nanocomposites were investigated using TGA, DSC and DMA techniques. Although it is generally seen that the thermal stability in nanocomposites is quite close to or higher than that of the polymer blend, higher thermal stability, which increases with the increase in clay percentages, has been observed especially in nanocomposites prepared with PEG with 8000 molecular weight. Melting temperatures and enthalpy values for polymer blends and nanocomposites were also interpreted comparatively. The dynamic mechanical properties and thermal transitions of the materials were investigated with various parameters and the effects of the nano additive were interpreted.

In line with the data obtained, it was evaluated that the compatibility between polymer blends and clay was more affective in polymer blend/layered silicate nanocomposites containing PEG with an 8000 molecular weight. As a result of this study, new nanomaterials with functional groups were obtained through the production and characterization of polymer blend/layered silicate nanocomposite structures, and their structural, thermal and dynamic mechanical properties were elucidated.

**Keywords:** Polymer blend, layered silicate, nanocomposite, structure-property relationships, thermal properties

## TEŞEKKÜR

Beraber çalıştığımız süre boyunca bana akademik çalışma disiplini, hayata bakış açısı, gülüyüzü ve pozitif enerjisiyle her anlamda destek olan, bu desteğini de ihtiyacım olan her an bana sunacağından şüphem olmayan değerli danışman hocam Doç. Dr. Serap KAVLAK'a,

Hem lisans hem de yüksek lisans dönemlerimde polimer bilimine olan ilgimi artıran ve desteklerini esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN ve Prof. Dr. Ali GÜNER'e,

Şartlar ne olursa olsun yanımda olan, beni her zaman destekleyen sevgili annem ve babama,

Lisans hayatımdaki ilk günlerimden itibaren bana sonsuz destek sağlayan hocam Dr. Öğretim Üyesi Serhad TİLKİ'ye

Beytepe Kampüsü'ne ilk adım attığım günlerden bugüne kadar arkadaşlığımızın verdiği değer ve güçle bana destek olana Ecem TANSIK ve Arif KAHVECİ'ye,

Kendimi tekrar ettiğim durumlarda bana farklı bakış açısı katabilen sevgili arkadaşım Mert YURDABAKAN'a,

Hem aile büyüğüm olan hem de akademik gelişimimde bana katkılarını her ölçüde sunan saygıdeğer hocam Dr. Öğretim Üyesi Hikmet BAYIRTEPE'ye

Hayat arkadaşım, sevgili eşim Berfin KAYA BOZDAĞ'a ve

Sevgili kızım Arya BOZDAĞ'a

SONSUZ TEŞEKKÜRLERİMİ SUNARIM.





# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Kompozitler.....	3
2.2. Nanokompozitler.....	3
2.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitler.....	4
2.3.1. Tabakalı Silikatlar.....	5
2.3.1.1. Montmorillonit.....	6
2.3.2. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozit Yapılarının Sınıflandırılması.....	6
2.3.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlama Yöntemleri.....	8
2.3.4. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Kullanım Alanları.....	10
2.4. Polimer Karışımları.....	11
2.5. Fonksiyonel Grup İçeren Polimerler.....	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	15
3.1. Malzemeler.....	15
3.2. Polimer Karışımı/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerinin Hazırlanması.....	15
3.3. Karakterizasyon Yöntemleri.....	16
3.3.1. Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (ATR-FTIR) Spektroskopisi.....	16
3.3.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi.....	16
3.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	18
3.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi.....	18
3.3.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA).....	18
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	19

4.1. Polimer Karışımı/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Yapısal Karakterizasyonu..	19
4.1.1. ATR-FTIR Spektroskopisi Sonuçları.....	19
4.1.2. XRD Analizi Sonuçları.....	27
4.2. Polimer Karışımı/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Termal Karakterizasyonu...	36
4.2.1. TGA Sonuçları.....	36
4.2.2. DSC Analizi Sonuçları.....	44
4.3. Polimer Karışımı/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Dinamik Mekanik Özellikleri.....	48
5. YORUM.....	57
6. KAYNAKLAR .....	59
EKLER.....	59
EK 1 - Malzemelerin ATR-FTIR Spektrumları.....	69
EK 2 - Malzemelerin dTG eğrileri .....	77
EK 3 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu .....	80
ÖZGEÇMİŞ .....	81

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Farklı türlerde polimer/tabakalı silikat kompozit yapıları [1].....	7
Şekil 2.2. Çözelti karıştırma yöntemi ile nanokompozit hazırlanmasının şematik gösterimi [21].....	10
Şekil 3.1. (a) Poli(etilen- <i>ard</i> -maleik anhidrit) ve (b) poli(etilen glikol)'ün kimyasal yapıları.....	15
Şekil 4.1. ATR-FTIR spektrumları: (a) Poli( <i>E-ard</i> -MA), (b) PEG-I, (c) PEG-II ve (d) PEG-III.....	20
Şekil 4.2. ATR-FTIR spektrumu: NK.....	21
Şekil 4.3. ATR-FTIR spektrumları: (a) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-I, (b) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-I-NK1, (c) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-I-NK4 ve (d) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-I-NK8.....	22
Şekil 4.4. ATR-FTIR spektrumları: (a) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-II, (b) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-II-NK1, (c) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-II-NK4 ve (d) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-II-NK8.....	24
Şekil 4.5. ATR-FTIR spektrumları: (a) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-III, (b) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-III-NK1, (c) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-III-NK4 ve (d) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-III-NK8.....	26
Şekil 4.6. XRD difraktogramı: Poli( <i>E-ard</i> -MA).....	27
Şekil 4.7. XRD difraktogramları: (a) PEG-I, (b) PEG-II ve (c) PEG-III.....	28
Şekil 4.8. XRD difraktogramları: (a) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-I, (b) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-I-NK1, (c) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-I-NK4, (d) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-I-NK8 ve (e) NK.....	31
Şekil 4.9. XRD difraktogramları: (a) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-II, (b) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-II-NK1, (c) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-II-NK4, (d) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-II-NK8 ve (e) NK.....	32
Şekil 4.10. XRD difraktogramları: (a) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-III, (b) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-III-NK1, (c) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-III-NK4, (d) Poli( <i>E-ard</i> -MA)/PEG-III-NK8 ve (e) NK.....	34

Şekil 4.11. TGA termogramları: (a) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I, (b) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK1, (c) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK4, (d) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK8 ve (e) NK....	37
Şekil 4.12. TGA termogramları: (a) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II, (b) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK1, (c) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK4, (d) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK8 ve (e) NK.....	39
Şekil 4.13. TGA termogramları: (a) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III, (b) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK1, (c) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK4, (d) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK8 ve (e) NK.....	41
Şekil 4.14. DSC eğrisi: Poli(E- <i>ard</i> -MA).....	44
Şekil 4.15. DSC eğrileri: (a) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I, (b) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK1, (c) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK4 ve (d) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK8.....	46
Şekil 4.16. DSC eğrileri: (a) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II, (b) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK1, (c) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK4 ve (d) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK8.....	47
Şekil 4.17. DSC eğrileri: (a) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III, (b) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK1, (c) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK4 ve (d) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK8.....	47
Şekil 4.18. DMA eğrileri: (a) Poli(E- <i>ard</i> -MA) ve (b) NK.....	49
Şekil 4.19 DMA eğrileri: (a) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I, (b) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK1, (c) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK4 ve (d) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK8.....	51
Şekil 4.20. DMA eğrileri: (a) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II, (b) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK1, (c) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK4 ve (d) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK8.....	53
Şekil 4.21. DMA eğrileri: (a) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III, (b) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK1, (c) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK4 ve (d) Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK8.....	54
Şekil 4.22. Farklı mol kütlelerinde PEG içeren polimer karışımı ve nanokompozitlerinin depolama modülü-sıcaklık eğrileri: (a) PEG-I, (b) PEG-II ve (c) PEG-III.....	55

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Malzemelerin kodları ile kompozisyonları.....	17
Çizelge 4.1. Kil, polimer karışımları ve nanokompozit malzemelerin XRD analiz sonuçları ( $2\theta = 2^{\circ}$ - $10^{\circ}$ ).....	35
Çizelge 4.2. Malzemelerin çeşitli termal parametreleri.....	42
Çizelge 4.3. Malzemelerin termogravimetrik analiz sonuçları.....	43

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

w	Kütle
$\Delta H_m$	Erime entalpisi
Hz	Hertz
nm	Nanometre
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı
$T_m$	Erime sıcaklığı
v	Hacim

### Kısaltmalar

ATR-FTIR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
MMT	Montmorillonit
NK	Nanokil
PEG	Poli(etilen glikol)
Poli(E- <i>ard</i> -MA)	Poli(etilen- <i>ard</i> -maleik anhidrit)
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-ışını Kırınımı

# 1. GİRİŞ

Polimerik nanomalzemeler ve nanokompozitler nanoteknolojideki gelişmelerle birlikte endüstri ve biyomalzeme alanlarında oldukça ilgi görmektedir. Polimer bazlı nanomalzemelerin önemli bir sınıfı olan polimer/tabakalı silikat nanokompozitleri ise özellikle yüksek performansı malzemelerin geliştirilmesine ve polimerlerin pek çok özelliğini iyileştirebilmeleri nedeniyle gelişmiş özelliklere sahip nanomalzemelerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan tabakalı silikatların yapı içinde iyi dağılabilmesi ve yüzeylerinin çeşitli organik bileşiklerle modifiye edilebilmesi nedeniyle, bu nanomalzemeler klasik dolgu takviyeli malzemelere ve saf polimer ve/veya kopolimerlere göre daha gelişmiş fiziksel, ısıl dayanım ve bariyer özellikleri gösterebilmektedir. Ayrıca tabakalı silikatların kullanılması, doğadaki bollukları, kolay elde edilebilmeleri ve farklı yöntemlerle özellikle düşük miktarlarda kullanılarak nanokompozit hazırlanmasına olanak sağlaması nedeniyle de avantajlı hale gelmektedir [1].

Fiziksel, kimyasal, ısıl ve mekanik özellikleri geliştirilmiş ve iyileştirilmiş malzemelere duyulan ihtiyaçla birlikte iki veya daha fazla polimer ve/veya kopolimerin karışımlarına dayanan yeni polimerik malzemeler de nano boyutlu, üstün özelliklere sahip nanokompozitlerin hazırlanmasında polimerlere alternatif olarak kullanılabilir. Polimer karışımları, farklı fiziksel özelliklere sahip yeni bir polimerik malzeme hazırlamak için genel olarak iki ya da daha fazla polimerin bir araya getirilmesiyle oluşan karışımlardır [2]. İki veya daha fazla polimer veya kopolimerlerin yapı-özellikleri, moleküller arası etkileşimler yardımıyla farklı fiziksel özelliklere sahip olabilecek yeni polimerik malzemelerin elde edilmesine olanak sağlarken gerek biyomühendislik gerekse endüstriyel açıdan son kullanımlarına göre malzemelerin geliştirilmesine de imkan sağlayabilmektedir.

Fonksiyonel gruplara sahip polimer ve kopolimerler spesifik kimyasal ve spektroskopik özelliklerinden dolayı biyoteknoloji ve endüstri başta olmak üzere çeşitli kullanım alanlarında tercih edilmektedir. Fonksiyonel gruplara sahip polimerik malzemeler,

fonksiyonel gruplara sahip küçük moleküllere göre fonksiyonel grubun ve polimerin yapısına bağlı olarak potansiyel avantajlara veya dezavantajlara sahip olabilmektedir [3]. Düzenli yapıya sahip suda çözünebilen karboksilik asit polimerleri/kopolimerleri ve maleik anhidrit kopolimerlerinin biyolojik aktivite sergiledikleri ve biyomedikal uygulamalarda önemli olduğu bilinmektedir [4].

Bu tez çalışmasında, fonksiyonel gruplara sahip ve biyomalzeme uygulamalarında kullanılabilirliğine olanak sağlayan önemli özellikleri nedeniyle seçilmiş poli(etilen-*ard*-maleik anhidrit) (poli(E-*ard*-MA)) ve farklı molekül kütlelerindeki poli(etilen glikol) (PEG) polimerleri kullanılarak polimer karışımı/tabakalı silikat (kil) nanokompozit malzemelerin hazırlanması amaçlanmıştır. Öncelikle seçilen polimerler ile polimer karışımları hazırlanmış ve bu karışımlarla nano malzeme olarak kullanılan tabakalı silikat yapısında organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kilinin farklı oranlarda kullanılmasıyla nanokompozitler elde edilmiştir. Sonrasında hazırlanan nanokompozit yapıların yapısal karakterizasyonları, yapı-özellik ilişkileri, termal ve dinamik mekanik özellikleri ATR-FTIR Spektroskopisi, XRD, TGA, DSC ve DMA teknikleriyle incelenmiş ve farklı oranlardaki nano katkının polimer karışımları ve nanokompozitlerin termal ve dinamik mekanik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Böylece, polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozit yapıların üretimi ve karakterizasyonlarıyla fonksiyonel gruplara sahip yeni malzemeler elde edilmiş, yapısal, termal ve dinamik mekanik özellikleri aydınlatılmıştır.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Kompozitler

Kompozitler iki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle oluşturulan ve genellikle elde edilen malzemenin kendini oluşturan bileşenlerinden daha üstün özellikler sergilediği malzeme grubu olarak tanımlanabilir. Kompozit malzemeler, bir matris dolgu maddeleri de denilen güçlendirici katkıları eklenerek hazırlanabilir. Matris malzemenin yapısı, şekli, kalitesi, eklenen dolguların miktarı ve üretim prosesleri gibi pek çok parametre kompozit yapıların sahip oldukları özellikleri ve dolayısıyla uygulama alanlarını etkiler [5].

Polimer-bazlı kompozitler, çeşitli kuvvetlendirici takviye malzemeleri kullanılarak hazırlanan kompozit malzemelerde polimerin matris olarak yer aldığı malzeme türüdür. Hem mukavemeti yüksek hem de hafif malzemelerin önemli kullanım alanları nedeniyle kuvvetlendirilmiş kompozit malzemelerin üretimleri pek çok alanda oldukça ilgi görmektedir. Bu nedenle polimerik kompozitler, pek çok alanda seçilecek uygun polimer ve takviye malzemesi ile hazırlanması durumunda istenilen özellikleri sunabilmesi ve ayrıca korozyona, aşınmaya ve darbeye dayanıklılık gibi özellikleri de sağlayabilmesi nedeniyle önem kazanmıştır [6].

Polimerik kompozitlerin otomotiv ve havacılık uygulamaları gibi endüstriyel uygulamaları oldukça önemli olmakla birlikte, farklı polimerik kompozit malzemelerin çeşitli biyomedikal uygulamalar için de araştırıldığı görülmektedir [7, 8].

### 2.2. Nanokompozitler

Nanoteknolojinin günümüzde hızlı bir şekilde ilerlemesiyle birlikte küçük boyutlu parçacıklara sahip nanomalzemelerin geliştirilmesi ve uygulama alanları için araştırılmasına yönelik çalışmalar da artmıştır. Nanoteknoloji enerji depolanması, elektronik ve teknolojik uygulamalar, biyomedikal uygulamalar, tekstil uygulamaları, su arıtma sistemleri gibi pek çok alandaki uygulamaları veya bu alanlara yönelik bileşenler olarak katkı sunabilmesi nedeniyle önemlidir [9].

Bileşenlerinden en az birinin nanometre aralığında en az bir boyutunun 100 nm'den küçük olduğu kompozit malzemeler nanokompozitler olarak tanımlanabilir [10]. Özellikle polimerlerin nanometre boyutundaki inorganik dolgu maddeleriyle çeşitli özellikleri iyileştirilerek, güçlendirilerek polimerik nanokompozitler elde edilebilmektedir [11].

Polimerik nanokompozit malzemelerin karakterizasyonu genel olarak fiziksel ve kimyasal yapı özelliklerinin ve yapı morfolojilerinin aydınlatılması, nanokompozit bileşenlerinin içerdikleri nanoboyutlu katkıların yapı içindeki dağılımı ve etkileşimleri, ayrıca uygulama alanları ve son kullanımları için önemli olan çeşitli termal ve mekanik özelliklerinin araştırılması şeklinde özetlenebilir. Bu karakterizasyonlar için genellikle Fourier dönüşümlü kızılötesi gibi çeşitli spektroskopik teknikler ve X-ışını kırınımı tekniği kullanılmaktadır [12].

Ayrıca, polimerik nanokompozit malzemeler için taramalı elektron mikroskopisi ve transmisyon elektron mikroskopisi gibi görüntüleme teknikleri de yapı analizlerinin değerlendirilebilmesi için oldukça önemli teknikler arasında yer almaktadır. Termal özelliklerinin karakterizasyonu için termogravimetrik analiz, diferansiyel taramalı kalorimetri gibi tekniklerin yanı sıra viskoelastik ve dinamik mekanik özelliklerinin belirlenebilmesi için dinamik mekanik analiz tekniği kullanılmaktadır [13].

### **2.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitler**

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitler, termoplastik, termoset ve elastomerler gibi farklı yapılardaki polimer matris içinde tabakalı silikatların dağılmasıyla hazırlanan polimer bazlı nanokompozitlerin önemli bir sınıfıdır. Polimer zincirleri tabakalar arasında yer aldığı veya silikat tabakaları tamamen dağıldığında oldukça homojen nano boyutlu farklı tipteki yapılar elde edilebilmektedir. Bu malzeme grubu çok düşük dolgu maddesi kullanılarak (genellikle kütlece %5'in altında) pek çok gelişmiş termal, mekanik ve bariyer özellikleri gösterebilmesi nedeniyle ilgi çekmektedir [1]. Ayrıca, bu sayede hem matris olarak kullanılan polimerin, kopolimerin veya karışımlarının hem de silikat tabakalı malzemelerin özelliklerini bir araya getirmesi nedeniyle de önemli hale gelmektedir.

Bu malzemeler, polimer matrisleriyle ve yapı içinde dağılmış tabakalı silikatlarla hazırlanan organik-inorganik hibrit nanoyapılar şeklinde de sınıflandırılabilir. Tabakalı silikat yapıları sahip oldukları yüksek en boy oranı ile nanokatlı nanokopozit yapılarının elde edilebilmesi için uygun olsalar da polimer matris içinde dağılmaları her zaman kolay olmayabilir. Çünkü tabakalar genellikle yüz yüze istiflenmeyi tercih eder. Böylece de pek çok polimerde tam homojen dağılım gözlenmesi zordur. Homojen dağılımın sağlanması için tabakalı silikatın iyi dispers edilmesi gerekir, bunun için de mekanik karıştırma ve/veya ultrasonik karıştırma kullanılabilir. Tabakalı silikat yapılarının hidrofilik özellikleri ve polimerlerin organofilik özellikleri nedeniyle aralarında bir uyum olmayacağı için de tabakaların ayrı ayrı dağılması güçleşir. Organik yapıdaki polimerlerle aralarındaki etkileşimleri artırarak polimer ile tabakalı silikatın uyumlu hale gelmesi için çeşitli yüzey aktif maddeler kullanılarak iyon değiştirme tekniği ile tabakalı silikatlar modifiye edilerek organofilik hale getirilebilir [14].

Polimer/tabakalı silikat (kil) nanokompozitleri havacılık endüstrisi, otomobil, inşaat, elektronik, kaplama ve biyomalzeme gibi pek çok endüstriyel üretim alanında kullanılmaktadır. Gelecekte de gerek polimer malzemelerinin çeşitliliği, gerekse sentez tekniklerindeki gelişmeler doğrultusunda bu alanları artacağı düşünülmektedir. Bu geniş uygulama alanı nedeniyle polimer/kil nanokompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu, özellikleri ve uygulamaları ile ilgili akademik alanda da artan bir ilgi bulunmaktadır [15].

### **2.3.1. Tabakalı Silikatlar**

Tabakalı silikatlar nanokompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. 2:1 tabakalı silikatlar olarak bilinen grupta yer alırlar. Kristal kafes yapıları merkezi bir oktahedral Al veya Mg tabakasının uç tarafından harici silika tetrahedrona kaynaştırıldığı iki boyutlu tabakalardan oluşmaktadır. Tabaka kalınlığı yaklaşık olarak 1 nm'dir. Ayrıca bu tabakalar aralarında galeri olarak ifade edilen bir boşluk bulunacak şekilde düzenlenmişlerdir [1].

Kil mineralleri de genellikle toprakların ve çökeltilerin ince taneli fraksiyonunu oluşturan tabakalı silikatlardır. Kil minerallerinin çoğunun kristal olduğu artık genel olarak kabul edilmektedir [15]. En yaygın olarak bilinen ve kullanılan tabakalı silikatlar montmorillonit, hektorit ve saponittir. Bu tip yapılarda yük dengeleyici katyonların büyük

çoğunluğu tabakalar arasındaki galerilerde yer alır. Bu katyonlar değiştirilebilir katyonlardır ve iyon değiştirme tepkimeleriyle değiştirilebilirler. Böylece tabakalar arası mesafe de daha büyük gruplarla yer değiştirme sonucunda artabilir [16].

Organik olarak modifiye edilmiş silikat tabakalı nano yapılar nanokil veya organosilikat şeklinde de adlandırılmaktadır. Modifiye edilmemiş tabakalı silikatlar genellikle hidratlanmış  $\text{Na}^+$  veya  $\text{K}^+$  iyonlarını içerirler. Organik modifikasyon sonucunda hidrofilik silikat yüzeyi, katyonik aktif maddelerle iyon değişimi reaksiyonları sonucunda organik yapıdaki polimerlerle etkileşebilecek yüzeyler oluşturularak polimer ve tabakalı silikat arasındaki etkileşim ve uyum sağlanmış olur [13].

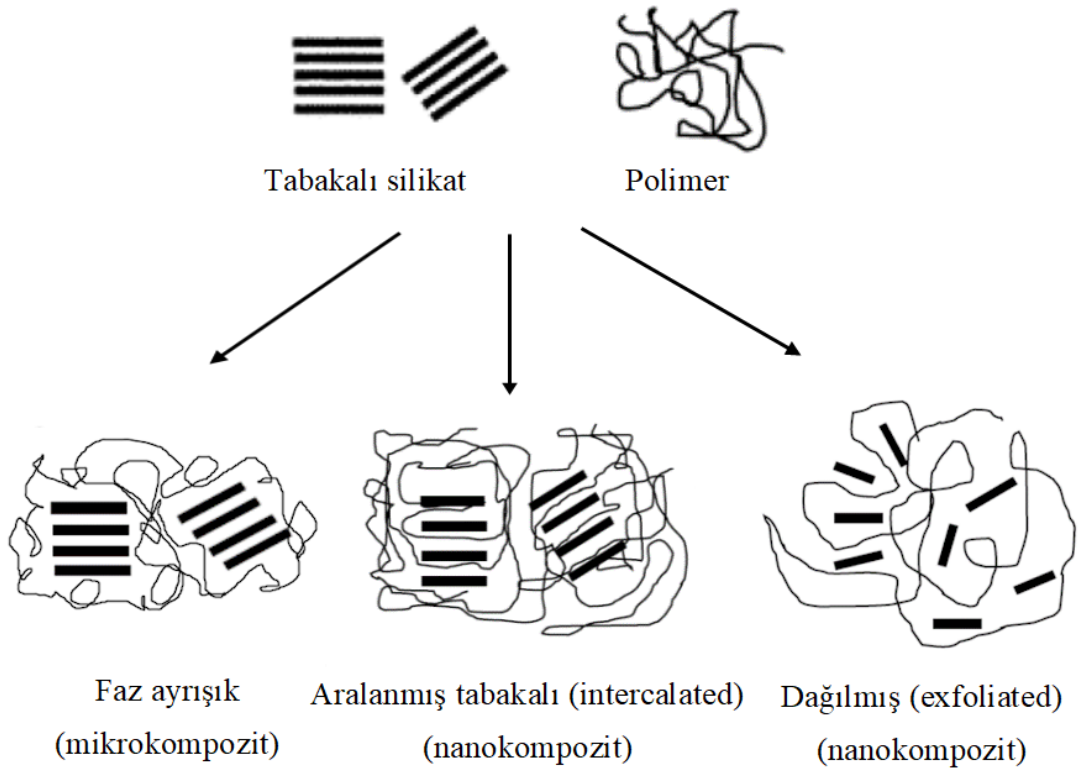
### **2.3.1.1. Montmorillonit**

Montmorillonit kili gerek laboratuvar araştırmalarında gerekse de endüstride maliyet etkinliği ve çoğu polimerle iyi uyumluluğu nedeniyle ticari ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır [17]. Montmorillonit, polimer/tabakalı silikat etkileşimleri açısından en önemli gruplardan biri olan simektit grubunda yer almaktadır. 2:1 tabaka yapısına sahip dioktahedral montmorillonit, bir alüminyum oktahedral tabakayı sandviçleyen iki siloksan tetrahedral tabakaya sahiptir. Tabakalar içindeki izomorfik yer değiştirme nedeniyle kil tabakası negatif olarak yüklenir ve bu ara katman boşluğu içindeki katyonlar tarafından dengelenir. İnorganik katyonların hidrasyonu nedeniyle yüzeyinin hidrofilik olması organik yapıdaki polimerler ile uyumunu zorlaştırır [18]. Bu nedenle polimer yapıları ile uyumlu hale gelebilmesi için montmorillonit kili organik yüzey aktif maddelerle modifiye edilebilir. Böylece organofilik polimer yapılarla uyumlu hale gelmesi sağlanabilir [19]. Organik katyonlar silikat yüzeyinin yüzey enerjisini düşürür ve polimer yapı grupları ile etkileşimi artırır. Ayrıca, bu tür yüzey aktif maddelerin pozitif yüklü uçlara sahip uzun organik zincirleri, negatif yüklü silikat katmanlarının yüzeyine bağlanarak galeri yüksekliğinde bir artışa neden olur. Sonuç olarak monomer veya polimerlerin silikat tabakaları arasına girmesi ve/veya bu silikat tabakalarını ayırması mümkün hale gelir [20].

### **2.3.2. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozit Yapılarının Sınıflandırılması**

Polimer/tabakalı silikat nanokompozit yapıları, genellikle polimer zincirlerinin kil galerilerindeki dağılımlarına göre sınıflandırılmaktadır. Tabakalı silikatın yapısı, organik

modifiye edici, polimer matris ve nanokompozitin hazırlanması yöntemi gibi parametrelere bağlı olarak aralanmış tabakalı (intercalated) ve dağılmış (exfoliated) yapıların oluşması mümkün olabilmektedir. Tabakalı silikat, polimer ve hazırlama yöntemine göre geleneksel mikrokompzit yapıları da oluşabilmektedir [1]. Bu faktörlere bağlı olarak polimer/kil nanokompzit yapıları faz ayrışık (mikrokompzit), aralanmış tabakalı nanokompzit ve dağılmış nanokompzit olmak üzere temelde üç grupta toplanabilir (Şekil 2.1.)



Şekil 2.1. Farklı türlerde polimer/tabakalı silikat kompozit yapıları [1].

Faz ayrışık yapı ya da geleneksel mikrokompzit, polimer ve kil yapıları arasındaki etkileşme ilgisinin düşük olduğu durumda gözlenmektedir. Polimerin, kil tabakaları arasına girmesi mümkün olmadığı durumlarda faz ayrılması ile birlikte mikrokompzit yapı gözlenir ve bu polimer/kil nanokompzit yapının özellikleri geleneksel mikrokompzitlerin aralığında yer alır [21].

Aralanmış tabakalı nanokompozitlerde, bir polimer matrisinin tabakalı silikat yapısına dahil edilmesi ile kil tabakaları arasındaki düzenli yapının korunduğu nanokompozitler elde edilir. Aralanmış tabakalı nanokompozitlerde polimer zincirleri tabakalar arasına yerleşmiştir ve tabakalar arası mesafe artmıştır [22]. Polimer zincirlerinin tabakalar arasına yerleşmesi ile tabakalar arasında bulunan elektrostatik kuvvetler zayıflar fakat tabakalar tamamen dağılmış durumda değildir. Düzenli ve çok tabakalı bu hibrit morfoloji, elde edilen polimer zinciri ve kil tabakaları arasında yüksek girişimli etkileşimleri içerir [10].

Dağılmış nanokompozit yapı, kil tabakalarının her birinin ayrı ayrı polimer fazda dağılmasının sonucudur. Bu durumda dağılmış yapıda kil tabakalarının polimer matrisinde düzensiz dağılımı beklenir ve bu da polimer matrisinin termal, mekanik ya da mukavemet özelliklerinin gelişiminde önemli role sahip olur ancak tam bir dağılmış yapı elde etmek pratikte oldukça zordur [21]. Bu tip yapıda kil tabakaları tamamen birbirinden ayrılarak bir düzensiz şekilde dağıldığı için, bazal düzlemsel aralık d001, dağılmış kil oranı hakkında direkt bilgi vermez [23].

### **2.3.3. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Hazırlama Yöntemleri**

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitler farklı teknikler kullanılarak hazırlanabilmektedir. Temel olarak monomerlerin yerinde tabakalar arası polimerizasyonu [24, 25], polimerlerin eriyik veya çözelti ortamında kil ile karıştırılması ile istenilen türde nanokompozit yapılar elde edilebilmektedir [15].

Çözelti karıştırma yöntemi, polimerin çözünebildiği ve silikat tabakalarının şişebildiği bir çözücü sistemine dayanmaktadır. Tabakalı silikat su, kloroform veya toluen vb. gibi bir çözücüde dağıtılır. Sonrasında polimer ve tabakalı silikat çözeltileri karıştırılır. Polimer zincirleri silikat tabakaları arasına girerek tabakalar arasındaki çözücü ile yer değiştirerek, çözücünün de uzaklaştırılmasıyla nanokompozit yapılar elde edilebilir (Şekil 2.2.) [26, 21].

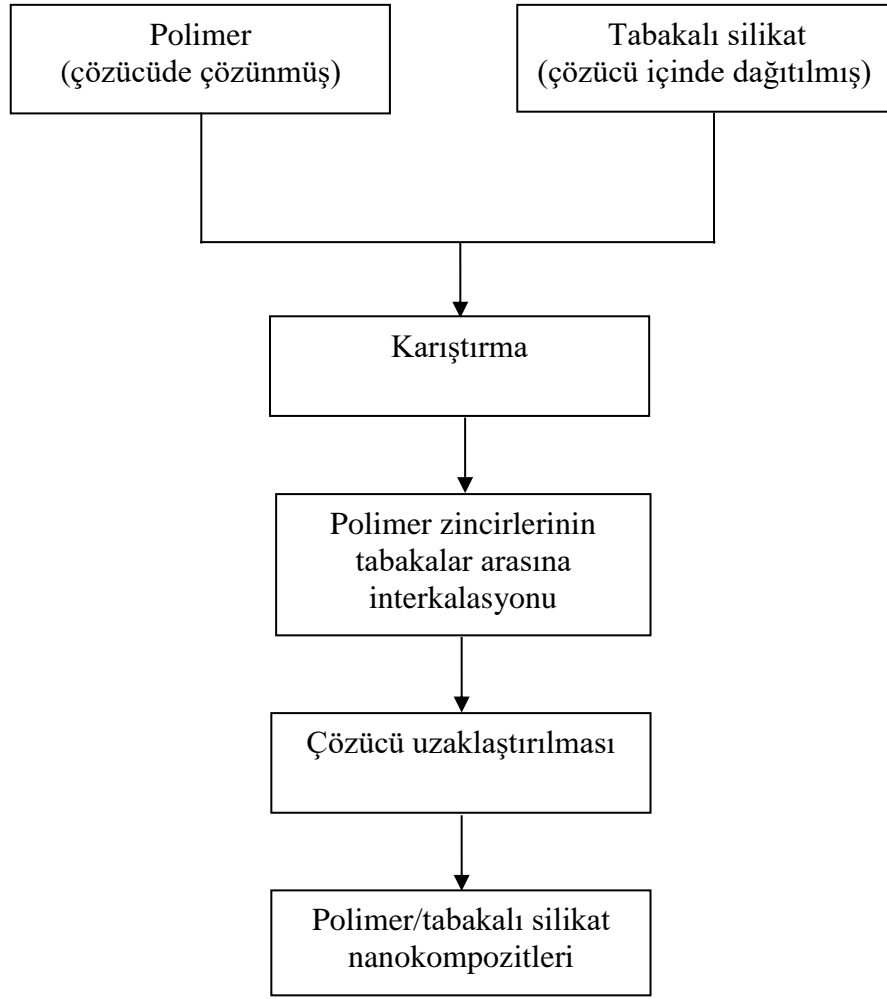
Çözelti karıştırma yönteminde yapıya dahil edilen nanomalzemenin % kütlesi, çözücü, karıştırma süresi ve hızı gibi parametreler polimer yapısı içinde nanomalzemenin dağılımını etkileyen faktörlerdir [27]. Bu yöntem laboratuvar ölçeğinde

polimer/nanokompozit üretimi için kullanılan oldukça etkin, kolay ve uygun maliyetli bir yöntemdir ve toz ve film örneklerin hazırlanmasında tercih edilmektedir [28].

Çözelti karıştırma yöntemi, genellikle polimer nanokompozit kaplama, yapıştırıcılar, filmler gibi pek çok ürünü elde etmek için kullanılabilir. Ancak ortamda çözücü bulunması, bu çözücünün uzaklaştırılması, atık olarak atılması veya yeniden kullanılması gibi durumları da doğuracağı için, termoplastik nanokompozitlerin hazırlanmasında çözelti karıştırma yöntemi endüstriyel uygulamalar için cazip olmayabilir [29].

Eriyik karıştırma yöntemi genellikle termoplastik ve elastomerik polimer matrislerle polimer/kil nanokompozitlerinin hazırlanmasında tercih edilen bir yöntemdir [27]. Yöntemde organik çözücü ihtiyacı olmaması, ekonomik olması ve çevre dostu olması avantajları sebebiyle endüstride yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemde nanokompozitler, eriyik ekstraksiyonu ve kalıp enjeksiyonu gibi yöntemlerle üretilir. Ayrıca bu yöntem polimerin yumuşama veya erime noktasının üzerindeki bir sıcaklıkta tabakalı silikatlar ile doğrudan karıştırılması şeklinde gerçekleştirildiği için ve çözücü içermediği için nanokompozit eldesi sonrası herhangi bir işleme de ihtiyaç duyulmaz [31]. Ancak, tabakalı silikatların termoplastik polimerlerin eriyik halleriyle karıştırılmasıyla ilerleyen süreçte, polimer zincirleri aralanmış tabakalı ya da dağılmış yapıya yığın olarak birikebilir [30].

Yerinde polimerizasyon yöntemi polimer – kil etkileşimini güçlendirmek için kullanılır. Bu teknikte, kil yapısının ilk olarak monomer çözeltisinde dispers olması, kil tabakalarının polimerde düzgün dağılımını sağlayabilir [21]. Bu yöntemde kullanılan monomer, kil tabakalarının arasına girerek yerinde polimerizasyon gerçekleşir ve dağılmış ya da aralanmış tabakalı nanokompozitler elde edilebilir. Dağılmış yapı oluşumu ya da aralanmış tabakalı yapı oluşumu, kil tabakalarına, dispersiyona ve monomer kimyasına özgü olarak şekillenir [24, 10]. Yerinde polimerizasyon yöntemine uygun monomer ve çözücü azlığı yöntemin dezavantajı sayılabilir [30].



Şekil 2.2. Çözelti karıştırma yöntemi ile nanokompozit hazırlanmasının şematik gösterimi [21].

#### 2.3.4. Polimer/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Polimerler ile nanokilden hazırlanan polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin oldukça geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Bu malzemeler havacılık, otomotiv, teknolojik ürünler gibi endüstriyel alanlardan biyomalzeme olarak yer aldığı uygulama alanlarına kadar geniş bir alanda araştırılmıştır.



Otomotivde tamponlar ve iç ve dış paneller, inşaat sektöründe bina bölümlerinin ve diğer yapı panellerin inşaatı, alev geciktirici malzemeler ve ayrıca yüksek performanslı malzemeler olarak havacılık, bariyer olarak gıda ambalajları ve tekstil gibi birçok endüstriyel uygulama alanı için araştırılmaktadır. Ayrıca doğal polimerlerle hazırlanan polimer/tabakalı silikat nanokompozit yapıları çevre dostu uygulamalarda da sürdürülebilirlik açısından da önemli hale gelmektedir [32]. Örneğin epoksi-kil nanokompozitleri otomotiv sektöründe, otomotiv kalıpları ve yanma geciktirici kaplamalar gibi uygulama alanlarında yer almaktadır [33]. Polimer/kil nanokompozitleri özellikle hafif olması nedeniyle otomotiv sektöründe ve otomobil parçalarında oldukça önem kazanmıştır [34].

Polimer/kil nanokompozitlerinin paketleme malzemelerinde bileşen olarak kullanılmasının bu sistemlere kontrollü salınım için bir araç görevi görmek, neme karşı bariyer özellikleri sağlayıp, malzemenin mekanik özelliklerini artırmak gibi çeşitli avantajları ve olabilecek çeşitli dezavantajları da raporlanmıştır [35].

#### **2.4. Polimer Karışımları**

Günümüzde, geliştirilmiş/iyileştirilmiş özelliklere sahip yeni malzemelere duyulan ihtiyaçla birlikte iki veya daha fazla polimer veya kopolimerin karışımına dayanan yeni polimerik malzemelere artan bir ilgi bulunmaktadır. Fonksiyonel gruplara sahip çeşitli polimerlerin farklı özelliklerdeki diğer polimerler ile hazırlanan karışımları sahip oldukları yapı-özellikleri, molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri ile yeni malzemeler olarak gerek biyomühendislik alanında istenen özelliklerdeki iyileştirmeleri sağlayabilmeleri, gerekse kolay hazırlanabilmeleri nedeniyle oldukça avantaj sağlamakta ve ilgi çekmektedir [36].

Sahip oldukları mevcut özelliklere ek olarak karışıma eklenen ikinci bir polimer ile elde edilecek yeni polimerik malzemelerin kullanım alanına bağlı olarak fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal özellikleri önemli ölçüde değiştirilebilmekte ve kullanım amacına uygun olarak ayarlanabilmektedir. Polimer karışımları kullanılarak yeni malzemelerin hazırlanması, kopolimerizasyon ya da modifikasyon gibi diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında gerek ticari uygulamalara yönelik gerekse laboratuvar ortamı için kolay ve uygun maliyetli bir yöntem olarak kabul edilebilir [2]. Polimer karışımları,

uygun polimer ve karışım oranları seçilerek son kullanımlarına göre malzemelerin geliştirilmesine olanak tanır [2]. Polimer karışımları enzim immobilizasyonu, permselektif membranlar, ters ozmos membranları, seçici iyon değişim sistemleri ve çeşitli medikal uygulamalar olmak üzere pek çok alanda yer almaktadır [37].

Polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin hazırlanmasında polimerler gibi polimer karışımları da kullanılabilir. Bu konudaki literatür incelendiğinde, polimer karışımlarından oluşan nanokompozitler hakkında tek bir polimer ve tabakalı silikatlardan hazırlanan nanokompozitlere göre daha sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Genellikle eklenen nanokilin karışımların morfolojisi ve termal özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Polimer karışımlarından hazırlanan nanokompozitlerde polimerlerin karışabilirliği, nanokilin dağılımını ve elde edilecek nanokompozitlerin yapısal özelliklerini ve mekanik özelliklerini etkilemektedir [31].

Daha önce yapılmış çalışmalarda, naylon 6 ve polipropilen, polipropilen ve etilen propilen dien kauçuk karışımlarından nanokompozitler elde edilmiş ve yapısal özellikleri incelenmiştir [31]. Poli(vinil alkol) ve poli(vinil pirolidon), poli(vinil alkol) ve poli(etilen glikol), poli(vinil alkol) ve poli(etilen oksit), poli(etilen glikol) ve poli(vinil pirolidon) karışımlarının çeşitli killer ile nanokompozitleri hazırlanarak, yapısal ve termal özellikleri araştırılmıştır [38-40]. Nişasta, poli(vinil alkol) bazlı polimer karışımlarının nanokompozitleri de çeşitli uygulamalar için araştırılmıştır [41].

Düzenli yapıya sahip, suda çözünebilen karboksilik asit içeren polimerler ve maleik anhidrit içeren kopolimerlerinin biyolojik aktivite sergiledikleri ve biyomedikal uygulamalarda önemli olduğu bilinmektedir [4]. Bugüne kadar birçoğu yapıştırıcı, biyomedikal cihaz ve ilaç dağıtım sistemi gibi alanlarda kullanılan pek çok maleik anhidrit içeren farklı formlarda literatürde yer almıştır [42-45]. Poli(*E-ard*-MA) kopolimeri de sahip olduğu anhidrit grupları nedeniyle farklı fonksiyonel gruplara sahip yapılarla etkileşerek yeni malzemelerin elde edilmesine olanak tanır.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde, poli(*E-ard*-MA) kopolimerinin farklı katkı maddeleriyle ve modifikasyonlarla çeşitli alanlar için potansiyel malzeme olarak raporlanmış çalışmaları yer almaktadır. Yapılan bir çalışmada, polietilen-*graft*-maleik

anhidrit'in organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit ile nanokompozitleri hazırlanarak yapısal ve mekanik özellikleri incelenmiştir [46].

Diğer bir çalışmada, poli(E-*ard*-MA) kopolimeri, uyumlaştırıcı olarak kullanılarak nanokil ile bir bambu nanokompozit geliştirilmiş, fiziksel, morfolojik, termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir [47]. Leal ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [48], poli(E-*ard*-MA) kopolimeri L-aminoasitlerle modifiye edilerek farklı molekül kütlelerinde PEO ile karışımları hazırlanmış ve biyomedikal uygulamalar için potansiyel nanofiber yapılar elde edilmiştir.

Poli(E-*ard*-MA) kopolimeri/PEG karışımlarının elektroegirme ile hidrojel nanofiberleri hazırlanmış, bu malzemelerin ilaç dağıtımında, yara iyileşmesinde ve doku mühendisliği uygulamalarında potansiyel kullanımının olabileceği Bettahar ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [45] belirtilmiştir.

## 2.5. Fonksiyonel Grup İçeren Polimerler

Fonksiyonel polimerler genellikle zincirlerinde taşıdıkları fonksiyonel gruplar nedeniyle benzersiz özelliklere ve uygulamalara sahip polimerlerdir. Bu fonksiyonel gruplar polimer zincirleri üzerinde takılı polar veya iyonik gruplar olabileceği gibi hidrofobik gruplar da olabilir. Sahip oldukları bu grupların yapısına bağlı olarak çeşitli kimyasal, fiziksel, termal ve mekanik özelliklere sahip olabilmektedirler [49].

Poli(E-*ard*-MA), etilen ve maleik anhidrit monomerlerinin polimerizasyonu ile sentezlenen bir fonksiyonel polimerdir. Bu polimer hidrofilik ve hidrofobik gruplar içerdiği için, çeşitli endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda araştırılan çok yönlü bir malzemedir. Literatürde, hidroliz edilerek metal iyonlarını uzaklaştırmak için kompleksleştirici reaktif olarak araştırılmış [50], aminoasitle fonksiyonelleştirilerek poli(etilen oksit) ile nano fiberlerinin biyomedikal uygulamalar için potansiyel malzeme olarak karakterizasyonları yapılmıştır [48]. Ayrıca, antitümör ve antiviral aktivitesi üzerine araştırmalar da bulunmaktadır [51].

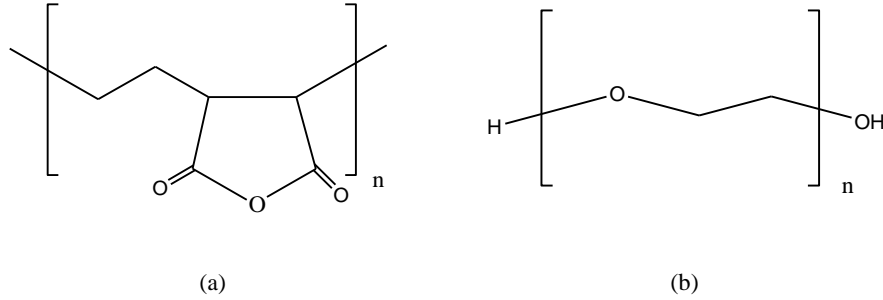
PEG'in yapısında tekrarlanan etilen oksit birimleri bulunur ve ayrıca polimer zincirleri hidroksil uç gruplarına sahiptir. PEG'in molekül kütlesi, polimerde bulunan bu

tekrarlanan etilen oksit birimlerinin sayısına bağlı olarak değişir ve molekül kütlesi de fiziksel ve kimyasal pek çok özelliğini etkiler. PEG, bilinen çözücülerin çoğunda çözünebilmektedir ancak su, hidrofilik yapısı ve toksik olmayan özelliği nedeniyle uygulama alanına bağlı olarak tercih edilmektedir. Yapısında bulunan hidroksil grupları nedeniyle PEG su molekülleriyle hidrojen bağları yapabilir ve böylece de bu hidrojen bağları sayesinde yüksek çözünürlük sağlanabilir. PEG'in sahip olduğu yapısal özellikleri nedeniyle endüstriden biyomalzeme uygulamalarına kadar pek çok alanda kullanım olanağı bulunmaktadır. Literatür incelendiğinde, oldukça geniş ve yoğun kullanım alanı nedeniyle, PEG'in ve farklı yapılarla bir arada hazırlanan malzemelerinin yapısal karakterizasyonu, biyoteknoloji, biyomalzeme uygulamaları ile ilgili çok sayıda derleme ve araştırma görölmektedir [52, 53].

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1. Malzemeler

Poli(etilen-*ard*-maleik anhidrit) [Poli(E-*ard*-MA)] kopolimeri 100000-500000 mol kütlesine sahip olup Aldrich firmasından temin edilmiştir. 10000 mol kütlesine sahip poli(etilen glikol) [(PEG-I)] Polysciences, 8000 ve 3400 mol kütlesine sahip diğer iki poli(etilen glikol) [(PEG-II) ve (PEG-III)] ise Aldrich firmasından temin edilmiştir. Yüzeyi kütlece %35-45 dimetil dialkil (C14-C18) amin ile modifiye edilmiş montmorillonit kili (nanokil) [NK] ise Nanocor ürünü olup Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneyleerde kullanılan aseton Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiş, su ise distile edilerek kullanılmıştır.



Şekil 3.1. (a) Poli(etilen-*ard*-maleik anhidrit) ve (b) poli(etilen glikol)'ün kimyasal yapıları.

#### 3.2. Polimer Karışımı/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozitlerinin hazırlanmasında çözelti karıştırma yöntemi ve çözelti dökümü/çözücü uzaklaştırması yöntemi kullanılmıştır. Litertürde daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde, PEG ile hazırlanan polimer karışımlarında PEG oranının kütlece %10-20 olarak kullanıldığı görülmüştür [54-56]. Bu çalışmada, polimer karışımları poli(E-*ard*-MA)/PEG için kütlece 80/20 oranı seçilerek su/aseton karışımında (1:1) (v/v) %1 lik (w/v) çözeltileri şeklinde hazırlanmıştır.

Öncelikle saf polimerler ayrı ayrı çözücü ortamında 20 saat tam çözünmenin gerçekleşmesi için bekletilmiş, sonrasında bir araya getirilerek 200 rpm hızda 4 saat karıştırılmıştır. Eş zamanlı olarak polimer karışımlarına göre kütlece %1, %4 ve %8 oranlarında NK, su/aseton karışımında (1:1) (v/v) 800 rpm hızda 4 saat süre ile karıştırılarak organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kilinin dispersiyonu elde edilmiştir. Sonrasında polimer karışımlarıyla hazırlanan çözelti NK dispersiyonu ile bir araya getirilerek 4 saat süresince 300 rpm hızda manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Tüm işlemler ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Son adımda, bu çözeltiler çözücünün buharlaşması için petri kaplarına dökülerek ortam sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan örnekler karakterizasyonlarda kullanılabilmesi için toz haline getirilmiştir. Karşılaştırma yapılabilmesi için polimer karışımları da aynı koşullarda hazırlanmıştır.

Çalışmada kullanılan polimerler, organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kili, polimer karışımları ve nanokompozitlere ait tüm örneklerin kodları ve içerikleri Çizelge 3.1. de verilmiştir.

### **3.3. Karakterizasyon Yöntemleri**

#### **3.3.1. Zayıflatılmış Toplam Yansıma-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (ATR-FTIR) Spektroskopisi**

Saf polimerler, kopolimer, organik olarak modifiye edilmiş kil ve hazırlanan polimer karışımları ve nanokompozitlerinin FTIR analizleri Shimadzu IRTracer-100 FTIR Spektrometresi ile ATR yöntemi ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, 32 tarama sayısı ile 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlük parametrelerinde gerçekleştirilmiştir.

#### **3.3.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi**

Malzemelerin XRD analizleri Rigaku MiniFlex X-ışını difraktometresi ile toz formda gerçekleştirilmiştir. Analizler  $\sim 2^\circ - 60^\circ$  aralığında,  $5^\circ/\text{dak.}$  hızında (15 mA, 40 kV) tamamlanmıştır. Tabakalar arası mesafe ( $d$ -mesafesi) Bragg eşitliği ile hesaplanmıştır ( $n\lambda=2d\sin\theta$ ).

Çizelge 3.1. Malzemelerin kodları ile kompozisyonları.

Malzeme Kodu	Malzeme Kompozisyonu (%w)
Poli(E- <i>ard</i> -MA)	100
PEG-I	100
PEG-II	100
PEG-III	100
NK	100
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I	80/20
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK1	80/20-%1
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK4	80/20-%4
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK8	80/20-%8
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II	80/20
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK1	80/20-%1
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK4	80/20-%4
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK8	80/20-%8
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III	80/20
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK1	80/20-%1
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK4	80/20-%4
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK8	80/20-%8

### **3.3.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Kil, polimer karışımları ve nanokompozitlerin termogravimetrik analizleri Perkin Elmer Pyris 1 TGA cihazı ile 20-605°C sıcaklık aralığında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızı ise 10°C/dakikadır.

### **3.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizi**

Kopolimer, polimer karışımları ve nanokompozitlerinin DSC analizleri TA Instruments DSC250 diferansiyel taramalı kalorimetre ile 25-300°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde yapılarak normalize edilmiş termogramları alınmıştır. Isıtma hızı 10°C/dakika olarak alınmıştır.

### **3.3.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)**

Polimer, polimer karışımları, kil ve nanokompozitlerin dinamik mekanik analizleri TA Instruments Q800 DMA cihazı ile yapılmıştır. Analizler için örnekler ile alüminyum oksit kütlece 50:50 oranında karıştırılarak toz örnek tutucu aksesuara yerleştirilmiş ve ölçümler 3°C/dak. ısıtma hızında 25°C başlangıç sıcaklığı ile 1 Hz sabit frekansta gerçekleştirilmiştir.



## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Polimer Karışımı/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Yapısal Karakterizasyonu

Polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozit yapılarının karakterizasyonu için çeşitli spektroskopi teknikleri ve görüntüleme yöntemleri kullanılabilir. FTIR spektroskopisi ve XRD teknikleri kullanılarak polimer yapıları ile organik olarak modifiye edilmiş killerin yapısal özellikleri ve bu malzeme grupları arasında oluşan etkileşimler incelenerek nanokompozitlerin oluşumu hakkında bilgi alınabilmekte ve yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilebilmektedir.

#### 4.1.1. ATR-FTIR Spektroskopisi Sonuçları

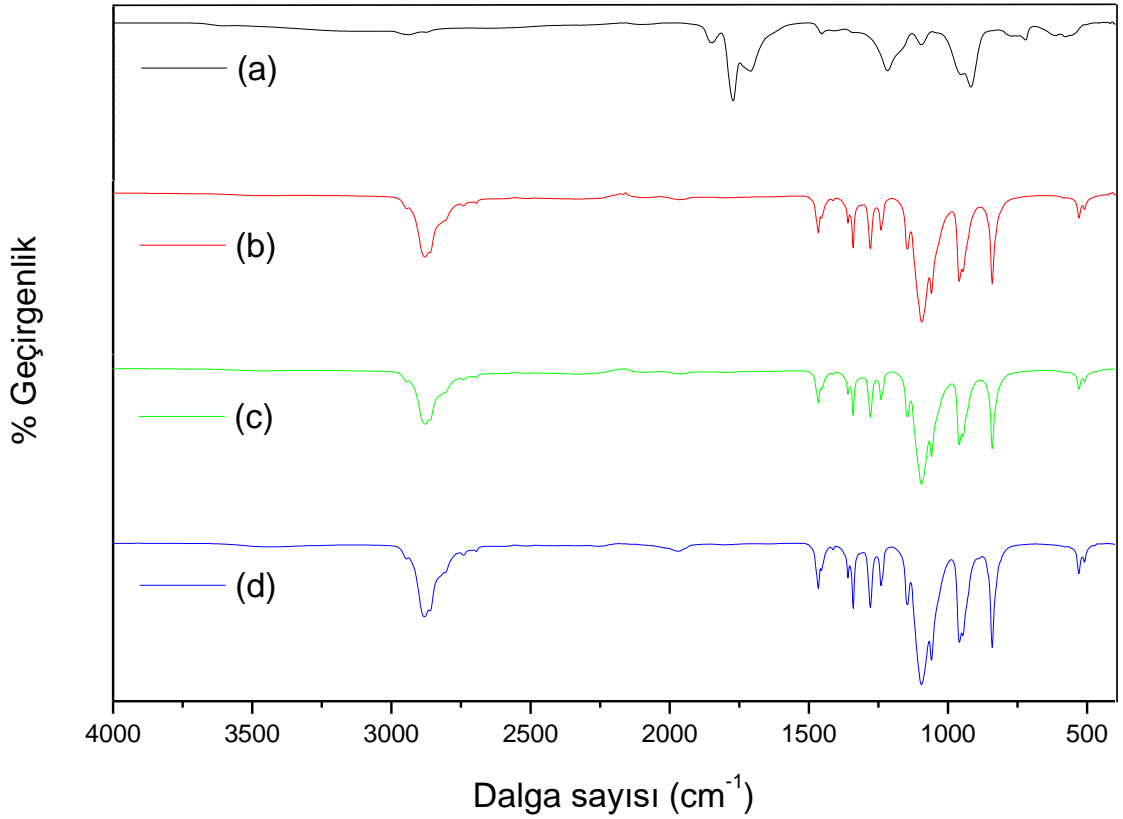
Polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozit yapı analizleri, polimer karışımları ve organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kili arasındaki etkileşimin ve uyumun incelenebilmesi ve karşılaştırma yapılabilmesi için öncelikle kullanılan polimerlerin ve nanokilin ATR-FTIR spektrumları alınmıştır (Şekil 4.1. ve 4.2.)

Poli(etilen-*ard*-maleik anhidrit) (Poli(E-*ard*-MA)) kopolimerinin spektrumu incelendiğinde, yaklaşık  $3613\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen küçük pik O-H gerilmesine aittir ve kopolimerin ortamda bulunan nemden etkilenmesi nedeniyle bulunduğu düşünülmektedir. Maksimumu  $2941\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen geniş ve omuzlu pik ise C-H gerilmeleri nedeniyle gözlenmiştir [57].  $1774\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan şiddetli pik ve  $1849\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan kısmen zayıf pikler ise aldehit grubu nedeniyle görülen asimetrik C=O ve simetrik C=O gerilmelerine aittir ve literatürdeki değerlerle uyumludur [58].  $1710\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikin ise C=O asit gerilmesine ait olduğu ve kopolimerin ortamdaki nem etkisiyle çok az da hidrolize uğrayarak anhidrit gruplarının bir kısmının asit gruplarına dönüşmesinden kaynaklandığı söylenebilir [59].  $1219$ ,  $1097$  ve  $919\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bantlar da halkalı anhidrit gruplarına ait C-O-C gerilmelerinden kaynaklanmaktadır [58, 60].

10000 (PEG-I), 8000 (PEG-II) ve 3400 (PEG-III) mol kütlesine sahip poli(etilen glikol) (PEG)'lerin ATR-FTIR spektrumları incelendiğinde ise  $2879$ - $2881\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında  $\text{CH}_2$  gruplarına ait C-H gerilmesine ait pikleri,  $1466$ - $1476\text{ cm}^{-1}$ 'de C-H eğilme

bandları görülmektedir. 1094-1096  $\text{cm}^{-1}$ 'lerde C-O gerilmesine ait bantları, 960 ile 841  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H bükülme ve C-O deformasyon bantları görülmektedir [61].

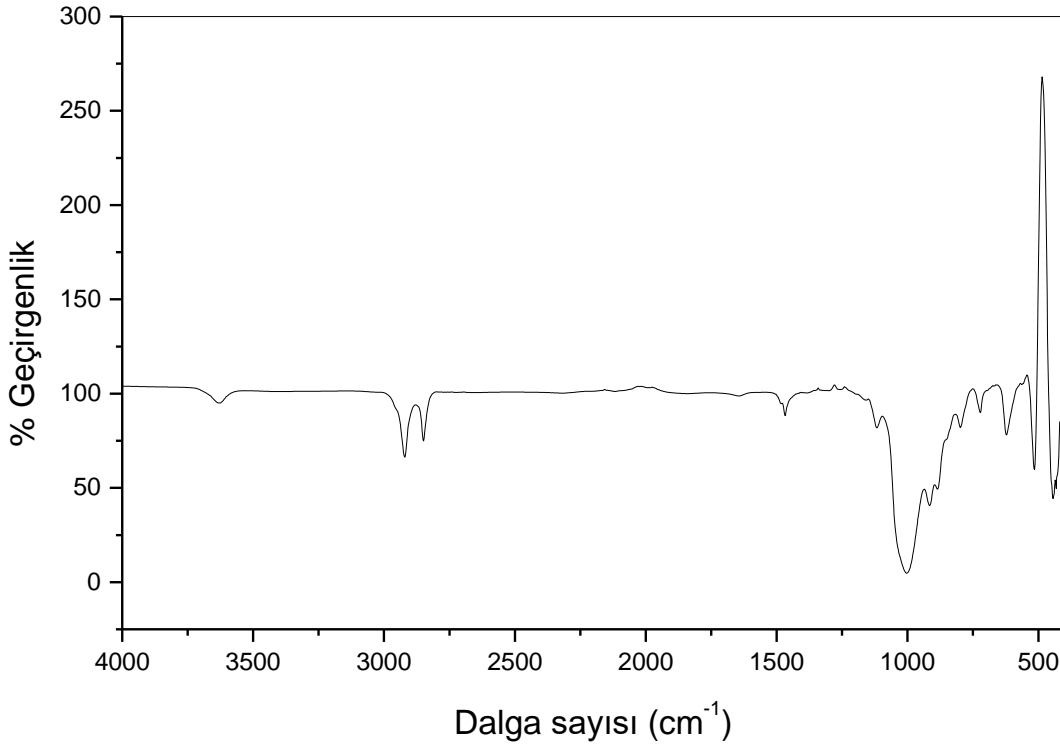
Ayrıca PEG-I den PEG-III e doğru PEG lerde azalan mol kütlesiyle birlikte O-H gruplarının sayılarının artması ile yaklaşık 3457  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında görülen O-H gerilmesinin de pik şiddetinin arttığı görülmektedir (EK 1.1.-1.4.).



Şekil 4.1. ATR-FTIR spektrumları: (a) Poli(E-ard-MA), (b) PEG-I, (c) PEG-II ve (d) PEG-III.

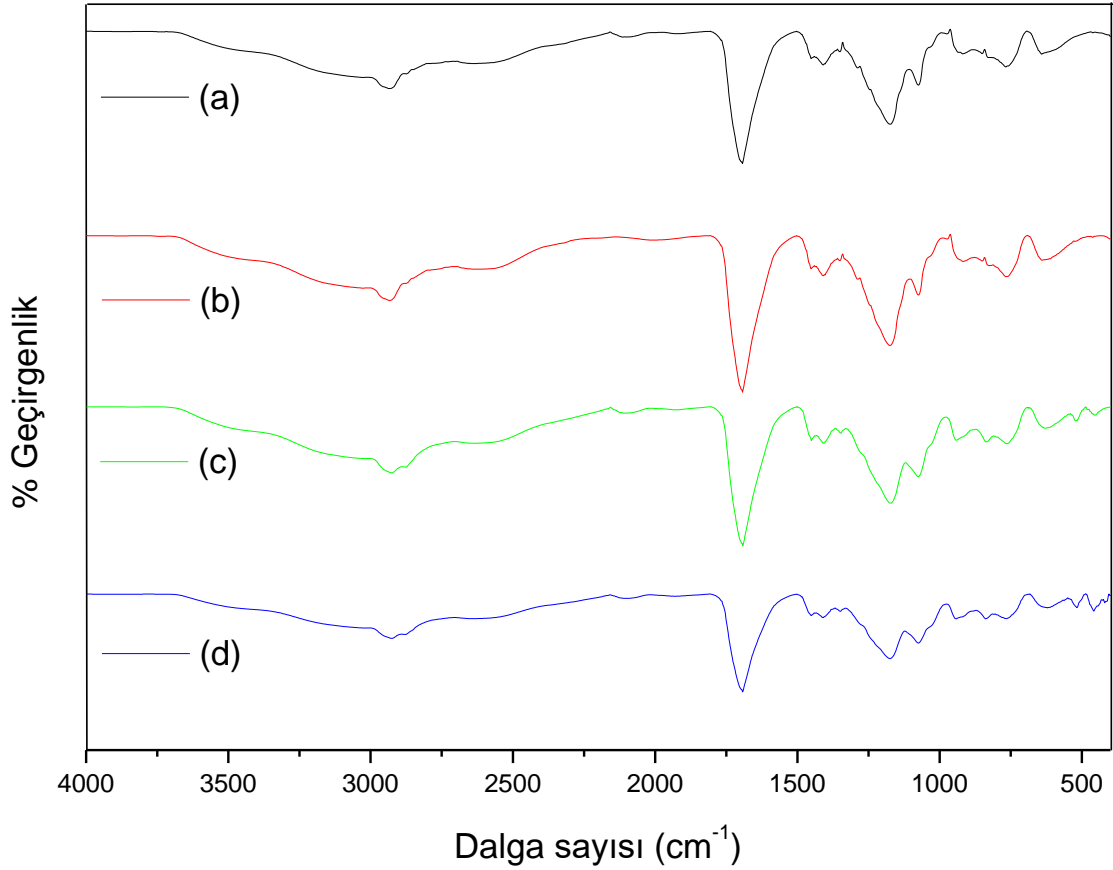
Organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit nanokilinin ATR-FTIR spektrumu (Şekil 4.2.) incelendiğinde 3625  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen küçük pik O-H gerilmesine karşılık gelmekte olup nanokil yapısında bulunan absorplanmış sudan kaynaklanmaktadır [62]. 2921 ve 2849  $\text{cm}^{-1}$ 'de bulunan her iki pik ise  $\text{CH}_2$  ye ait asimetrik ve simetrik C-H gerilmesine ait olup, nanokilin modifikasyonu nedeniyle yapıda bulunan organik yüzey

aktif maddesinden kaynaklanmaktadır [63].  $1004\text{ cm}^{-1}$  de görülen kuvvetli ve  $916\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan zayıf pikler silikat tabakalarına ait Si-O-Si gerilme ile Al-OH deformasyonu bantlarıdır.  $622, 516$  ve  $444\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen piklerin de yine silikat tabakalarına ait Mg-O, Si-O, Al-O gerilme ve eğilme titreşimlerine ait olduğu ilgili referanslardan yorumlanmıştır [64-66].



Şekil 4.2. ATR-FTIR spektrumu: NK.

Poli(E-ard-MA)/PEG-I ve kütlece %1, %4 ve %8 nanokil içeren nanokompozitleri olan poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK1, poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK4 ve poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK8 örneklerine ait ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.3. de verilmiştir.



Şekil 4.3. ATR-FTIR spektrumları: (a) Poli(E-ard-MA)/PEG-I, (b) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK1, (c) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK4 ve (d) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK8.

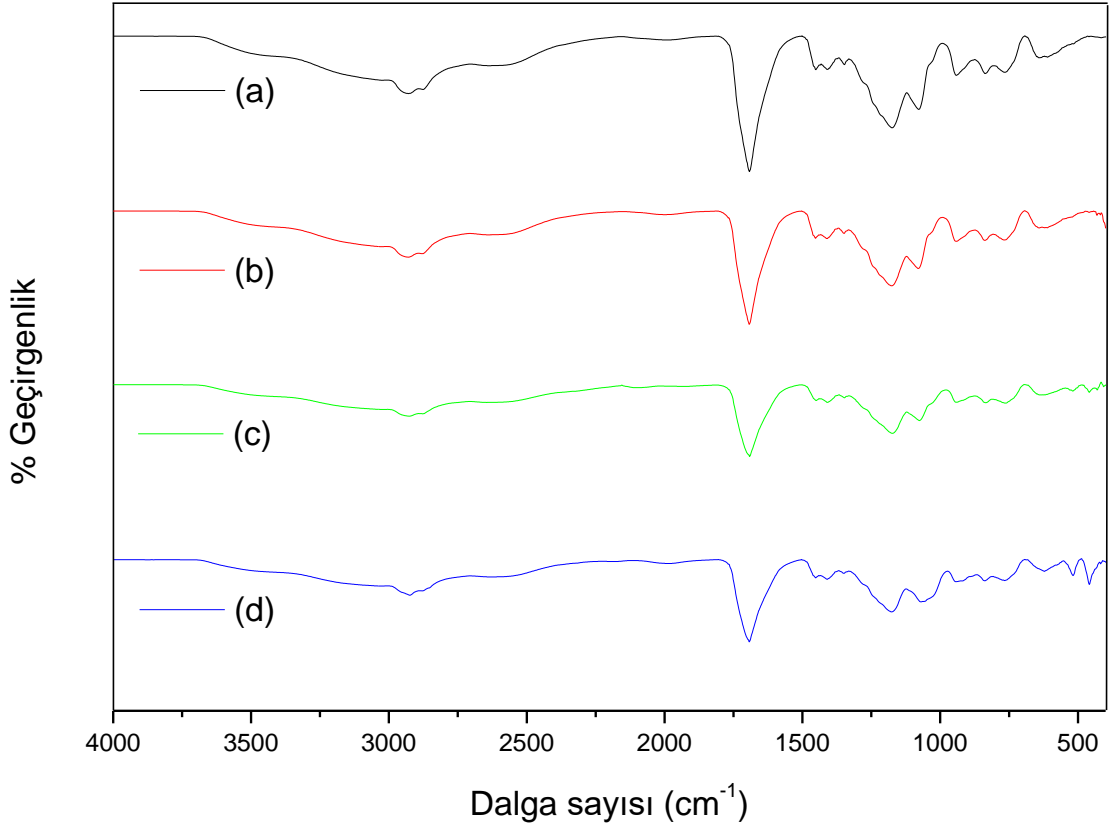
Şekil 4.3. (a) görülen polimer karışımına ait spektrum incelendiğinde, karışımda  $3428 \text{ cm}^{-1}$  deki omuzla birlikte oldukça genişlemiş bir O-H gerilme titreşimi görülmektedir. Çözelti ortamında anhidrit grubunun kısmi hidroliz olarak karboksilik asit gruplarının da oluşmasına beraber PEG de bulunan -OH grupları ile oluşan h-bağının da katkısı ile oldukça geniş bir pik şeklinde görülmektedir. Kopolimerde bu pikin maksimumu  $3613 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken, karışımda yaklaşık  $3480 \text{ cm}^{-1}$ 'de omuz şeklinde görülmüştür. Ayrıca kopolimerde görülen  $2941 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik maksimumunun da  $2933 \text{ cm}^{-1}$ 'ye kaydığı görülmüştür. Polimer karışımlarında C=O gerilmesi anhidrit gruplarının su ortamındaki kısmi hidrolizi nedeniyle karboksilik asit bölgesi olan  $1693 \text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli bir pik şeklinde görülürken, yaklaşık  $1800 \text{ cm}^{-1}$  üzerindeki bölgede küçük bir omuz şeklinde anhidrit gruplarına ait C=O titreşim piki görülmektedir. Kopolimerde  $919 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen halkalı anhidrite ait C-O-C piki polimer karışımında aynı dalga sayısında

küçülerek gözlenmiştir. Kopolimerde  $1219\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C-O-C gerilmeleri de polimer karışımında PEG ile etkileşimler nedeniyle  $1174\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır.

Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK1, poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK4 ve poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK8 nanokompozitlerinin spektrumları incelendiğinde yaklaşık  $3600 - 3400\text{ cm}^{-1}$  aralığında oldukça geniş bant şeklinde gözlenen O-H gerilmesi, kil yapısında bulunan su, polimer karışımlarındaki karboksilik asit ve hidroksil gruplarındaki -OH birimlerinden kaynaklanmakta ve h-bağı açısından da yarışmalı bir ortam olduğunu göstermektedir. Geniş bir pik alanına yayılması ile O-H gruplarının farklı h-bağı etkileşimlerine girdiği, bu sonuçta nanokilin polimer karışımındaki h-bağı yapabilen gruplarıyla etkileşimi ve böylelikle de nanokompozit oluşumuna ait bilgi verdiği şeklinde değerlendirilebilir [64]. Yapıya dahil olan naokil miktarı arttıkça polimer karışımında görülen  $2933\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen C-H gerilmelerinin organik yüzey aktif madde miktarının artışı ile birlikte arttığı ve  $2925\text{ cm}^{-1}$  değerlerine kaydığı görülmüştür. Nanokil tabakalarına ait Si-O gerilmelerinin nanokompozitlerde artan kil miktarı ile birlikte  $942\text{ cm}^{-1}$  değerlerine kaydığı gözlenmiştir. Şiddetleri ise oldukça azalmıştır, bunun nedeni literatürdeki benzer sonuçlarda, dispersiyon işlemi nedeniyle silikat tabakaları arasındaki boşluklardaki bağlanma enerjisinin destabilizasyonu nedeniyle Si-O titreşimlerinin daha zayıf olacağı şeklinde yorumlanmıştır [63]. Silikat tabakalarına ait Mg-O, Si-O ve Al-O gerilme ve eğilme titreşimlerine ait  $622$ ,  $516$  ve  $444\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan karakteristik piklerin artan nanokil oranı ile birlikte şiddetlerinin arttığı ve  $621\text{ cm}^{-1}$  ve  $420\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülmesiyle nanokil ile kopolimer karışımı arasında etkileşim olduğu değerlendirilmiştir.

PEG-II içeren polimer karışımı ve kütlece %1, %4 ve %8 NK içerikli nanokompozitlerine ait ATR-FTIR spektrumları (Şekil 4.4.) incelendiğinde  $3600 - 3400\text{ cm}^{-1}$  aralığında O-H gerilmesi tüm örneklerde üçlü omuzla oldukça geniş bir pik şeklinde gözlenirken bu davranışa daha önceki örnek grubunda olduğu gibi farklı birimlerin katkıları ve h-bağı etkileşimlerinin neden olduğu düşünülmüş, ancak bir ayırım yapmak mümkün olmasa da nanokompozitlerde ikincil etkileşimler nedeniyle bantın genişlediği şeklinde yorumlanmıştır. Polimer karışımı ve %1, %4, %8 NK içeren nanokompozitlerde C-H gerilme titreşimleri sırasıyla  $2931$  ve  $2930\text{ cm}^{-1}$ ,  $2929$ ,  $2924\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenmiştir. Tüm örneklerde sulu çözelti ortamı nedeniyle kısmi hidroliz olduğu görülen karboksilik asit gruplarının C=O gerilme titreşimleri  $1693$  ile  $1694\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında

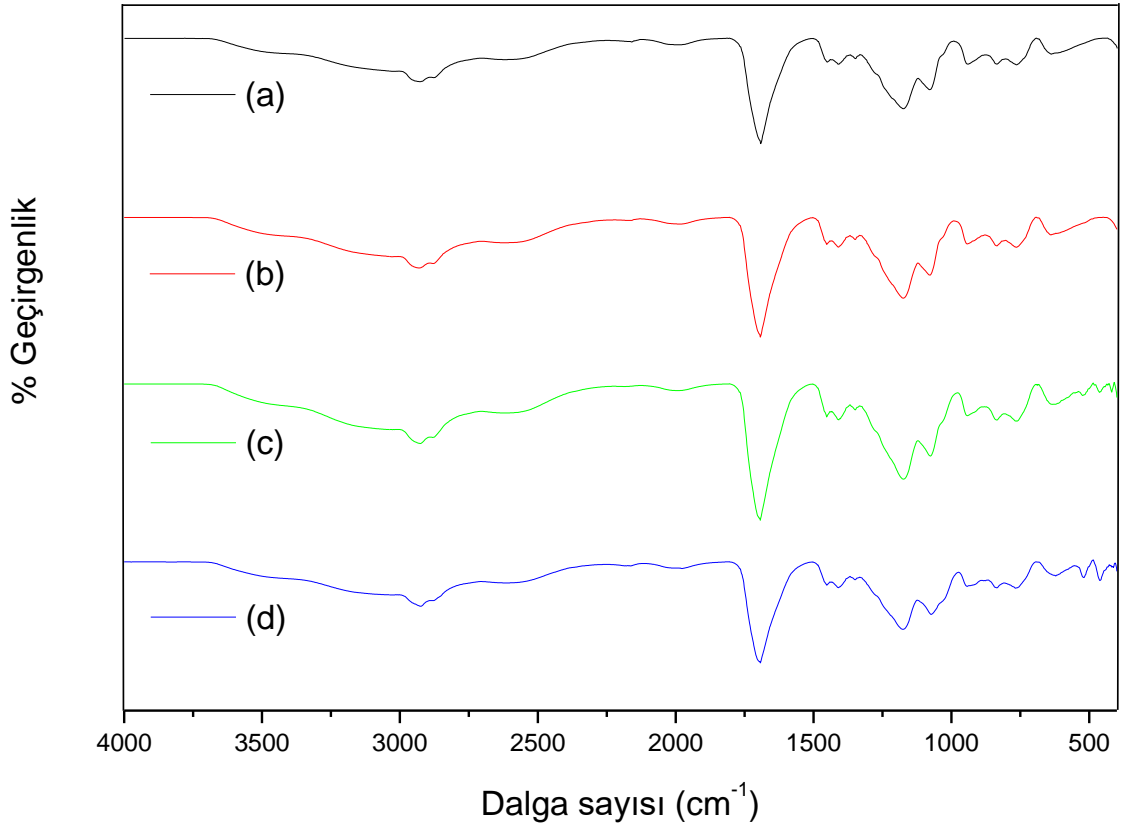
yer almıştır. Nanokilde silikat tabakalarına ait  $1004\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan Si-O gerilmesine ait bantın polimer karışımındaki büyük pikle örtüştüğü ve artan nanokil miktarı ile birlikte omuz oluşumunun artmasının polimer karışımı/tabakalı silikat oluşumunu gösterdiği söylenebilir. Ayrıca yine artan kil miktarı ile birlikte  $600 - 400\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında polimer karışımında görülmeyen ancak nanokompozitlerde ortaya çıkan ve artan nanokil miktarı ile şiddetleri artan bantların da nanokompozit oluşumunu desteklediği şeklinde değerlendirilebilir. Bu bantlar da nanokilde  $622, 516$  ve  $444\text{ cm}^{-1}$ 'lerde gözlenirken; poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK1 de  $431$  ve  $420\text{ cm}^{-1}$  de; poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK4 de  $631, 520, 461$  ve  $432\text{ cm}^{-1}$  de; poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK8 de  $623, 518$  ve  $459\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir.



Şekil 4.4. ATR-FTIR spektrumları: (a) Poli(E-ard-MA)/PEG-II, (b) Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK1, (c) Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK4 ve (d) Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK8.

PEG-III içeren polimer karışımı ve nanokompozitler için ATR-FTIR spektrumları Şekil 4.5. de verilmiştir. Tüm örneklerde 3600 - 3400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen geniş O-H gerilme titreşimi diğer gruplarda olduğu gibi organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kilinde bulunan su, kildeki gruplar ve polimer karışımındaki farklı -OH grupları ile h-bağı etkileşiminden kaynaklanmakta ve nanokompozit oluşumunu desteklemektedir. %1 den %8 e artan kil miktarı ile birlikte nanokilin yapısında bulunan yüzey aktif madde gruplarının da artması nedeniyle polimer karışımında 2929  $\text{cm}^{-1}$ 'deki  $\text{CH}_2$  gruplarına ait C-H gerilme bantları artan şiddetle birlikte 2931, 2927 ve 2925  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

Polimer karışımları ile nanokompozitlerde görülen diğer bir farklılık ise C-O-C pikinde gözlenmektedir. Kopolimerde 1097  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik anhidrit halkasından kaynaklanan C-O-C gerilme titreşimidir. Poli(E-ard-MA)/PEG-III karışımında 1081  $\text{cm}^{-1}$ , poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK1 de 1078  $\text{cm}^{-1}$ , poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK4 de 1077  $\text{cm}^{-1}$  ve poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK8 de 1073  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarına kaymıştır. Nanokilin silikat tabakalı yapısından kaynaklanan yaklaşık 625 – 413  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki Mg-O, Si-O ve Al-O gerilme ve eğilme titreşimlerine polimer karışımlarında rastlanmazken, 10000 mol kütesine sahip nanokompozitlerin %1 NK içeren örneğinde olduğu gibi, bu mol kütesine ait %1 NK içeren nanokompozitte de rastlanmamıştır. Bunun nedeni XRD analizlerinden elde edilen sonuçlarda %1 NK içeren örneklerde görülen dağılmış yapı olabilir. Bu yapıda kil polimer zincirlerinde dağılmış durumdadır. Ancak nanokompozitlerde artan kil oranı ile birlikte %4 NK ve %8 NK içeren nanokompozitlerde bu titreşimler artan şiddetle görülmüştür.



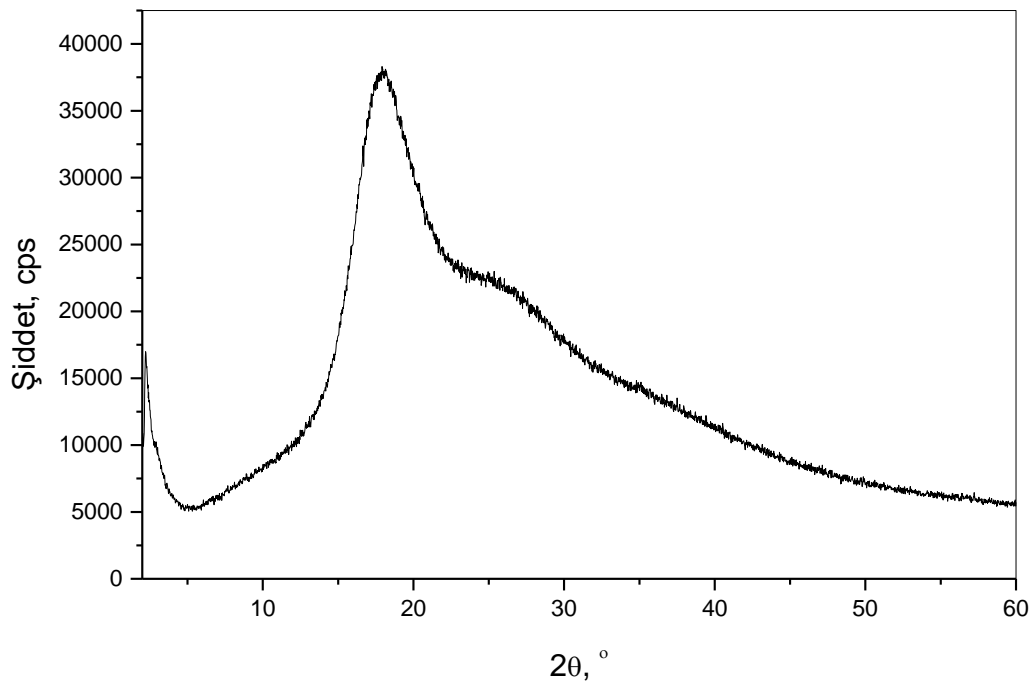
Şekil 4.5. ATR-FTIR spektrumları: (a) Poli(E-ard-MA)/PEG-III, (b) Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK1, (c) Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK4 ve (d) Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK8.



#### 4.1.2. XRD Analizi Sonuçları

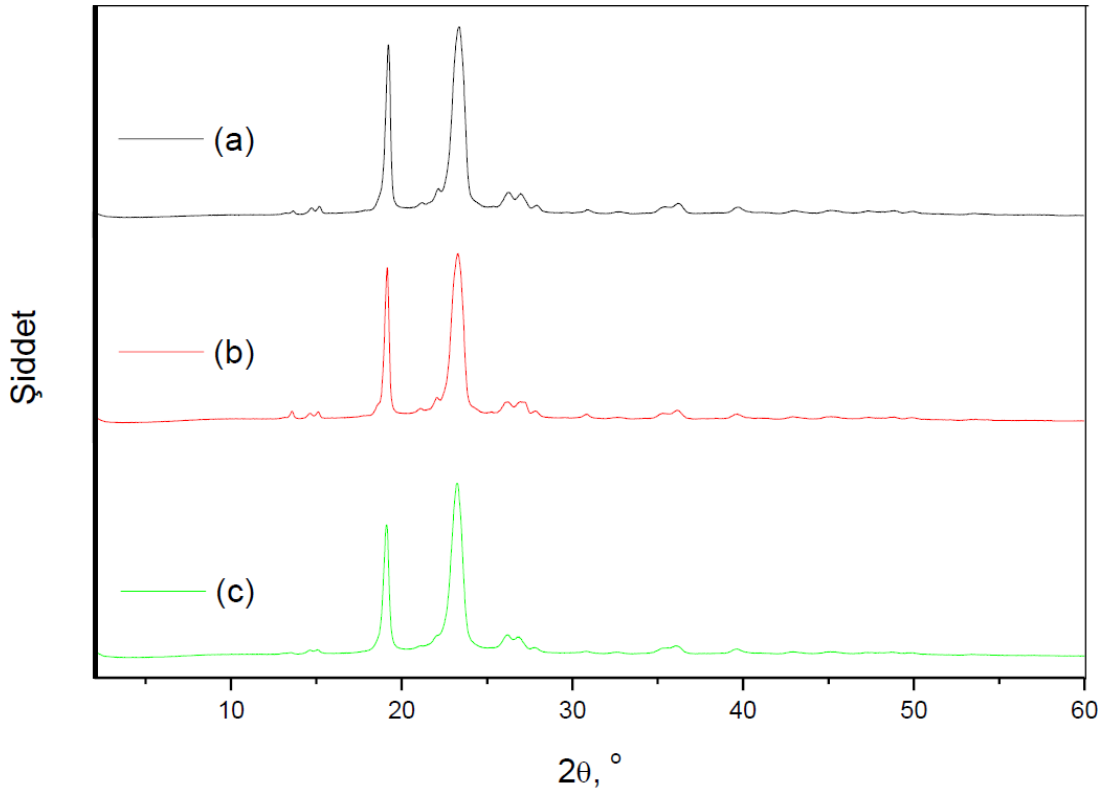
XRD tekniği polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerinin oluşumu ve yapılarının tanımlanmasında kullanılan önemli analiz yöntemlerinden biridir. Kil tabakalarının galeri alanının  $d$ -mesafesini ölçerek, polimer zincirlerinin bu boşlulara girerek bu alanı artırıp artırmadığının tespit edilmesine olanak tanır. Aralanmış tabakalı nanokompozit yapı oluştuğunda XRD desenlerindeki kile ait pik daha düşük  $2\theta$  değerlerine kayarak  $d$ -mesafesinde bir artışa neden olmaktadır. Nanokompozitlerin XRD desenlerinde kile ait pikin kaybolması da büyük ölçüde eksfoliye yapıda nanokompozit oluştuğunu göstermektedir [29].

Çalışma kapsamında hazırlanan polimer karışımı ve organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kilinden elde edilen nanokompozitlerinin yapısal özelliklerini aydınlatılmak için XRD analizleri yapılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için öncelikle kullanılan kopolimer ve farklı mol kütlelerindeki polimerlerin XRD analizleri ile difraktogramlar Şekil 4.6. ve 4.7’de yer almaktadır. Poli(E-*ard*-MA)’e ait difraktogram incelendiğinde kopolimerin genel olarak amorf yapıda olduğu görülmektedir.  $2\theta=17.8^\circ$  de gözlenen büyük ve geniş pike  $26.0^\circ$  da bir omuz eşlik etmektedir. Ayrıca  $2\theta=2.26^\circ$  de küçük bir pik görülmektedir.



Şekil 4.6. XRD difraktogramı: Poli(E-*ard*-MA).

Şekil 4.7.'de 10000, 8000 ve 3400 mol kütlelerindeki PEG-I, PEG-II ve PEG-III polimerlerine ait XRD desenleri incelendiğinde sırasıyla  $2\theta=19.3^\circ$  ve  $23.4^\circ$ ,  $2\theta=19.2^\circ$  ve  $23.3^\circ$ , ve  $2\theta=19.1^\circ$  ve  $23.3^\circ$ 'da iki kristalin pik görülmekte ve PEG'lerin yarı kristalin yapıda olduğunu ispatlamaktadır [67]. Üç mol kütlesi karşılaştırıldığında tüm PEG örneklerinin benzer pikler gösterdiği görülmekle birlikte, mol kütlesi arttıkça pik şiddetlerinin arttığı da görülmektedir. Bu davranış düşük mol kütleli örneklerin daha yüksek segmentel hareket gösterebileceği ve düzenlenmelerinin büyük mol kütleli örneklere göre daha zor olabileceğini gösterebilir [68]. PEG için 10000 mol kütleline kadar kristalinite yüzdelерinin genellikle arttığı literatür çalışmalarında görülmüştür [69, 70].



Şekil 4.7. XRD difraktogramları: (a) PEG-I, (b) PEG-II ve (c) PEG-III.

Hazırlanan polimer karışımları ve farklı oranlarda kil içeren nanokompozitlerin XRD difraktogramları her bir PEG mol kütleline göre gruplandırılarak Şekil 4.8 - 4.10'da verilmiştir. Ayrıca  $2\theta=2^\circ-10^\circ$  aralığı için ayrıntılı XRD analiz sonuçları da toplu olarak Çizelge 4.1. de yer almaktadır. Nanokompozitler için  $d$ -mesafesi artışı (%) Eşitlik 4.1. ile belirlenmiştir [71].

$$d - \text{mesafesi artışı \%} = \frac{(d - \text{mesafesi, sonra}) - (d - \text{mesafesi, önce})}{(d - \text{mesafesi, önce})} \times 100$$

(Eşitlik 4.1.)

Poli(*E-ard*-MA)/PEG-I karışımına ait Şekil 4.8. (a) da görülen XRD difraktogramında  $2\theta=18.5^\circ$  deki oldukça geniş pik  $10.3^\circ$  ve  $38.1^\circ$  de iki omuzla yer almaktadır, PEG-I e ait kristalin pikleri polimer karışımında gözlenmemiştir. Bu da kopolimer yapısına benzer şekilde polimer karışımının da genel olarak amorf yapı sergilediğini göstermektedir. Ancak kopolimerde gözlenen  $2\theta=17.8^\circ$  piki karışımında daha yüksek  $2\theta$  değerine ( $18.5^\circ$ ) kaymıştır, bu da PEG-I'in kopolimerin kristalinitesini iyileştirdiği şeklinde yorumlanabilir [72] ve de bu verilerle karışımın uyumlu olduğu söylenebilir.

Şekil 4.8. (e) de NK'e ait difraktogramda kilin sahip olduğu iki pik  $2\theta=3.62^\circ$  ve  $7.24^\circ$  de nanokilin karakteristik pikleridir. 2.44 nm bazal aralığa karşılık gelen  $2\theta=3.62^\circ$  de gözlenen belirgin pik MMT'nin dimetil dialkil gruplarıyla modifikasyonu sonucunda bu düşük  $2\theta$  değerine kaymıştır. 1.22 nm'lik bazal boşluğa karşılık gelen  $2\theta=7.24^\circ$  de gözlenen zayıf pik ise modifiye olmamış MMT'nin literatürde bildirilen benzer hidrate kil ile uyumludur [73]. NK'e ait diğer karakteristik pikler ve kilin modifikasyonu sonucu yapıda bulunan amin gruplarından kaynaklanan pikler  $2\theta=19.8^\circ$ ,  $22.0^\circ$ ,  $24.4^\circ$ ,  $26.6^\circ$ ,  $27.9^\circ$ ,  $35.8^\circ$ ,  $54.0^\circ$  de küçük pikler şeklinde görülmektedir [74].

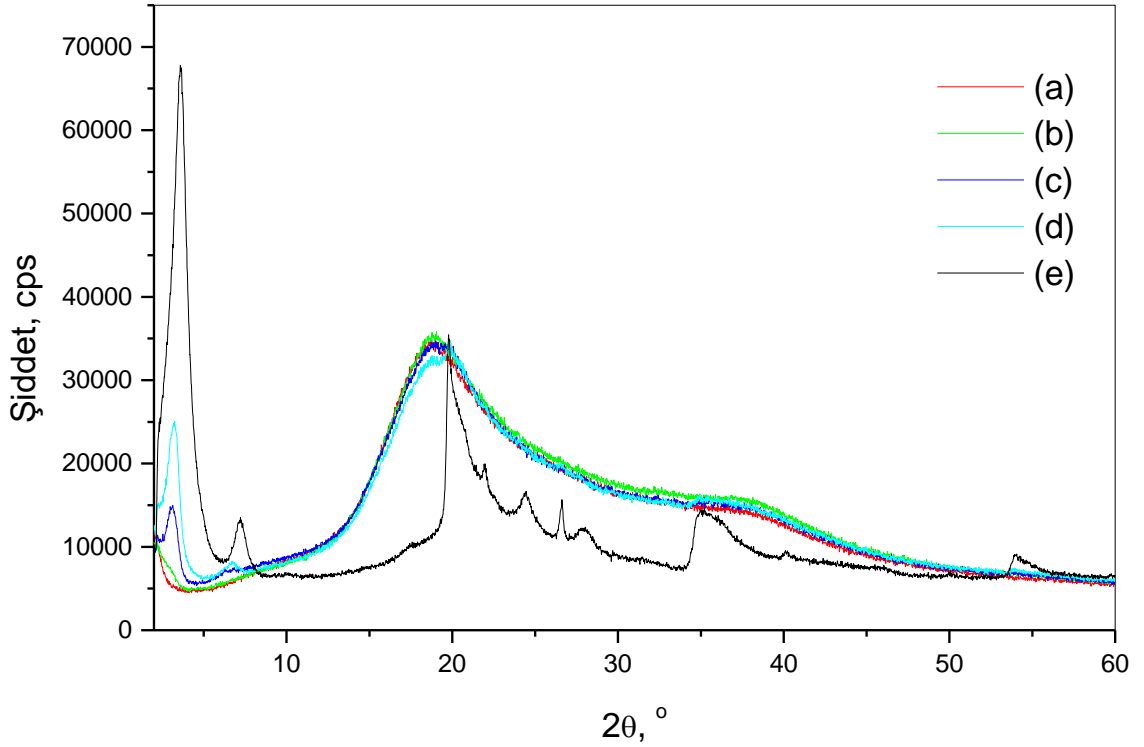
Şekil 4.8. (b)-(d)'de verilen, kütlece %1, %4 ve %8 oranlarında NK varlığında hazırlanmış poli(*E-ard*-MA)/PEG-I-NK1, poli(*E-ard*-MA)/PEG-I-NK4 ve poli(*E-ard*-MA)/PEG-I-NK8 nanokompozitlerinin XRD difraktogramları incelendiğinde, örnekler için sırasıyla  $2\theta=18.5^\circ$ ,  $19.0^\circ$  ve  $20.1^\circ$  de görülen geniş piklerle genel olarak nanokompozitlerin amorf yapıda olduğu gözlenirse de artan kil miktarıyla çok küçük kristalin pikler de görülmektedir. Montmorillonitlerin, özellikle organik bileşiklerle kompleks oluşturduklarında büyük tabakalar arası mesafeleri olabilmektedir. Bu nedenle de küçük kırınım açılarında meydana gelen bazal boşluklar söz konusu olmaktadır. Küçük kırınım açılarında aralık kaymaları nispeten daha belirgindir [75]. Bu sebeple nanokompozitlerin oluşumlarının ve yapılarının aydınlatılabilmesi için  $2\theta=2^\circ-10^\circ$  aralığı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ayrıca  $2\theta=2^\circ-10^\circ$  aralığında poli(*E-ard*-MA)/PEG-I

karışımına ait pik bulunmamaktadır, böylece bu bölgede sadece nanokompozit yapıdaki tabakalı silikata ait pikler bulunduğu için bu piklerin NK piklerine göre kaymalarının tespit edilmesiyle nanokompozit oluşumları ve yapıların türleri belirlenmiştir. NK'e ait  $2\theta=3.62^\circ$  ve  $7.24^\circ$ 'de gözlenen ve 2.44 nm ve 1.22 nm *d*-mesafesine sahip iki pik, poli(*E-ard*-MA)/PEG-I-NK1'de gözlenmemiştir. Bu aralıkta NK den kaynaklı piklerin gözlenmemesi tabakalı silikat yapısının düzensiz hale geldiğini, yani polimer karışımında dağıldığını ve büyük ölçüde eksfoliye yapının oluştuğunu göstermektedir [1]. Bu oluşuma da düşük NK oranında (%1) daha az yığılma olması neden olabilmektedir [76]. Poli(*E-ard*-MA)/PEG-I-NK4 ve poli(*E-ard*-MA)/PEG-I-NK8 nanokompozitlerinde ise  $2\theta=2^\circ-10^\circ$  aralığında pikler gözlenmiştir. Poli(*E-ard*-MA)/PEG-I-NK4 için  $2\theta=3.21^\circ$  de 2.75 nm *d*-mesafesine sahip bir pik gözlenirken, poli(*E-ard*-MA)/PEG-I-NK8 için  $2\theta=3.29^\circ$  ve  $6.67^\circ$  de 2.69 nm ve 1.32 nm *d*-mesafesine sahip iki pik gözlenmiştir.

NK ile karşılaştırıldığında gözlenen piklerin daha düşük  $2\theta$  değerlerine kaydığı ve tabakalar arası mesafenin polimer karışımlarının tabakalar arasına girmesiyle %12.7-%8.2 aralığında arttığı bulunmuştur (Çizelge 4.1.). Örneklerde görülen *d*-mesafesindeki artışlar bu iki nanokompozit yapının aralanmış tabakalı yapıda nanokompozitler olduğunu göstermektedir [77, 16]. Ayrıca, poli(*E-ard*-MA)/PEG-I-NK4 ve poli(*E-ard*-MA)/PEG-I-NK8 nanokompozitleri için  $2\theta=3.21^\circ$  ve  $2\theta=3.29^\circ$  deki piklerin şiddetlerinin de eklenen kil miktarının %4 den %8 artmasıyla belirgin bir şekilde arttığı Şekil 4.8. de görülmektedir. Bu sonuçlar da morfolojik yapı bulgularını desteklemektedir.

8000 mol kütleli PEG ile hazırlanan poli(*E-ard*-MA)/PEG-II karışımı ve kütlece %1, %4 ve %8 oranlarında NK ile elde edilmiş poli(*E-ard*-MA)/PEG-II-NK'lerin XRD difraktogramları Şekil 4.9. da görülmektedir. Bu gruptaki örneklerin de amorf yapı sergilemekle birlikte küçük kristalin piklerin de oluştuğu görülmektedir. Poli(*E-ard*-MA)/PEG-II örneği için  $2\theta=2^\circ-10^\circ$  aralığında pik gözlenmemiş olup  $18.9^\circ$  daki büyük ve geniş pikle birlikte  $20.0^\circ$ ,  $33.4^\circ$  ve  $38.2^\circ$  de küçük omuzlar görülmektedir. Kütlece %1 NK içeren poli(*E-ard*-MA)/PEG-II-NK1'de ise  $2\theta=2^\circ-10^\circ$  aralığında piki bulunmazken  $19.6^\circ$  deki geniş pikle birlikte  $17.3^\circ$ ,  $19.6^\circ$ ,  $33.1^\circ$  ve  $38.1^\circ$  de küçük şiddetli pikler bulunmaktadır. NK'e ait  $2\theta=2^\circ-10^\circ$  aralığında piklerin gözlenmemiş olması düşük oranda NK içeren poli(*E-ard*-MA)/PEG-II-NK1'in büyük oranda eksfoliye yapıda olduğunu ve polimer karışımı içinde dağıldığını göstermektedir. Poli(*E-ard*-MA)/PEG-II-NK4 için

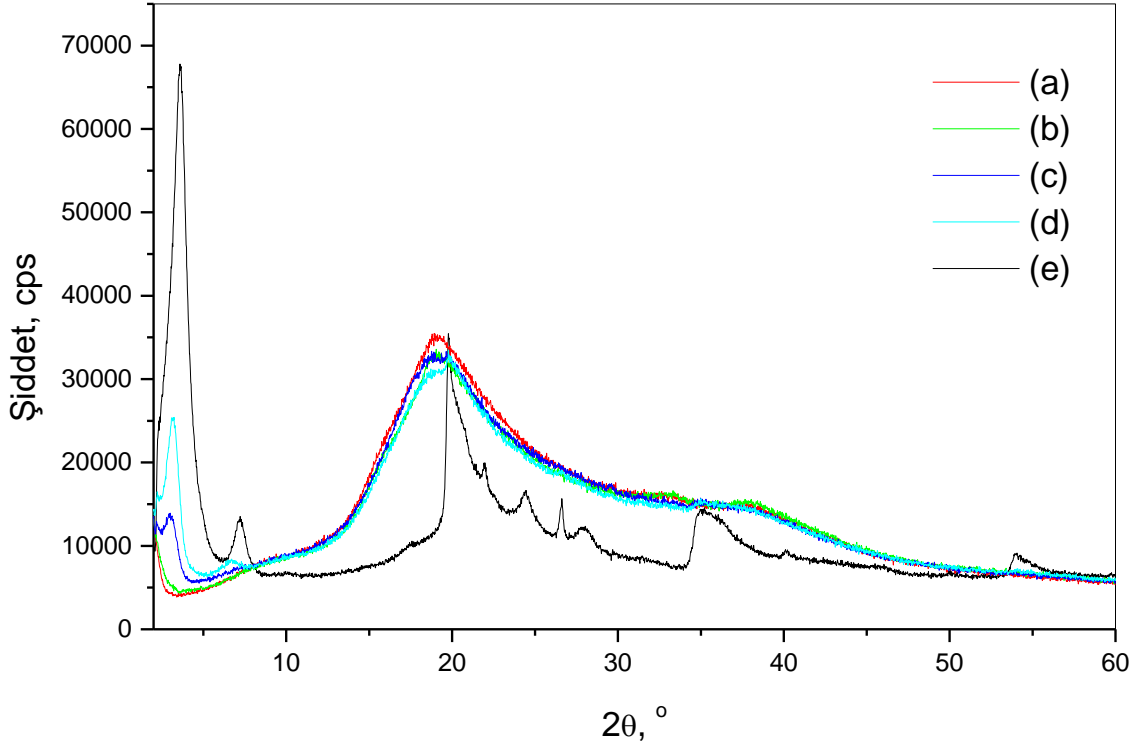
Şekil 4.9. (c) deki difraktogramda 2.85 nm  $d$ -mesafesine sahip  $2\theta=3.10^\circ$  piki, NK ile karşılaştırıldığında  $3.62^\circ$  den  $3.10^\circ$  ye kaymıştır. Tabakalar arası mesafe 0.41 nm lik %16.8 lik bir artışla aralanmış tabakalı nanokompozit oluştuğunu göstermiştir. %8 NK içeren poli(E-*ard*-MA)/PEG-II-NK8 de ise  $2\theta=3.12^\circ$  ve  $6.85^\circ$  de gözlenen silikat tabakalarına ait piklerin NK ile karşılaştırıldığında daha düşük değerlere kaydığı ve  $d$ -mesafesinin 2.76 nm ve 1.29 nm ile NK'e göre %13.1 ve %5.74 oranında bir artış gösterdiği görülmektedir. Bu nanokompozitte de polimer zincirlerinin tabakalar arasına girerek  $d$ -mesafesini artırması sonucunda aralanmış tabakalı yapının elde edilgi görülmektedir [16]. NK oranının %4 ten %8 artması tabakalı silikata ait pikin daha şiddetli cevap vermesine neden olmuştur.



Şekil 4.8. XRD difraktogramları: (a) Poli(E-*ard*-MA)/PEG-I, (b) Poli(E-*ard*-MA)/PEG-I-NK1, (c) Poli(E-*ard*-MA)/PEG-I-NK4, (d) Poli(E-*ard*-MA)/PEG-I-NK8 ve (e) NK.

10000 ve 8000 mol kütleli PEG içeren polimer karışımlarından hazırlanmış (poli(E-*ard*-MA)/PEG-I ve poli(E-*ard*-MA)/PEG-II) %8 NK içeren nanokompozitlerdeki tabakalar arası mesafe artışının %4 NK içeren nanokompozitlerdekine göre daha az olduğu da görülmektedir. Bunun da yüksek kil oranında silikat katmanlarının hidroksillenmiş kenar-

kenar etkileşimi nedeniyle istiflenmiş ve aralanmış silikat tabakalarının yığılma ve topaklaşma oluşmasından kaynaklanabileceği de literatürde yer alan çalışmalarda görülmektedir [78, 61].



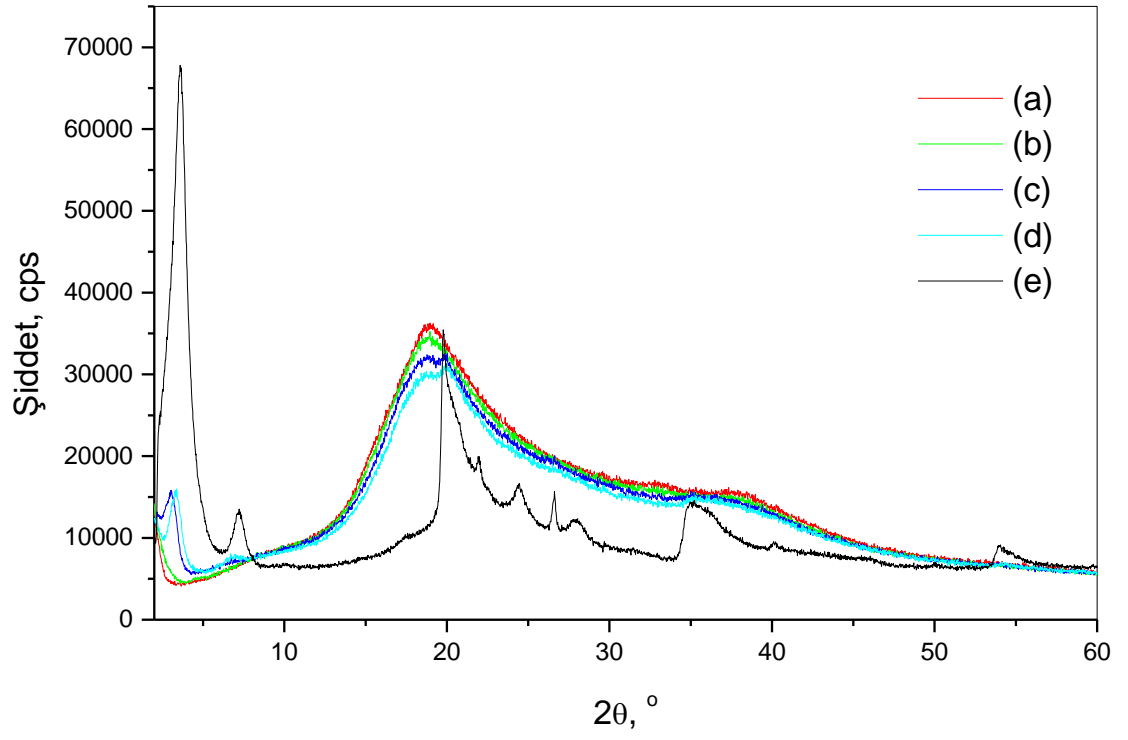
Şekil 4.9. XRD difraktogramları: (a) Poli(*E-ard*-MA)/PEG-II, (b) Poli(*E-ard*-MA)/PEG-II-NK1, (c) Poli(*E-ard*-MA)/PEG-II-NK4, (d) Poli(*E-ard*-MA)/PEG-II-NK8 ve (e) NK.

3400 mol kütlelerine sahip PEG-III içeren ve kütlece %1, %4 ve %8 oranlarında NK ile hazırlanmış nanokompozitlerinin XRD difraktogramları Şekil 4.10. da görülmektedir. Polimer karışımı ve nanokompozit malzemelerin genel olarak amorf yapıda olduğu, ancak kristalin piklerin bulunduğu da gözlenmiştir. Poli(*E-ard*-MA)/PEG-III e ait XRD difraktogramında  $2\theta=18.7^\circ$  geniş bir ile  $38.4^\circ$  de küçük bir pik bulunmaktadır. Nanokompozitler incelendiğinde poli(*E-ard*-MA)/PEG-III-NK1 in difraktogramında polimer karışımının desenine benzer şekilde  $2\theta=18.7^\circ$  geniş bir ile  $37.8^\circ$  de küçük bir pik gözlenirken  $2\theta=2^\circ-10^\circ$  aralığında herhangi bir pik görülmemiştir. Diğer iki grupta olduğu gibi bu grupta da %1 NK içeren nanokompozitin polimer karışımı içinde büyük oranda dağıldığı sonucuna varılmıştır.

%4 NK içeren poli(E-*ard*-MA)/PEG-III-NK4'e ait XRD deseninde  $2\theta=18.4^\circ$ ,  $20.1^\circ$  ve  $22.0^\circ$  yi kapsayan geniş bir ile  $37.8^\circ$  de küçük pik bulunmaktadır.  $2\theta=2^\circ-10^\circ$  aralığında ise 2.84 nm ve 1.21 nm tabakalar arası mesafeye sahip  $3.11^\circ$  ve  $7.31^\circ$  de iki pik gözlenmiştir.  $3.11^\circ$  de gözlenen modifiye edilmiş MMT'ye ait pik saf NK ile karşılaştırıldığında  $3.62^\circ$  den  $3.11^\circ$  e kaydığı ve *d*-mesafesinin %16.4 lük bir artışla 2.44 nm'den 2.84 nm'ye çıktığı bulunmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda aralanmış tabakalı yapıda nanokompozit oluştuğu söylenebilir. NK'de  $7.24^\circ$  de gözlenen düşük şiddetteki pikin bu örnekte  $7.31^\circ$  e arttığı ve *d*-mesafesinin de 0.01 nm düşüşle %0.826 oranında azaldığı görülmüştür. Bu sıra dışı davranışın nedeninin kil yapısındaki bazı kenar-kenar etkileşimlerinden kaynaklanabileceği ve silikat tabakalarının hidroksillenmiş kenar-kenar etkileşiminden kaynaklanan topaklanmış bir yapıya sahip olabileceği bilgisi literatürde yer almaktadır [79]. Polimerlerdeki hidroksil fonksiyonel grupları silikatların hidroksillenmiş kenar gruplarıyla hidrojen bağı kurarak etkileşebilir ve bu etkileşimin de MMT kilinin polimer matriste topaklanmış yapı oluşumunda ana itici güç olduğu da literatürde yer almaktadır [80].

%8 NK içeren poli(E-*ard*-MA)/PEG-III-NK8 örneğinin de diğer tüm polimer karışımı ve nanokompozitlere benzer şekilde geniş bir pik ile amorf yapıda olduğu, ancak kristalin küçük piklerin de var olduğu görülmektedir. XRD deseninde geniş pik bölgesinde gözlenen pikler  $2\theta=18.4^\circ$ ,  $20.1^\circ$ ,  $26.2^\circ$  ve  $36.7^\circ$  de yer almaktadır.  $2\theta=10^\circ$  den düşük bölge incelendiğinde ise,  $2\theta=3.41^\circ$  ve  $6.89^\circ$  da 2.59 nm ve 1.28 nm *d*-mesafeli iki pik bulunmaktadır. NK ile karşılaştırıldığında tabakalar arası mesafede %6.15 ve %4.92 oranında bir artış saptanmıştır (Çizelge 4.1.). Bu sonuç doğrultusunda poli(E-*ard*-MA)/PEG-III-NK8 in aralanmış tabakalı yapıda bir nanokompozit olduğu anlaşılmaktadır. Diğer iki grup örneklerinde olduğu gibi bu nanokompozitte de tabakalar arası mesafenin %4 NK içeren nanokompozite oranla daha az artmış olması, benzer şekilde daha yüksek kil oranının topaklaşmaya neden olması şeklinde açıklanabilir.

10000, 8000 ve 3400 mol kütlesine sahip PEG ile hazırlanmış polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozitlerinin XRD analizi sonuçları karşılaştırıldığında tabakalar arası mesafenin %16.8 lik artışla 8000 mol kütlesine sahip PEG ile hazırlanan %4 NK içeren nanokompozitte olduğu görülmektedir.



Şekil 4.10. XRD difraktogramları: (a) Poli(E-ard-MA)/PEG-III, (b) Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK1, (c) Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK4, (d) Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK8 ve (e) NK.



Çizelge 4.1. Kil, polimer karışımları ve nanokompozit malzemelerin XRD analiz sonuçları ( $2\theta = 2^\circ-10^\circ$ ).

Malzemeler	$2\theta$ ( $^\circ$ )		$d$ -mesafesi (nm)		$\Delta d$ -mesafesi (nm)		$d$ -mesafesi artışı (%)	
NK	3.62	7.24	2.44	1.22	-	-	-	-
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I	n.o.	n.o.	-	-	-	-	-	-
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK1	n.o.	n.o.	-	-	-	-	-	-
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK4	3.21	n.o.	2.75	-	0.31	-	12.7	-
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-I-NK8	3.29	6.67	2.69	1.32	0.25	0.10	10.2	8.20
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II	n.o.	n.o.	-	-	-	-	-	-
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK1	n.o.	n.o.	-	-	-	-	-	-
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK4	3.10	n.o.	2.85	-	0.41	-	16.8	-
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-II-NK8	3.12	6.85	2.76	1.29	0.32	0.07	13.1	5.74
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III	n.o.	n.o.	-	-	-	-	-	-
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK1	n.o.	n.o.	-	-	-	-	-	-
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK4	3.11	7.31	2.84	1.21	0.40	-0.01	16.4	-0.826
Poli(E- <i>ard</i> -MA)/PEG-III-NK8	3.41	6.89	2.59	1.28	0.15	0.06	6.15	4.92

n.o.: gözlenmedi

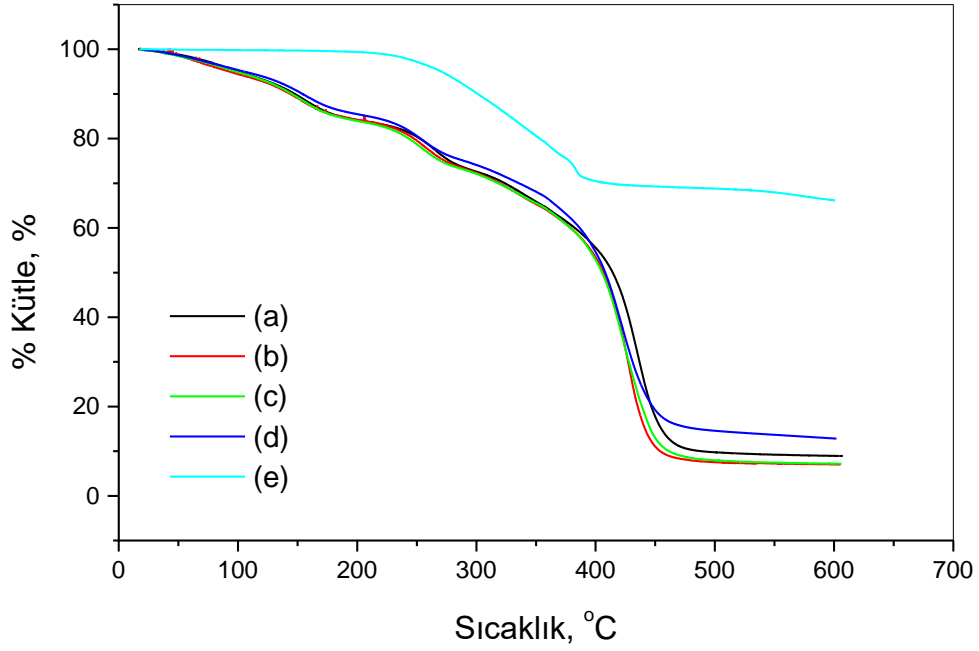
## **4.2. Polimer Karışımı/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Termal Karakterizasyonu**

Polimerlere tabakalı silikat nanomalzemelerin, inorganik dolgu maddelerinin küçük miktarlarda dahil edilmesiyle birlikte, eklenen nano katkının türüne ve miktarına göre elde edilen nanokompozitlerinin termal özelliklerinde önemli değişiklikler gözlenebilmektedir. Nanokompozitlerin termal bozunma davranışları ve termal kararlılıkları gibi özelliklerinin incelenmesinde TGA ve DSC yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır [11].

### **4.2.1. TGA Sonuçları**

TGA tekniği fonksiyonel grup içeren polimer karışımları ve nanokompozitlerin termal davranışları, kararlılıkları ve ısıl bozunma süreçlerinin aydınlatılması konusunda bilgi vermektedir. Tüm TGA termogramları Şekil 4.11. - 4.13. de ve termogravimetrik analiz sonuçları ise TGA termogramlarından ve birinci türev verilerinden analiz edilerek Çizelge ve 4.2. ve 4.3. de toplu olarak verilmiştir.

NK, 10000 mol kütleli PEG ile hazırlanmış polimer karışımı ve kütlece %1, %4 ve %8 oranlarında NK içeren nanokompozitlerinin TGA termogramları Şekil 4.11. de görülmektedir. NK için % kütle kaybının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde tek basamaklı bir bozunma gözlenmektedir. Kütle kaybı yaklaşık 200 °C de başlayıp 450°C ye kadar devam etmiştir. Bu aralıkta maksimum bozunma hızının görüldüğü sıcaklık 379.5°C dir. Bu aşama sonucunda %29.52'lik bir kütle kaybı gözlenmiştir. Bu kütle kaybı, bağlı su çıkışı ve organik olarak modifiye edilmiş MMT deki dimetil dialkilamin gruplarının termal bozunmasından kaynaklanmaktadır. 500°C den sonra alüminosilikatın dehidroksilasyonunun başladığı ve analizin tamamlandığı 600°C civarında yapısal -OH birimlerini de kaybetmeye başlamasından dolayı kütle kaybı ve bozunmanın çok az olsa da devam ettiği görülmektedir [81]. Ayrıca NK için kütle kaybına göre %10 ve %30 bozunma, 301.2°C ve 410.0°C sıcaklık değerlerinde gözlenmiştir. 600°C de kalıntı miktarı ise %66.18 olarak bulunmuştur ve tabakalı silikatların büyük oranda yapısını koruduğu görülmüştür. Bu sonuçlar doğrultusunda termal olarak oldukça kararlı olduğu söylenebilir.



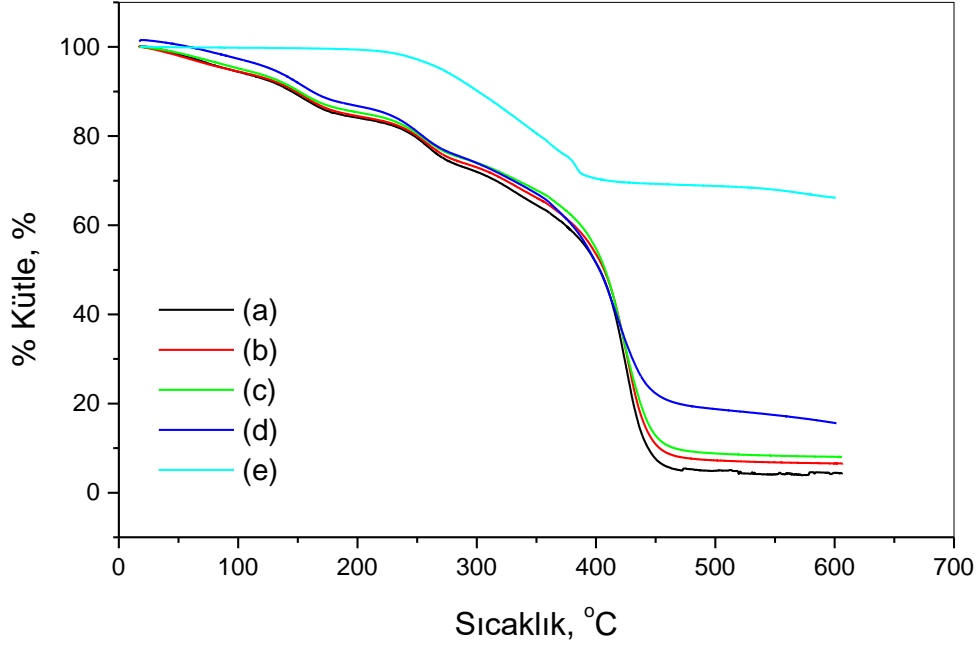
Şekil 4.11. TGA termogramları: (a) Poli(E-ard-MA)/PEG-I, (b) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK1, (c) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK4, (d) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK8 ve (e) NK.

Polimer karışımı ve nanokompozitlerin termogramları incelendiğinde NK'e göre termal kararlılıklarının organik içerikleri nedeniyle beklendiği şekilde düşük olduğu gözlenmiştir. Poli(E-ard-MA)/PEG-I, %1 ve %4 NK içeren nanokompozitleri için 4 adımda bozunma gözlenirken %8 NK katkılı nanokompozitte ise 3 adımda bozunma TGA termogramlarının türev eğrilerinden de görülmüştür (EK 2.1). Ayrıca tüm örnekler için 80.9°C – 91.9°C aralığındaki kütle kayıpları hazırlama yöntemi nedeniyle yapılarında kalan çözücü ve suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Polimer karışımında bozunma adımları 156.2°C, 266.0°C, 339.9°C ve 435.3°C sıcaklık değerlerinde maksimum bozunma hızına sahiptir. İlk üç bozunma adımı yapıdaki bağlı su ve küçük mol kütleli grupların ayrıldığı düşük kütle kayıplı adımlar iken, son bozunma adımı polimer ana zincirlerindeki bozunmanın gerçekleştiği ana bozunma adımı olarak görülmektedir. Nanokompozitler incelendiğinde %1 ve %4 NK içeren örneklerde 4 adımda bozunma gözlenirken %8 NK içeren örnekte 3 adımda bozunma gözlenmiştir.

İlk bozunma adımları küçük organik grupların ve bağlı suyun ayrılması nedeniyle oluşmaktadır. Tüm örnekler için ana bozunma son adımda görülmektedir. %1, %4 ve %8 NK içeren nanokompozitler için maksimum bozunma hızının gözlemlendiği sıcaklıklar

sırasıyla 428.7°C, 424.9°C ve 422.1°C dir ve polimer ana zincirlerinin termal bozunmasıyla gözlenmektedir. Bu örneklerde %10, %30, %50 ve %70 bozunmanın gözlendiği sıcaklıklar polimer karışımından genellikle düşük olup kendi içinde %NK artışı ile genel olarak artmıştır. Bu sonuçlarda gözlenen aralanmış tabakalı ve dağılmış kil ile birlikte bozunma hızının yaklaşık 400°C lere kadar olan sıcaklık aralığında artması, kilin nanokompozitlerde termal bozunmayı yavaşlatması yönündeki genel davranıştan farklıdır. Bu farklılığın nedeninin kilin hibrit yapıdaki rolü nedeniyle olabileceği literatürdeki benzer sonuçlarda yer almaktadır [82-85, 22]. Kil, sistemin genel termal kararlılığını arttırabilen ve aynı zamanda termal ayrışma sonrasında kömür oluşumuna yardımcı olabilen bir ısı bariyeri görevi görür. Böylece termal bozunmanın başlangıç aşamasında ayrışma sıcaklığını daha yükseğe kaydırabilirken, bundan sonra bu ısı bariyeri etkisi ters bir termal kararlılığa neden olabilmektedir. Nanokompozit alanı, dışarıdan sağlanan ısı ile birlikte, ayrışma sürecini hızlandırmak için bir ısı kaynağı olarak kullanılabilir birikmiş ısıyı tutabilir [83]. Ayrıca nanokompozitlerde maksimum bozunma hızının gözlendiği sıcaklığın düşük sıcaklıklarda görülmesinin diğer bir nedeni de kilin modifikasyonunda kullanılan organik yüzey aktif maddenin bozunma sırasında katalitik etki göstermesi olabilir [86]. Farklı sıcaklıklardaki % kütle kayıpları ve 600°C deki kalıntı % değerleri incelendiğinde (Çizelge 4.3), %8 NK içeren nanokompozitin polimer karışımına göre termal kararlılığının arttığı ve daha yüksek olduğu görülmektedir.

8000 mol kütesine sahip PEG ile hazırlanan polimer karışımı ve nanokompozitlerin TGA termogramları Şekil 4.12. de görülmektedir. Polimer karışımı ve %1 NK içerikli nanokompozitte 4 adımda, %4 ve %8 NK içerikli nanokompozitlerde ise 3 adımda bozunma TGA termogramlarının türev eğrilerinden de görülmüştür (EK 2.2) görülmüştür. 65.5°C - 80.1°C aralığında yine yapıda bulunan ve hazırlık aşamasında uzaklaştırılmamış su ve çözücü nedeniyle çok küçük düşüşler gözlenirken 100°C ye kadar yaklaşık %2.66 - %5.58 değerlerinde kütle kaybına da neden olmuştur. Tüm örneklerde son adımlar temel bozunma adımları olarak yüksek şiddette gözlenmiştir ve polimer yapısındaki parçalanma ürünlerinin ayrılmaları nedeniyle oluşmuştur. Daha öncesinde gözlenen küçük kütle kayıpları ile gözlenen bozunma adımları ise polimerlerin yapılarındaki ve kilin modifikasyonu nedeniyle sahip olduğu küçük mol kütleli organik grupların ve bağlı suyun ayrılması sonucudur [25].



Şekil 4.12. TGA termogramları: (a) Poli(E-ard-MA)/PEG-II, (b) Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK1, (c) Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK4, (d) Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK8 ve (e) NK.

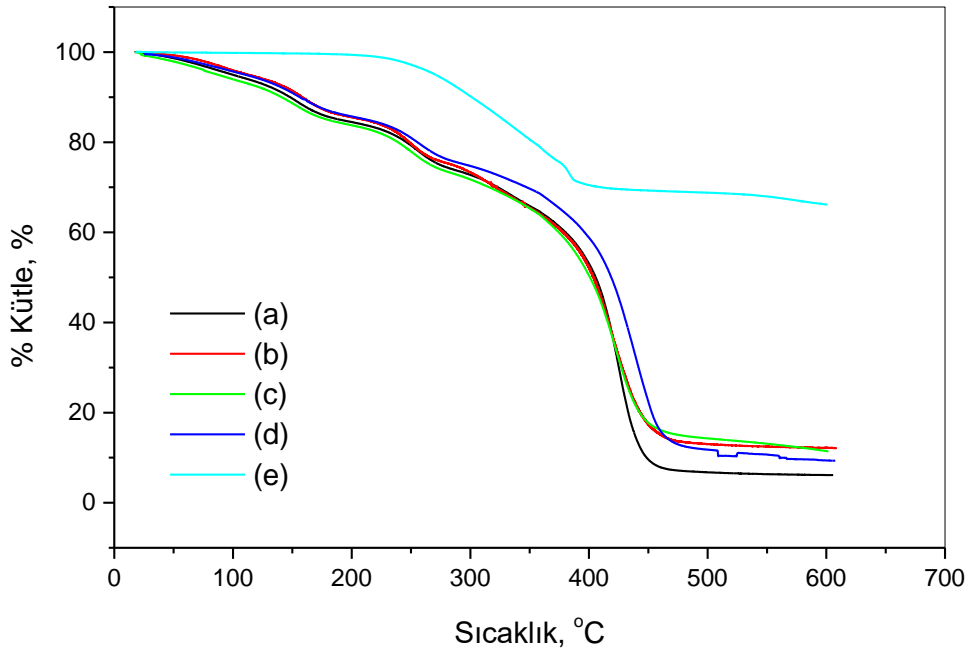
%1, %4 ve %8 NK içerikli nanokompozit yapılarında maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklıklar genel olarak tüm adımlarda daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Maksimum bozunmanın gözlemlendiği sıcaklık poli(E-ard-MA)/PEG-II, poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK1, poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK4, poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK8 örnekleri için sırasıyla 427.9°C, 427.2°C, 424.0°C, 418.5°C değerlerinde gözlenmiştir. Bozunmanın %10, %30, %50, %70 oranlarında gerçekleştiği sıcaklıklar ise nanokompozitlerde polimer karışımına göre genel olarak daha yüksek sıcaklık değerlerinde gözlenmiş olup %1, %4 ve %8 oranlarında artan NK miktarı ile birlikte de artmıştır (Çizelge 4.2.). Farklı sıcaklıklardaki % kütle kayıpları incelendiğinde NK ile elde edilen nanokompozitlerde polimer karışımına göre daha düşük kütle kayıpları gözlenmiş olup, yine artan kil miktarı ile de kütle kayıpları azalmıştır. 600 °C deki kalıntı miktarları poli(E-ard-MA)/PEG-II, poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK1, poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK4 ve poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK8 örnekleri için sırasıyla %4.73, %6.56, %8.05 ve %15.65 olarak görülmektedir. NK'in polimer karışımının termal kararlılığını artırdığı, yine artan NK oranları ile birlikte nanokompozitlerin daha yüksek termal kararlılık gösterdiği görülmüştür. Bu sonuçlar polimer/kil nanokompozit yapılarında beklenen genel davranış olan polimer yapıya dahil edilen kilin silikat tabakaları sayesinde yalıtkan ve ayrışma sırasında oluşan uçucu

ürünlere karşı kütle taşıma bariyeri görevi görerek termal kararlılığını iyileştirmesi şeklindeki yaklaşımla uyumludur [78].

3400 mol kütlelerine sahip PEG ile hazırlanan polimer karışımı ve nanokompozitlerine ait TGA termogramları ise Şekil 4.13. de verilmiştir. Bu grupta polimer karışımında dört adımlı, %1 NK içerikli nanokompozitte ise dört ve diğer nanokompozitlerde de üç adımlı bozunma TGA termogramlarının türev eğrilerinden de görülmüştür (EK 2.3). görülmüştür. Tüm örnekler için termogramlarda 74.4°C – 93.2°C aralığında su ve çözücü uzaklaşması nedeniyle çok küçük düşüşler gözlenirken, 4.31 ile 6.04 arasındaki % kütle kayıpları 100°C'ye kadar devam etmektedir ve hazırlık aşaması nedeniyle yapılar da bulunan su ve çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Son adımda gözlenen en kuvvetli düşüş tüm örnekler için polimer zincirlerinin ana bozunma ürünlerinin kütle kaybına karşılık gelmektedir. Polimer karışımı için 425.6°C de maksimum bozunma hızı gözlenirken poli(*E-ard*-MA)/PEG-III-NK1, poli(*E-ard*-MA)/PEG-III-NK4 ve poli(*E-ard*-MA)/PEG-III-NK8 örnekleri için sırasıyla 419.0°C, 422.8°C ve 440.3°C de gözlenmiştir. %1 ve %4 NK içeren nanokompozitlerde polimer karışımına göre daha az da olsa düşük sıcaklarda gözlenirken artan kil oranı ile birlikte kendi içinde yükselmektedir ve %8 NK içeren nanokompozitte polimer karışımından daha yüksek sıcaklıkta görülmektedir.

Düşük kil oranlarında termal bozunmanın yavaşlaması gözlenmemiştir. Bu davranışın nedeni literatürdeki benzer çalışmalarda, kilin termal bozunmanın ilerleyen aşamalarında ısı bariyeri etkisinin ters bir termal kararlılığa neden olabilmesi, nanokompozit alanının, dışarıdan sağlanan ısı ile birlikte ayrışma sürecini hızlandırmak için bir ısı kaynağı olarak kullanılabilir birikmiş ısıyı tutabileceği ve ayrıca kilin modifikasyonunda kullanılan organik yüzey aktif maddenin bozunma sırasında katalitik etki göstermesi şeklinde yorumlanmıştır [83, 86]. Ayrıca, yine farklı kil ve polimer yapıları ile çalışmalarda amonyum grupları içeren modifiye edilmiş kilin nanokompozitlerde termal kararlılığı azalttığı, kömürleşmenin daha düşük sıcaklıklarda oluştuğu ve polimer bozduğunda parçalanabildiği de görülmüştür [22]. %10, %30, %30 ve %70 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık değerlerinde de %1 NK ve %4 NK içeren örneklerde benzer eğilimler görülmüştür. Ancak 600°C deki % kalıntı değerleri (poli(*E-ard*-MA)/PEG-III-NK1, poli(*E-ard*-MA)/PEG-III-NK4 ve poli(*E-ard*-MA)/PEG-III-NK8 için %12.17, %11.46

ve %9.37) incelendiğinde nanokompozitlerin termal kararlılıklarının polimer karışımına göre (poli(*E-ard*-MA)/PEG-III için %6.13) daha yüksek olduğu da görülmektedir. NK miktarı arttıkça az da olsa daha düşük gözlenen değerlerin, kilin fazla miktarı nedeniyle termal kararlılığın azalması olabilir. Bu davranışa da yüksek miktarlarda gözlenen topaklaşma veya nanokompozitlerdeki nispeten büyük organik yüzey aktif madde içeriğinin bozunma sırasında daha az kararlı kömürleşmiş tabakalar oluşturması literatürde en olası nedenler olarak verilmektedir [87].



Şekil 4.13. TGA termogramları: (a) Poli(*E-ard*-MA)/PEG-III, (b) Poli(*E-ard*-MA)/PEG-III-NK1, (c) Poli(*E-ard*-MA)/PEG-III-NK4, (d) Poli(*E-ard*-MA)/PEG-III-NK8 ve (e) NK.

Her üç gruptaki örneklerin termal kararlılıkları karşılaştırıldığında genel olarak nanokompozit yapılarında düşük kil oranlarında, artan kil miktarı ile termal kararlılığın arttığı söylenebilir. Yüksek mol kütleli PEG'ler (10000 ve 8000) ile hazırlanan grupta %1 NK içeren örneklerde % kalıntı miktarı en düşük görünmektedir. Düşük kil oranı (%1) ile hazırlanmış nanokompozitlerde eksfoliyasyon yapının daha baskın olduğu bilinmektedir. Bu sistemlerde de benzer şekilde gözlenmiştir ancak eksfoliyasyon yapının termal kararlılığı artırmak için yeterli olmadığı, daha yüksek kil oranlarında aralanmış tabakalı yapı morfolojisinin de gerekli olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.2. Malzemelerin çeşitli termal parametreleri.

Malzemeler	NK (% w)	Bozunma adımları	$T_{maks}$ (°C)	$T$ (°C)			
				d, % 10	d, % 30	d, % 50	d, % 70
NK	100	1.	379.5	301.2	410.0	-	-
Poli(E-ard-MA)/PEG-I	0	1.	156.2	147.6	323.7	414.3	436.6
		2.	266.0				
		3.	339.9				
		4.	435.3				
Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK1	1	1.	153.8	143.8	319.4	406.9	427.1
		2.	258.4				
		3.	355.0				
		4.	428.7				
Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK4	4	1.	156.8	145.2	318.2	405.3	427.8
		2.	256.1				
		3.	338.2				
		4.	424.9				
Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK8	8	1.	155.4	154.0	335.7	408.0	430.9
		2.	256.5				
		3.	422.1				
Poli(E-ard-MA)/PEG-II	0	1.	156.1	144.9	316.0	403.1	423.9
		2.	260.7				
		3.	333.4				
		4.	427.9				
Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK1	1	1.	157.7	148.4	324.5	406.7	426.3
		2.	259.1				
		3.	335.0				
		4.	427.2				
Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK4	4	1.	152.9	151.1	334.3	407.6	426.9
		2.	256.8				
		3.	424.0				
Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK8	8	1.	153.9	162.1	330.6	402.8	430.5
		2.	253.0				
		3.	418.5				
Poli(E-ard-MA)/PEG-III	0	1.	155.3	148.1	323.1	405.5	425.1
		2.	254.5				
		3.	334.3				
		4.	425.6				
Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK1	1	1.	159.6	158.3	321.2	404.0	427.9
		2.	248.8				
		3.	320.0				
		4.	419.0				
Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK4	4	1.	153.3	141.0	315.9	400.7	427.1
		2.	251.5				
		3.	422.8				
Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK8	8	1.	160.0	156.2	347.4	418.7	441.7
		2.	257.5				
		3.	440.3				

$T_{maks}$ , maksimum bozunma hızının gözlemlendiği sıcaklık; d, bozunma



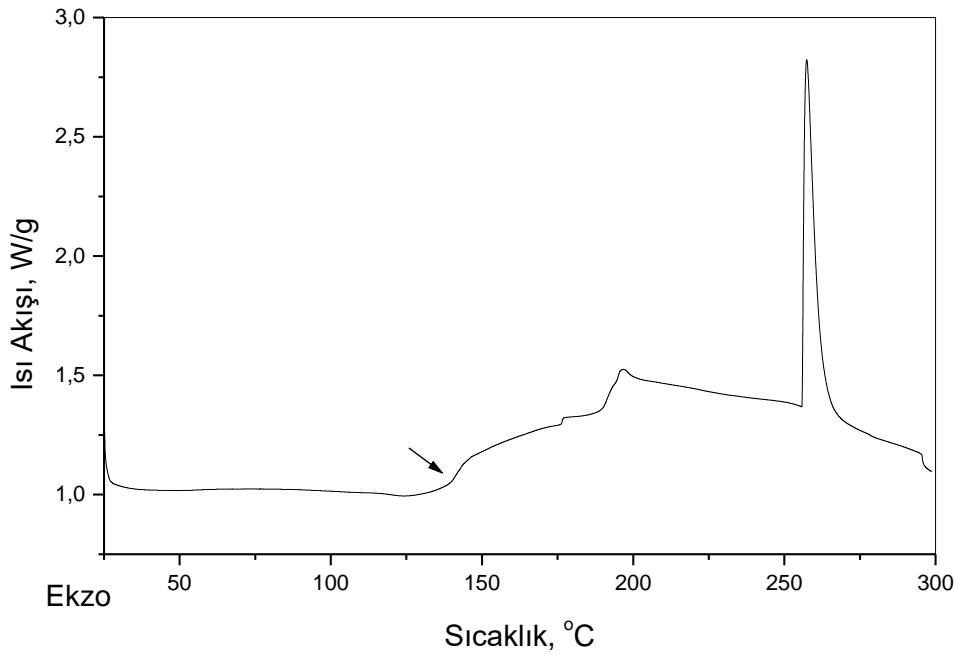
Çizelge 4.3. Malzemelerin termogravimetrik analiz sonuçları.

Malzeme	NK (% w)	% Kütle kaybı, $T$ (°C) sıcaklığında						Kalıntı (%) 600°C'de
		100	200	300	400	500	600	
NK	100	0.18	0.61	9.80	29.52	31.19	33.82	66.18
Poli(E-ard-MA)/PEG-I	0	4.96	15.87	27.41	44.47	90.25	91.04	8.96
Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK1	1	5.57	15.78	27.66	46.58	92.45	92.95	7.05
Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK4	4	5.13	16.05	27.89	47.23	92.05	92.78	7.22
Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK8	8	4.65	14.53	25.91	45.47	85.43	87.14	12.86
Poli(E-ard-MA)/PEG-II	0	5.58	15.87	28.04	48.49	95.07	95.53	4.73
Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK1	1	5.53	15.51	27.03	46.51	92.76	93.44	6.56
Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK4	4	4.81	14.66	25.99	45.33	91.20	91.95	8.05
Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK8	8	2.66	13.26	26.04	48.50	81.22	84.35	15.65
Poli(E-ard-MA)/PEG-III	0	5.03	15.53	27.25	46.98	93.26	93.87	6.13
Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK1	1	4.06	14.44	26.69	47.84	86.99	87.83	12.17
Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK4	4	6.04	16.24	28.27	49.62	85.71	88.54	11.46
Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK8	8	4.31	14.28	25.27	41.19	88.22	90.63	9.37

#### 4.2.2. DSC Analizi Sonuçları

DSC analizi, polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerde sıcaklık artışı sürecinde oluşabilecek camsı geçiş, erime ve kristallenme gibi birçok olayın incelenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. DSC tekniği polimerlerde bulunan MMT gibi nano boyutlu katkıların özellikle  $T_g$  ve  $T_m$  üzerindeki etkisi hakkında bilgi verebilmektedir [11].

Poli(E-ard-MA) kopolimerinin DSC analizi sonucu elde edilen normalize edilmiş termogram Şekil 4.14. de görülmektedir. Herhangi bir işleme tabi tutulmamış saf kopolimer için  $T_g$  değeri  $140.8^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenmiştir. Literatürde kopolimer için DSC analizinden bulunan  $135^{\circ}\text{C}$  değeri ile uyumlu olduğu söylenebilir [88].  $T_m$  değeri  $257.4^{\circ}\text{C}$ 'de pik maksimumu ile endotermik ısı akışı şeklinde görülürken, erime entalpisi ( $\Delta H_m$ )  $110.5 \text{ J/g}$  olarak bulunmuştur.



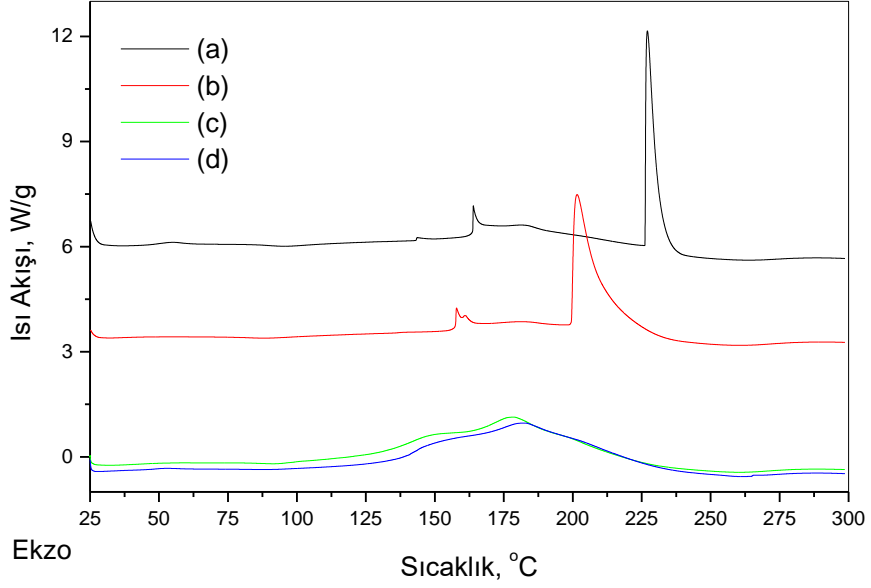
Şekil 4.14. DSC eğrisi: Poli(E-ard-MA).

Farklı mol kütlelerindeki PEG ve poli(E-ard-MA) ile hazırlanan polimer karışımı ve farklı oranlarda NK içeren nanokompozit yapılarının DSC analizleri sonucunda elde edilen eğrileri Şekil 4.15.-4.17. de görülmektedir. Polimer karışımları ve

nanokompozitlerinin DSC analizlerinde camsı geçiş sıcakları gözlenmemiştir. Özellikle killere hazırlanmış aralanmış tabakalı nanokompozitlerde  $T_g$  çok zayıf ve/veya tespit etmek için çok geniş olabilmektedir [89]. Daha hassas sonuç alınabildiği için DSC' de gözlenemeyen  $T_g$  değerleri dinamik mekanik analiz ile görülebilmektedir, bu nedenle DMA sonuçlarında tartışılacaktır.

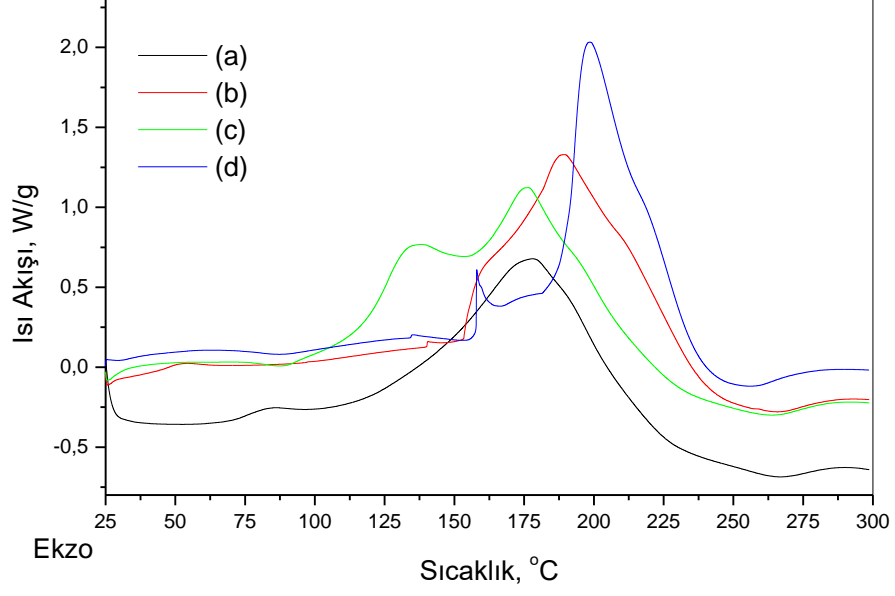
Şekil 4.15. de görülen PEG-I ile hazırlanmış polimer karışımı ve kütlece %1, %4 ve %8 NK içerikli nanokompozit örneklerine ait DSC eğrilerinde erime sıcaklıkları görülmektedir ve entalpi değerleri hesaplanmıştır.  $T_m$  değerleri polimer karışımı ve artan orandaki NK ile hazırlanmış nanokompozitler için 227.1°C, 201.6°C, 178.8°C ve 182.6°C de gözlenmiştir. Saf kopolimerle karşılaştırıldığında polimer karışımı için daha düşük  $T_m$  değeri görülmektedir. Karışım hazırlanırken çözücüde çözünmesi, çözücünün yapıdan tamamıyla uzaklaştırılamaması ve kopolimerin kısmi hidrolizi nedeniyle daha düşük değerde gözlendiği söylenebilir. Nanokompozitlerde ise NK ilavesiyle polimer karışımına göre daha düşük değerler görülmüştür. Entalpi değerleri, polimer karışımı ve artan orandaki NK ile hazırlanmış nanokompozitler için sırasıyla 311.5 J/g, 365.0 J/g, 549.4 J/g ve 558.6 J/g olarak bulunmuştur. Polimer karışımı ile karşılaştırıldığında NK eklenmesiyle artan %NK miktarı ile birlikte entalpi değerlerinin yükseldiği görülmektedir. Bu sonucun nano dolgu maddesi olarak polimer karışımlarına dahil edilen organik olarak modifiye edilmiş MMT'nin malzeme kristalinitesini geliştirdiği şeklinde yorumlanabilir [90].

PEG-II ile hazırlanmış polimer karışımı ve kütlece %1, %4 ve %8 oranında NK içeren nanokompozit örnekleri için DSC analiz sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.15.),  $T_m$  ve entalpi değerleri örnekler için sırasıyla 178.6°C ve 493.5 J/g, 189.8°C ve 505.4 J/g; 176.6 ve 525.6 J/g, 198.8°C ve 393.0 J/g olarak tespit edilmiştir. Genel bir eğilim gözlenirse de erime sıcaklıkları kil eklenmesiyle %4 NK içeren örnek hariç artarken, entalpi değerleri ise %8 NK içeren örnek dışında artmıştır. Tüm örneklerde oldukça geniş bir aralıktaki pik ile erime olayı gözlenmiştir. Yüksek mol kütleli PEG ile hazırlanan nanokompozitlerde olduğu gibi genel olarak eklenen nano dolgu maddesinin kristaliniteyi olumlu etkilediği düşünülmektedir. Ancak yüksek miktarda katkı maddesinin topaklaşarak zincir düzenlenmesini ve kristaliniteyi etkilediğini de göstermektedir [91].

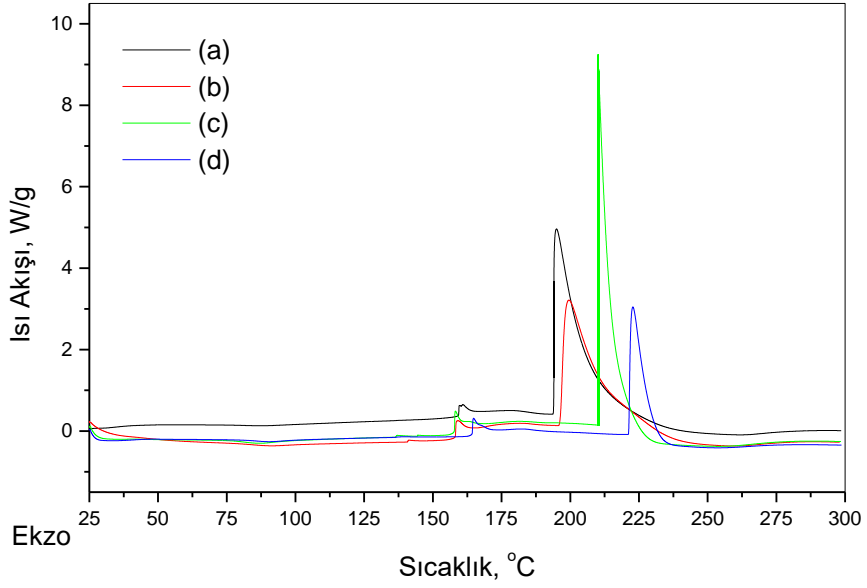


Şekil 4.15. DSC eğrileri: (a) Poli(E-ard-MA)/PEG-I, (b) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK1, (c) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK4 ve (d) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK8.

3400 mol kütleli PEG ile hazırlanan polimer karışımları ve %1, %4 ve %8 NK katkıli nanokompozitleri için DSC eğrileri Şekil 4. 17. de görülmektedir. Erime pik maksimumları polimer karışımı için 195.0°C de gözlenirken %1, %4 ve %8 NK içeren nanokompozitler için sırasıyla 199.5°C, 210.1°C ve 222.8°C sıcaklıklarında gözlenmiştir. Entalpi değerleri ise polimer karışımı için 514.5 J/g iken, %1, %4 ve %8 NK içeren nanokompozitler için sırasıyla 444.2 J/g, 386.8 J/g ve 200.4 J/g olarak bulunmuştur. Burada kopolimere göre nanokompozitlerin entalpi değerlerinin daha düşük olması, polimer karışımına eklenen nanokilin karışımın kristalinitesini olumsuz etkilediği şeklinde yorumlanabilir. Diğer yüksek mol kütleli PEG'lerle hazırlanan örneklere göre gözlenen bu farklılığın 3400 mol kütleli PEG ile hazırlanan karışımda daha fazla bulunan -OH grupları nedeniyle kopolimer ile etkileşimin daha fazla olacağı ve dolayısıyla entalpi değerinin de daha yüksek olacağı ve MMT kili varlığına bu etkileşimlerin ve kristalinitenin olumsuz etkilendiği şeklinde yorumlanabilir [92].



Şekil 4.16. DSC eğrileri: (a) Poli(*E-ard-MA*)/PEG-II, (b) Poli(*E-ard-MA*)/PEG-II-NK1, (c) Poli(*E-ard-MA*)/PEG-II-NK4 ve (d) Poli(*E-ard-MA*)/PEG-II-NK8.



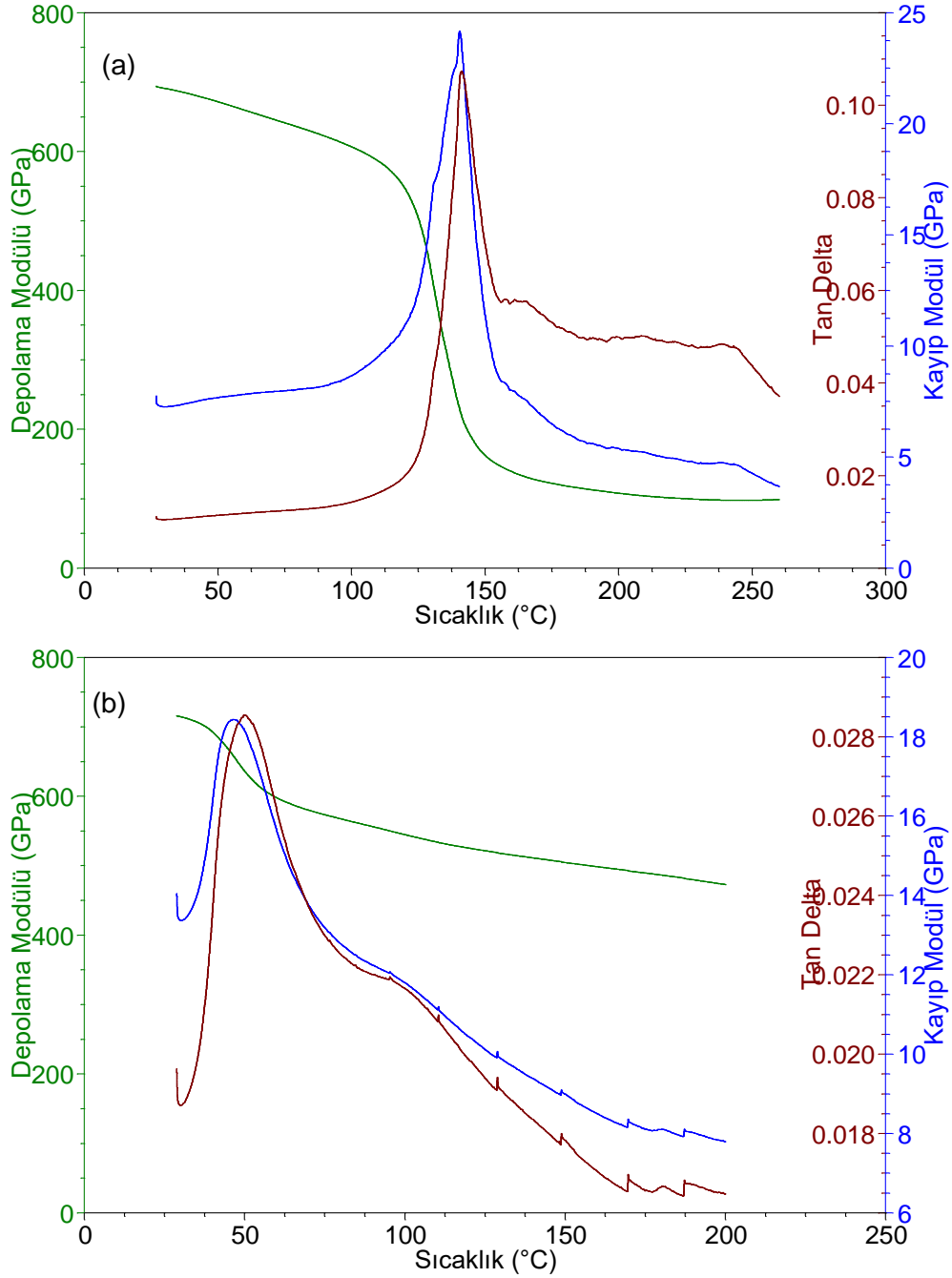
Şekil 4.17. DSC eğrileri: (a) Poli(*E-ard-MA*)/PEG-III, (b) Poli(*E-ard-MA*)/PEG-III-NK1, (c) Poli(*E-ard-MA*)/PEG-III-NK4 ve (d) Poli(*E-ard-MA*)/PEG-III-NK8.

### 4.3. Polimer Karışımı/Tabakalı Silikat Nanokompozitlerin Dinamik Mekanik Özellikleri

DMA tekniği, polimerlerin ve polimer esaslı malzemelerin viskoelastik özelliklerinin yorumlanmasında kullanılan önemli ve hassasiyeti yüksek yöntemlerden biridir. Bu nedenle polimer/tabakalı silikat malzemelerin de termal geçişlerinin ve dinamik mekanik özelliklerinin aydınlatılmasında da kullanılmaktadır [93, 94]. DMA tekniğinde malzemeye sinüzoidal bir kuvvet uygulanarak malzemenin bu kuvvete tepkisi analiz edilir. Özellikle sıcaklık değişimiyle birlikte polimerik malzemelerde depolama modülü, kayıp modül ve tan delta (sönümlenme) gibi parametreleri gözlenebilmektedir. Bu parametreler, polimer zincirlerinin gevşemesini veya polimerin serbest hacmindeki değişiklikleri açıklamada önemlidir ve DSC analizlerinde görülemeyen camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) yüksek hassasiyeti nedeniyle DMA ile belirlenebilir. DMA, polimerik malzemenin mekanik ve viskoelastik özelliklerindeki değişiklikleri doğrudan ölçtüğü için  $T_g$  ye DSC'den daha yüksek hassasiyet sağlayabilir [95, 24]. Dinamik mekanik özellikleri tanımlama kullanılan parametrelerden depolama modülü malzeme deformasyonunun elastik kısmını gösterirken, kayıp modül viskoz kısmını temsil etmektedir. Tan delta ise sönümlemeyi ölçer ve kayıp modülün depolama modülüne oranı olarak tanımlanır [95].

Polimer karışımları ve nanokompozitlerin dinamik mekanik özelliklerini inceleyebilmek için öncelikle poli(E-ard-MA) ve NK örnekleri için yapılan dinamik mekanik analizleri sonucunda DMA eğrileri, depolama modülü, kayıp modül ve tan delta parametrelerinin sabit frekansta sıcaklıkla değişimi takip edilerek elde edilmiş ve Şekil 4.18. (a) ve (b) de verilmiştir. Poli(E-ard-MA) kopolimerinin depolama modülü eğrisi incelendiğinde, tipik depolama modülü-sıcaklık eğrilerinde olduğu gibi sıcaklığın artması ile birlikte yaklaşık 120°C'ye kadar hafif bir azalma gözlenirken bu sıcaklık değerinden 145°C'ye kadar şiddetli bir şekilde düşme gözlenmiş ve sonrasında sabit bir şekilde devam etmiştir. Düşme hızı camsı hal bölgesi için daha küçük iken, beklendiği gibi artan moleküler hareketler nedeniyle camsı geçiş bölgesinde şiddetlenmiştir. Depolama modülü eğrisinin orta noktası 131.4°C olarak bulunmuştur. Bu sıcaklık değeri kopolimer için camsı geçiş sıcaklığı olarak tanımlanabilir. Bu çalışmada DSC analizinde gözlenen 140.8°C ve literatürde poli(E-ard-MA) için DSC analizinden bulunan 135°C değeri ile uyumludur [88]. Kayıp modül ve tan delta eğrileri incelendiğinde kopolimer zincirlerinin artan hareketi nedeniyle  $T_g$ 'ye kadar gözlenen artış, maksimum değere ulaştıktan sonra tekrar

düşüşle devam etmiştir. Gözlenen bu maksimumlar da  $T_g$  olarak tanımlanmaktadır ve kayıp modül ve tan delta eğrilerinde sırasıyla 140.4°C ve 141.1°C sıcaklıklarda gözlenmiştir. NK için DMA eğrileri incelendiğinde kayıp modül ve tan delta eğrilerinde gözlenen 46.5°C ve 49.6°C pik maksimumlarının dimetil dialkil amin ile modifiye edilmiş NK yapısında bulunan bu gruplar nedeniyle oluştuğu varsayılmaktadır.



Şekil 4.18. DMA eğrileri: (a) Poli(E-ard-MA) ve (b) NK.

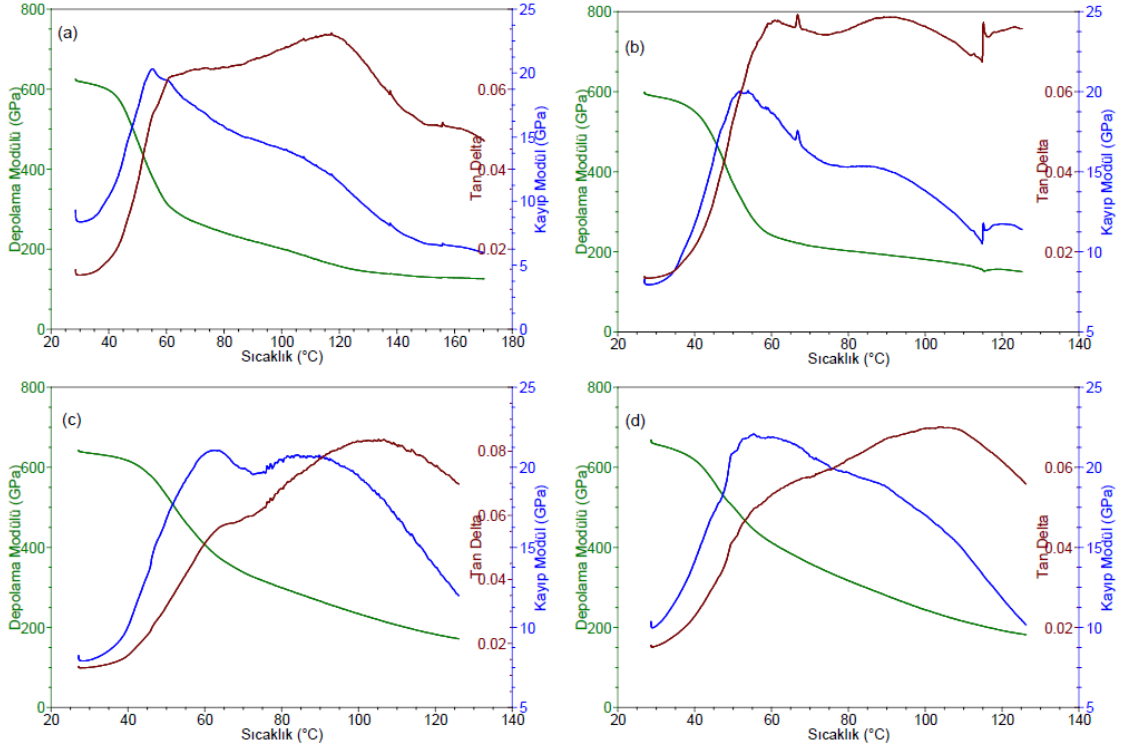
PEG-I, PEG-II ve PEG-III içeren polimer karışımları ve bu karışımların farklı oranlarda NK içeren nanokompozitlerinin dinamik mekanik davranışları da depolama modülü, kayıp modül ve tan delta parametrelerinin artan sıcaklıkla değişimleri incelenerek araştırılmıştır. Nanokompozit yapılar ele alındığında aralanmış tabakalı ve eksfoliye yapıları mekanik özelliklerine dayanarak ayırt etmek zordur, çünkü bunlar her zaman tabakalar arası mesafenin artmasıyla gelişmez. Ayrıca, eksfoliye nanokompozitler belirli koşullar altında ara aralanmış tabakalı morfolojiye geri dönebilir [15]. Ancak genel olarak eklenen inorganik katkı maddelerinin termal ve mekanik özellikleri iyileştirmesi de beklenir.

Poli(E-*ard*-MA)/PEG-I ve %1, %4 ve %8 NK içeren nanokompozitlerinin DMA eğrileri Şekil 4.19. da görülmektedir. Polimer karışımı ve nanokompozitlerin depolama modülü-sıcaklık eğrileri incelendiğinde tüm örneklerde artan sıcaklıkla birlikte çok hafif bir düşmenin ardından, artan sıcaklık ile birlikte yapıdaki zincir hareketlerinin artması sonucu şiddetli bir düşme ve sonrasında yine hafif bir azalma görülmektedir. Depolama modülü eğrileri için düşmenin başladığı onset sıcaklıkları poli(E-*ard*-MA)/PEG-I, poli(E-*ard*-MA)/PEG-I-NK1, poli(E-*ard*-MA)/PEG-I-NK4 ve poli(E-*ard*-MA)/PEG-I-NK8 için sırasıyla 43.3°C, 42.0°C, 44.0°C ve 40.7°C olarak gözlenmiştir.

Kayıp modül-sıcaklık eğrileri incelendiğinde sıcaklık artışı ile bir maksimum değere ulaşılmış ve sonrasında polimerik segmentlerin serbest hareketinden kaynaklanan enerji kaybından dolayı bir azalma gözlenmiştir.

Tan delta, kayıp modülün depolama modülüne oranı olduğu için çoğunlukla camsı geçiş sıcaklığını maksimum pik yüksekliklerinden tanımlama kullanılmaktadır. Poli(E-*ard*-MA)/PEG-I, poli(E-*ard*-MA)/PEG-I-NK1, poli(E-*ard*-MA)/PEG-I-NK4, poli(E-*ard*-MA)/PEG-I-NK8 için bu maksimumlar sırasıyla 60.7°C ve 117.3°C, 59.1°C ve 92.1°C, 62.3°C ve 106.5°C, 55.3°C ve 106.8°C değerlerinde geniş pikler şeklinde gözlenmiştir.





Şekil 4.19 DMA eğrileri: (a) Poli(E-ard-MA)/PEG-I, (b) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK1, (c) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK4 ve (d) Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK8.

Kopolimerin saf haldeki DMA eğrisinden görülen değerler ile karşılaştırıldığında polimer karışımları ve nanokompozitlerindeki düşük termal geçiş sıcaklık değerlerinin ve geniş piklerin poli(E-ard-MA)'nın sulu ortamda kısmen hidroliz olarak maleik anhidrit gruplarının kısmen maleik asit gruplarına dönüşmesinden ve böylelikle çoklu ikincil etkileşimlerden kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir [96]. Ayrıca karışımlarda bulunan PEG'lerin de  $T_g$  değerlerini düşürmesi beklenen bir sonuçtur. Buna ek olarak literatür çalışmalarında, hazırlama sırasında kullanılan çözücünün tam olarak uzaklaştırılamaması nedeniyle çözelti ortamında karıştırma yöntemiyle hazırlanan nanokompozitlerin  $T_g$  değerlerinin eriyikten karıştırma yöntemine kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir [97]. Nanokompozitlerin  $T_g$  değerleri genel olarak polimer karışımlarına yakın değerler olmakla birlikte poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK8 için daha düşük sıcaklıkta gözlenmiştir. Yüksek NK içerikli örnek olması nedeniyle topaklaşma bu duruma neden olabilmektedir. NK miktarının artmasıyla birlikte bazı silikat katmanları agregatlaşmaya başlayabilir, böylece bu büyük silikat agregatlarının oluşumu nedeniyle polimerler ile kil katmanları

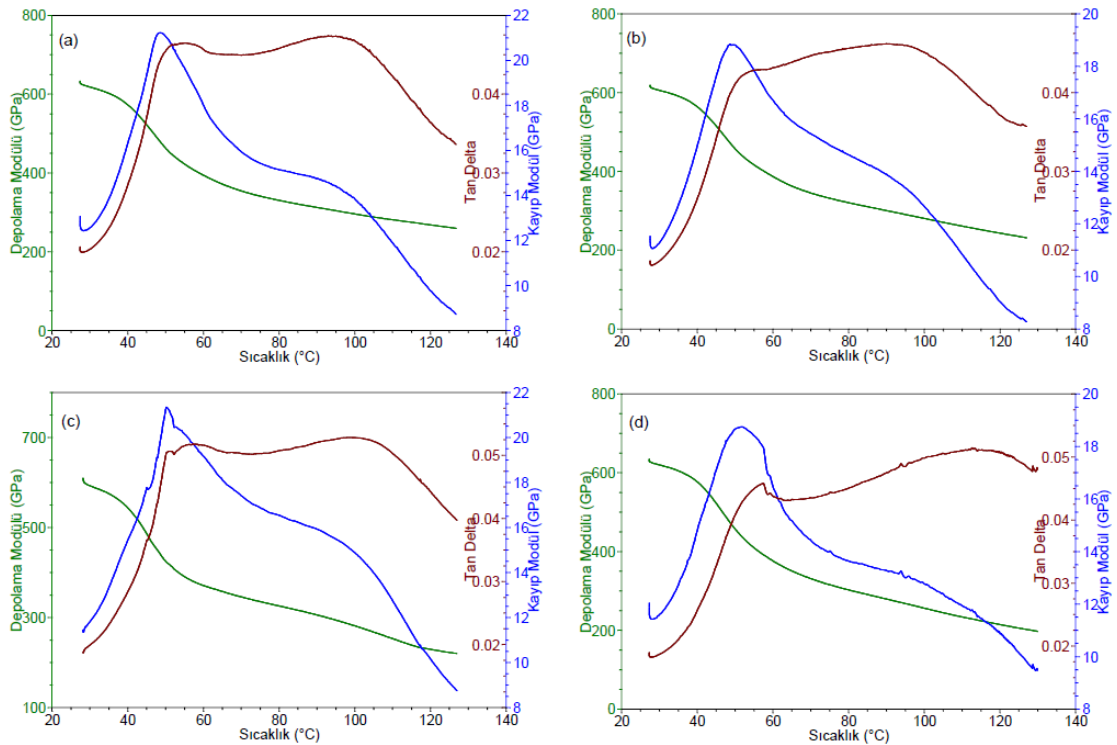
arasındaki arayüz önemli ölçüde azalır. Ayrıca organik olarak modifiye edilmiş kildeki organik modifiye edici gruplar da plastikleştirici etki yaparak düşük  $T_g$  gözlenmesine neden olabilir [11].

8000 mol kütlesine sahip PEG içeren poli(E-*ard*-MA)/PEG-II ve %1, %4, %8 oranlarında NK katkısı ile hazırlanmış poli(E-*ard*-MA)/PEG-II-NK1, poli(E-*ard*-MA)/PEG-II-NK4, poli(E-*ard*-MA)/PEG-II-NK8 örnekleri için DMA eğrileri Şekil 4.20. de görülmektedir. Genel olarak 10000 mol kütlesine sahip PEG ile hazırlanmış polimer karışımı ve nanokompozitlerinin dinamik mekanik davranışına benzer bir davranış sergilediği gözlenmiştir. Poli(E-*ard*-MA)/PEG-II karışımının depolama modülü eğrisinden 39.8°C onset sıcaklığı ile camsı yapının yumuşamaya başladığı gözlenirken, poli(E-*ard*-MA)/PEG-II-NK1, poli(E-*ard*-MA)/PEG-II-NK4 ve poli(E-*ard*-MA)/PEG-II-NK8 nanokompozitlerinde ise bu sıcaklık değerleri 40.1°C, 40.3°C ve 40.1°C olarak yaklaşık aynı sıcaklıklarda izlenmiştir.

Kayıp modül ve tan delta cevapları ise artan sıcaklıkla birlikte yine polimer zincirlerindeki moleküler hareketlerin artması nedeniyle bir maksimuma ulaşmış ve sonrasında yavaş bir şekilde düşüş göstermiştir. Tan delta pik maksimumları oldukça geniş bir biçimde kopolimer karışımı ve %1; %4; %8 NK içeren nanokompozitleri için sırasıyla 51.6°C, 98.8°C ve 50.1°C, 96.6°C; 50.3°C, 57.9°C, 103.1°C; 57.2°C, 112.7°C değerlerinde gözlenmiştir. İlk maksimumların  $T_g$  olarak tanımlanmasıyla artan kil miktarı ile genel olarak nanokompozitlerde  $T_g$  değerlerinin daha yüksek sıcaklıklarda olduğu görülmüştür. Kil miktarının artması ile birlikte polimer zincirlerinin tabakalar arasında interkalasyonu nedeniyle zincir hareketlerinin ve dönmelerinin kısıtlamasından kaynaklandığı söylenebilir [76]. XRD analiz sonuçlarından elde edilen sonuçlarda, bu mol kütlesindeki grupta elde edilen yüksek tabakalar arası mesafe ve yüksek interkalasyon oranı da bu sonucu desteklemektedir.

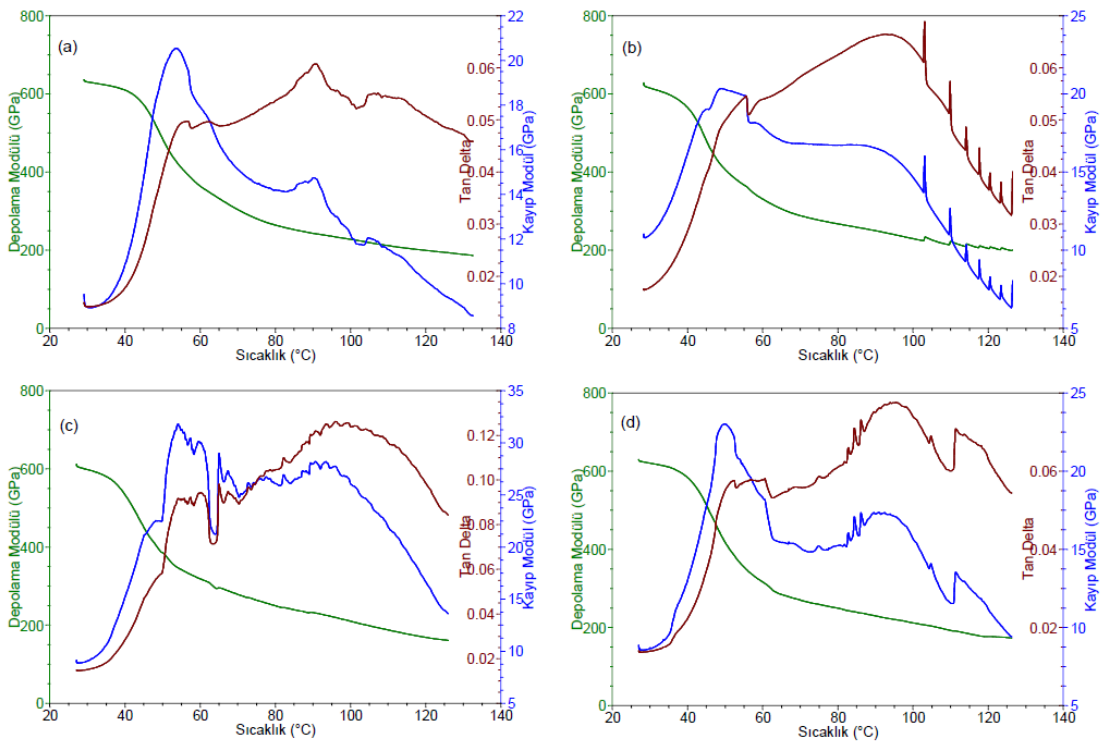
3400 mol kütlesine sahip PEG polimeri kullanılarak hazırlanan poli(E-*ard*-MA)/PEG-III karışımı ve %1, %4 ve %8 oranında NK içerikli polimer karışımı/tabakalı silikat karışımı nanokompozitlerinin DMA eğrilerinin artan sıcaklıkla gösterdiği davranış Şekil 4.21. de yer almaktadır. Elde edilen tüm DMA parametrelerine ait eğrilerin tipik dinamik mekanik davranış gösterdiği, yani depolama modülü eğrisinin artan sıcaklıkla birlikte polimer

zincirlerinde artan moleküler hareketlenme nedeniyle düşme eğiliminde olduğu, yine kayıp modül ve tan delta cevaplarının da sıcaklığın artmasıyla birlikte  $T_g$  olarak kabul edilen bir maksimuma ulaşarak sonrasında bir düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Depolama modülünün düşmeye başladığı onset sıcaklığı poli(E-ard-MA)/PEG-III, poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK1, poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK4 ve poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK8 örnekleri için sırasıyla 43.8°C, 40.4°C, 38.1°C ve 40.7°C değerlerinde gözlenmiştir. Polimer karışımının NK olmadığı durumda küçük de olsa daha yüksek gözlenmesinin nedeninin küçük mol kütleli PEG'in daha fazla -OH grubuna sahip olması nedeniyle kopolimerin de kısmi hidrolizi ile sahip olduğu -OH gruplarının -O- üzerinden hidrojen bağı yaparak kil yokluğunda daha kuvvetli etkileşim sağlaması olarak düşünülebilir. Ayrıca daha yüksek -OH gruplarına sahip PEG birimleri ile kil tabakaları, hidroksillenmiş kenar-kenar etkileşimleri nedeniyle topaklaşmaya da gidebilmektedir ve NK varlığındaki bu düşmeye neden olabilmektedir [98]. Ek olarak, nanokompozitler çözelti ortamında karıştırma yöntemiyle hazırlandığı için yapı içinde kalmış olabilecek çözücünün de plastikleştirici etkisi yapabileceği literatürde görülmüştür [97].



Şekil 4.20. DMA eğrileri: (a) Poli(E-ard-MA)/PEG-II, (b) Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK1, (c) Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK4 ve (d) Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK8.

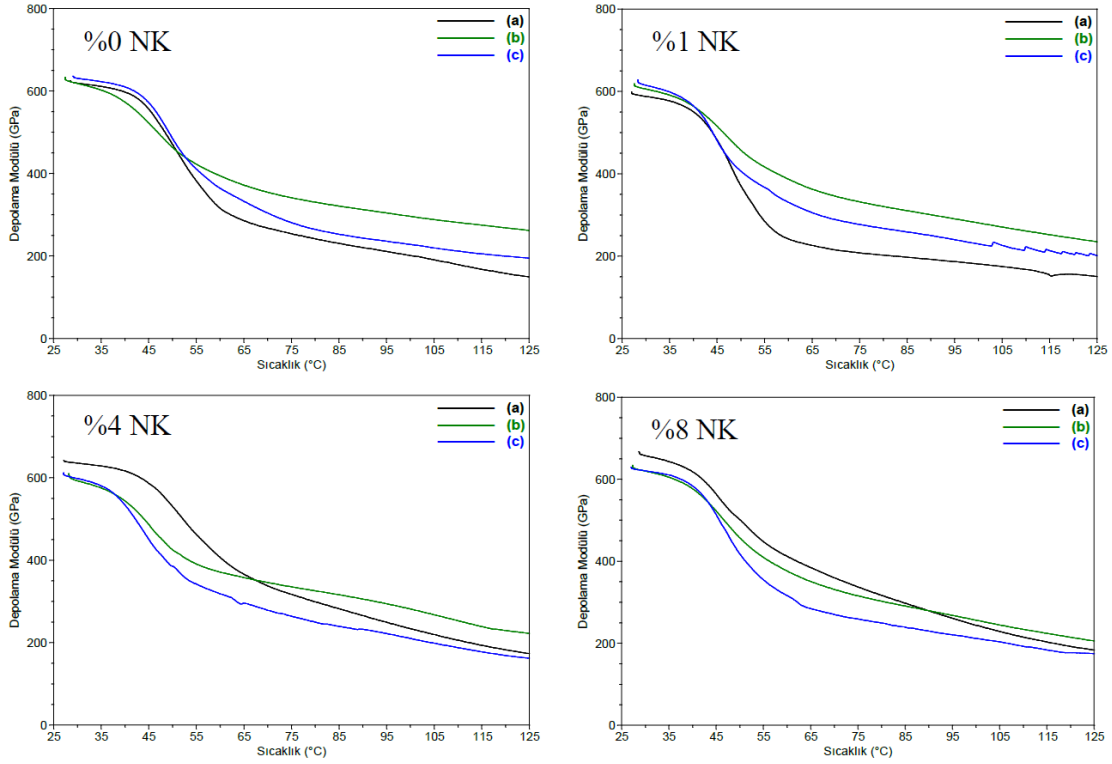
Kayıp modül-sıcaklık eğrileri incelendiğinde diğer örneklerde olduğu gibi belli bir sıcaklığa kadar yükselme ve  $T_g$  değerinde maksimumlar (54.1°C-48.5°C) gözlenirken polimerik segmentlerin serbest hareketleri sonucunda enerji kaybına bağlı olarak bir düşme gözlenmiştir. Tan delta değerleri de benzer pik maksimumlarını poli(E-ard-MA)/PEG-III, poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK1, poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK4 ve poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK8 örnekleri için sırasıyla 55.5°C, 55.6°C, 54.1°C-60.2°C ve 51.4°C-60.6°C aralıklarında geniş pikler şeklinde göstermiştir.



Şekil 4.21. DMA eğrileri: (a) Poli(E-ard-MA)/PEG-III, (b) Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK1, (c) Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK4 ve (d) Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK8.

Tüm örneklerin ayrıntılı dinamik mekanik davranışları ve termal geçişleri analiz edildikten sonra farklı mol kütlelerindeki PEG'ler ile hazırlanmış polimer karışımları ve farklı oranlarda NK varlığında hazırlanmış nanokompozitlerin dinamik mekanik davranışları üzerine mol kütlesi etkisinin gözlemlenebilmesi için 10000, 8000 ve 3400 mol kütlesine sahip PEG ile hazırlanmış polimer karışımları %0, %1, %4 ve %8 NK

içeren örnekler için depolama modülü-sıcaklık eğrileri dört grupta bir araya getirilerek yeniden çizilmiş ve Şekil 4.22. de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Farklı mol kütlelerinde PEG içeren polimer karışımı ve nanokompozitlerinin depolama modülü-sıcaklık eğrileri: (a) PEG-I, (b) PEG-II ve (c) PEG-III.

Polimer karışımları (%0 NK) ve %1 NK içeren örneklerde düşük sıcaklıklarda çok büyük bir farklılık gözlenmezken, ~55°C üzerinde genel olarak 8000 mol kütleli PEG ile hazırlanmış örneğin yüksek depolama modülü değerine ve 10000 mol kütleli PEG ile hazırlanmış örneğin düşük depolama modülü değerine sahip olduğu gözlenirken, %4 ve %8 NK içerikli örneklerin depolama modülü değerlerinde ~65°C ye kadar PEG-I>PEG-II>PEG-III şeklinde bir sıralama gözlenmektedir. PEG oranlarının polimer karışımlarında düşük olması da (Poli(E-ard-MA)/PEG: 80/20) dikkate alındığında, bu sonuçlar daha düşük mol kütleli PEG yapısında daha çok -OH grubu içereceği için kopolimerin maleik anhidrit ve/veya kısmi hidroliz ile oluşabilecek maleik asit gruplarındaki fonksiyonel gruplarla NK'in bulunmadığı ve çok az bulunduğu (%1) örneklerde h-bağı yaparak daha kolay etkileşime girebildiği, ortamda nispeten daha yüksek NK (%4 ve %8)

bulduğunda ise bu ikincil etkileşimlerin kısmen de olsa engellendiği şekilde yorumlanabilir.

## 5. YORUM

Bu tez çalışmasında, farklı fonksiyonel grupları içeren poli(E-*ard*-MA) kopolimeri, PEG polimerleri ve organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kili ile polimer karışımı/tabakalı silikat (kil) nanokompozit yapıları çeşitli kombinasyonlarda hazırlanarak elde edilen nano yapılar karakterize edilmiştir.

Polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozitlerinin hazırlanmasında poli(E-*ard*-MA) ve 10000, 8000 ve 3400 molekül kütlesine sahip PEG'ler ile kütlece 80:20 oranında tanımlanmış polimer karışımları, kütlece %1, %4 ve %8 oranlarında nanokil kullanılarak üç grup nanomalzeme, çözelti karıştırma ve sonrasında çözelti dökümü/çözücü uzaklaştırması yöntemleriyle hazırlanmıştır.

Elde edilen polimer karışımları ve nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonları ATR-FTIR spektroskopisi ve XRD teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Polimerler, polimer karışımları ve nanokompozitlerin kimyasal yapıları ve polimer karışımlarının organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit ile etkileşimi/uyumu ise yapılarında yer alan grupların karakteristik bantlarının kapsamlı spektral analiziyle karşılaştırmalı olarak yorumlanmıştır.

Nanokompozit yapıların oluşumlarının aydınlatılması ve elde edilen nanokompozitlerin yapısal sınıflandırmasının yapılabilmesi için gerçekleştirilen XRD analizleri sonucunda, nanokompozitlerde düşük kil oranında (%1) dağılmış yapının baskın olduğu, daha yüksek kil oranlarında (%4 ve %8) ise genel olarak aralanmış tabakalı yapının olduğu görülmüştür.

Kütlece %1, %4 ve %8 oranlarında polimer karışımlarına dahil edilen organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kilinin, polimer/tabakalı silikat nanokompozitlerin termal ve dinamik mekanik özellikleri üzerindeki etkileri TGA, DSC ve DMA teknikleriyle incelenmiştir.

Termogravimetrik analizlerin toplu sonuçları değerlendirildiğinde genel olarak nanokompozitlerde termal kararlılığın polimer karışımların termal kararlılığına oldukça yakın veya daha yüksek olduğu söylenebilir. Ancak, özellikle 8000 mol kütlesine sahip

PEG ile hazırlanmış nanokompozitlerde kil oranlarının artışı ile artan yüksek termal kararlılık gözlenmiştir. Ayrıca polimer karışımları ve nanokompozitlerde bozunma birden fazla adımda gözlenmiş ve son bozunma adımının ana bozunma adımı olduğu değerlendirilmiştir. DSC analizlerinden polimer karışımları ve nanokompozitler için erime sıcaklıkları ve entalpi değerleri de yorumlanmıştır.

Polimer karışımları ve polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozitlerin dinamik mekanik özellikleri ve termal geçişleri dinamik mekanik analiz yöntemiyle depolama modülü, kayıp modül ve tan delta parametreleriyle incelenmiştir. Ayrıca polimer karışımına dahil edilen nanokilin  $T_g$  üzerindeki etkisi herbir grup örnek için tartışılmıştır.

Yapılan analizlerin sonuçları doğrultusunda 8000 mol kütesine sahip PEG içeren polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozitlerinde polimer karışımları ile organik olarak modifiye edilmiş montmorillonit kili arasındaki uyumun daha etkili olduğu değerlendirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, polimer karışımı/tabakalı silikat nanokompozit yapıların hazırlanması ve yapısal, termal ve dinamik mekanik özelliklerinin aydınlatılmasıyla, fonksiyonel gruplara sahip yeni nanomalzemeler elde edilmiştir.



## 6. KAYNAKLAR

- [1] M. Alexandre and P. Dubois, Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Materials Science and Engineering*, 28 (2000) 1-63.
- [2] J. Parameswaranpillai, S. Thomas, Y. Grohens, in *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*, S. Thomas, Y. Grohens, P. Jyotishkumar (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2015, pp. 1.
- [3] O. Vogl, *Polymers With Functional Groups*, *Pure and Applied Chemistry*, 51 (1979) 2409—2419.
- [4] J. McEwen and A. F. Johnson, in *Alternating Copolymers*, J. M. G. Cowie (Eds.), Plenum Press, New York and London, Chapter 6, 1985, pp. 261
- [5] R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, *Polymer Composite Materials: A Comprehensive Review*, *Composite Structures*, 262 (2021) 113640.
- [6] D. K. Rajak, D. D. Pagar, P. L. Menezes, E. Linul, *Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications*, *Polymers*, 11 (2019) 1667.
- [7] J. P. Greene, *Automotive Plastics and Composites Materials and Processing*, Elsevier, 2021, Chapter 12, pp. 191-222.
- [8] S. Ramakrishna, J. Mayer, E. Wintermantel, K. W. Leong, *Biomedical Applications of Polymer-Composite Materials: A Review*, *Composites Science and Technology*, 61 (2001) 1189-1224.
- [9] M. M. Shameem, S. M. Sasikanth, R. Annamalai, R. G. Raman, *A Brief Review on Polymer Nanocomposites and Its Applications*, *Materials Today: Proceedings*, 45 (2021) 2536-2539.
- [10] A. Olad, in *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, B. Reddy (Eds.), InTechOpen, 2011, Chapter 7, pp.113-138.
- [11] C. E. Corcione and M. Frigione, *Characterization of Nanocomposites by Thermal Analysis*, *Materials*, 5, (2012) 2960-2980.
- [12] J. F. Lambert, F. Bergaya, in *Handbook of Clay Science Developments of Clay Science*, F. Bergaya, J. F. Lambert (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2013, Chapter 13.1, pp.679-706.

- [13] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Gorga, Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Journal of Composite Materials*, 40 (2006) 1511-1576.
- [14] P. C. LeBaron, Z. W., T. J. Pinnavaia, Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: an Overview, *Applied Clay Science*, 15 (1999) 11–29.
- [15] B. K. G. Theng, Developments in Clay Science, Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes, B. K. G. Theng (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2012, pp. 3-511.
- [16] D. R. Paul, L. M. Robeson, Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49 (2008) 3187-3204.
- [17] S. Murugesan, T. Scheibe, Copolymer/Clay Nanocomposites for Biomedical Applications, *Advanced Functional Materials*, 30 (2020) 1908101.
- [18] W. Shen, H. He, J. Zhu, P. Yuan, R.L. Frost, Grafting of Montmorillonite with Different Functional Silanes via Two Different Reaction Systems, *Journal of Colloid and Interface Science*, 313 (2007) 268–273.
- [19] Y. X. Guo, J. H. Liu, W. P. Gates, C. H. Zhou, Organo-Modification of Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 68 (2020) 601-622.
- [20] H. Dalir, R. D. Farahani, M. Lévesque, D. Therriault, in *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*, B. Reddy (Eds.), InTechOpen, 2011, Chapter 13, pp. 289-316.
- [21] R. B. Valapa, S. Loganathan, G. Pugazhenthii, S. Tomas, T. O. Varghese, in *Clay-Polymer Nanocomposites*, K. Jlassi, M. M. Chehimi, S. Thomas (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2017, Chapter 2, pp. 29-81.
- [22] S. S. Ray, M. Okamoto, Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation and Processing, *Progress in Polymer Science*, 28(2003) 1539-1641.
- [23] B. Chen, Polymer-Clay Nanocomposites: An Overview with Emphasis on Interaction Mechanisms, *British Ceramic Transactions*, 103 (2004) 241-249.
- [24] S. Kavlak, In situ Interlamellar Production of Amide-Based Functional Copolymer/Clay Nanocomposites, *New Journal of Chemistry*, 46 (2022) 2930-2939.

- [25] S. Kavlak, Preparation and Properties of Nanoclay Reinforced High-Performance Functional Poly(Itaconic Anhydride-*co*-Acrylamide) Nanomaterials, *ChemistrySelect*, 40 (2022) e202202463.
- [26] M. Okamoto, *Polymer Nanocomposites*, Eng, 4 (2023) 457-479.
- [27] A. V. Rane, K. Kanny, V. K. Abitha, S. S. Patil, S. Tomas, in *Clay-Polymer Nanocomposites*, K. Jlassi, M. M. Chehimi, S. Thomas (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2017, Chapter 4, pp. 113-144.
- [28] K. E. Strawhecker, E. Manias, Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> Montmorillonite Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 2943-2949.
- [29] J. Zhu, C. A. Wilkie, in *Hybrid Materials, Synthesis, Characterization, and Applications*, G. Kickelbick (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Chapter 4, 2007, pp. 151-173.
- [30] A. Mtibe, T. H. Mokhothu, M. J. John, T. C. Mokhena, in *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*, C. M. Hussain (Eds.), Elsevier Inc., Chapter 8, 2018, pp. 162-164.
- [31] 47. K. Y. Lee, L. A. Goettler, Structure-Property Relationships in Polymer Blend Nanocomposites, *Polymer Engineering & Science*, 44 (2004) 1103– 1111.
- [32] S. Gul, A. Kausar, B. Muhammad, S. Jabeen, Research Progress on Properties and Applications of Polymer/Clay Nanocomposite, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55 (2016) 684-703.
- [33] V. C. Shunmugasamy, C. Xiang, N. Gupta, in *Hybrid and Hierarchical Composite Materials*, C. S. Kim, C. Randow, T. Sano (Eds.), Springer, 2015, pp. 161-200.
- [34] M. Galimberti, V. R. Cipoletti, M. Coombs, in *Developments in Clay Science*, F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), Elsevier, 2013, Chapter 4.4, pp. 539-586.
- [35] D. Cheikh, H. Majdoub, M. Darder, An Overview of Clay-Polymer Nanocomposites Containing Bioactive Compounds for Food Packaging Applications, *Applied Clay Science*, 216 (2022) 106335.
- [36] C. Koning, M. V. Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, Strategies for Compatibilization of Polymer Blends, *Progress in Polymer Sciences*, 23 (1998) 707-757.

- [37] L. M. Robeson, Applications of Polymer Blends: Emphasis on Recent Advances, *Polymer Engineering and Science*, 24 (1984) 587-597.
- [38] R. J. Sengwa, S. Choudhary, Structural Characterization of Hydrophilic Polymer Blends/Montmorillonite Clay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (2014) 40617.
- [39] R. J. Sengwa S. Choudhary, S. Sankhla, Dielectric Spectroscopy of Hydrophilic Polymers-Montmorillonite Clay Nanocomposite Aqueous Colloidal Suspension, *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 336 (2009) 79-87.
- [40] M. Nawaz, A. Bahader, S. U. Mir, Z. U. Rehman, M. A. B. Hameedullah, S. Shaoor, Preparation and Characterization of PEG/PVP Blend, with Sepiolite Clay as Compatibilizer, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 40 (2018) 288-293.
- [41] X. Thang, S. Alavi, Recent Advances in Starch, Polyvinyl Alcohol Based Polymer Blends, Nanocomposites and Their Biodegradability, *Carbohydride Polymers*, 85 (2011) 7-16.
- [42] P. A. McCarron, A. D. Woolfson, R. F. Donnelly, G. P. Andrews, A. Zawislak, J. H. Price, Influence of Plasticizer Type and Storage Conditions on Properties of Poly(methyl vinyl ether-co-maleic anhydride) Bioadhesive Films, *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (2004) 1576-1589.
- [43] L. Goetz, M. Foston, A. P. Mathew, K. Oksman, A. J. Ragauskas, Poly(methyl vinyl ether-co-maleic acid)-Polyethylene Glycol Nanocomposites Cross-Linked In Situ with Cellulose Nanowhiskers, *Biomacromolecules*, 11 (2010) 2660–2666.
- [44] E. Elizondo, A. Cordoba, S. Sala, N. Ventosa, J. Veciana, Preparation of Biodegradable Poly(methyl vinyl ether-comaleic anhydride) Nanostructured Microparticles by Precipitation with a Compressed Antisolvent, *The Journal of Supercritical Fluids*, 53 (2010) 108–114.
- [45] F. Bettahar, F. Bekkar, L. P. Alvarez, M. I. Ferahi, R. Meghabar, J. L.V. Vilela, L. R. Rubio, Tough Hydrogels Based on Maleic Anhydride, Bulk Properties Study and Microfiber Formation by Electrospinning, *Polymers* 13 (2021) 13, 972.

- [46] G. Liang, J. Xu, S. Bao, W. Xu, Polyethylene/Maleic Anhydride Grafted Polyethylene/Organic-Montmorillonite Nanocomposites. I. Preparation, Microstructure, and Mechanical Properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (2004) 3974–3980.
- [47] M. Adamu, M. R. Rahman, S. Hamdan, Bamboo Nanocomposite: Impact of Poly(Ethylene-alt-Maleic Anhydride) and Nanoclay on Physicochemical, Mechanical, and Thermal Properties, *BioResources*, 15 (2020) 331-346.
- [48] M. Leal, A. Leiva, V. Villalobos, V. Palma, D. Carrillo, N. Edwards, A. Maine, J. V. C. Rodriguez, L. Tamayo, A. N. Carrillo, M. Urzua, Blends Based on Amino Acid Functionalized Poly(ethylene-alt-maleic anhydride) Polyelectrolytes and PEO for Nanofiber Elaboration: Biocompatible and Angiogenic Polyelectrolytes, *European Polymer Journal*, 173 (2022) 111269.
- [49] M. S. Hossaini, I. Amjadi, M. Mohajeri, M. Z. Iqbal, A. Wu, M. Mozafari, in *Advanced Functional Polymers for Biomedical Applications*, M. Mozafari, N. P. S. Chauhan (Eds.), Elsevier, 2019, Chapter 1, pp.1-20.
- [50] B. L. Rivas, A. S. A. Pooley, E. Pereira, E. Montoya, R. Cid, Poly(ethylene-alt-maleic acid) as Complexing Reagent to Separate Metal Ions Using Membrane Filtration, *Journal of Applied Polymer Chemistry*, 101 (2006) 2057-2061.
- [51] 24. I. Popescu, D. M. Suflet, I. M. Pelin, G. C. Chitamu, Biomedical Applications of Maleic Anhydride Copolymers, *Academia Romania*, 56 (2011) 173-188.
- [52] M. M. Hoffmann, Polyethylene Glycol as a Green Chemical Solvent, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 57 (2022) 101537.
- [53] J. Chen, S. K. Spear, J. G. Huddleston, R. D. Rogers, Polyethylene Glycol and Solutions of Polyethylene Glycol as Green Reaction Media, *Green Chemistry*, 7 (2005) 64-82.
- [54] F. J. Li, S. D. Zhang, J. Z. Liang, J. Z. Wang, Effect of Polyethylene Glycol on the Crystallization and Impact Properties of Polylactide-Based Blends, *Polymers for Advanced Technologies*, 26 (2015) 465-475.
- [55] H. Shin, S. Thanakkasaranee, K. Sadeghi, J. Seo, Preparation and Characterization of Ductile PLA/PEG Blend Films for Eco-Friendly Flexible Packaging, Food Packaging and Shelf Life, 34 (2022) 100966.

- [56] A. K. Mohapatra, S. Mohanty, S. K. Nayak, Effect of PEG on PLA/PEG Blend and its Nanocomposites: A Study of Thermo-Mechanical and Morphological Characterization, *Polymer Composites*, 35 (2014) 283-293.
- [57] E. Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2008, 5. Baskı.
- [58] X. Jiang, L. Cui, Hongyan, K. Xu, C. Zhou, J. Li, Synthesis and Electrostatic Assembly of an Optically Active Derivative of Poly(ethylene-alt-maleic anhydride) with L-phenylalanine as a Chiral Material, *Reactive and Functional Polymers*, 69 (2009) 619-622.
- [59] S. Kavlak, A. O. Kodolbaş, H. Kaplan Can, A. Güner, Z. M. O. Rzaev, Temperature Dependence of Electrical Conductivity in Poly(maleic anhydride-*alt*-acrylic acid) and Its Transition Metal Complexes, *Advances in Polymer Technology*, 23 (2004) 222-229.
- [60] G.C. Chitanu, I. Popescu, A. Carpov, Synthesis and Characterization of Maleic Anhydride Copolymers and Their Derivatives. 2. New Data on the Copolymerization of Maleic Anhydride with Vinyl Acetate, *Revue Roumaine de Chimie*, 51 (2006) 923-929.
- [61] W. A. K. Mahmood, M. H. Azarian, W. F. W. Fathilah, E. Kwok, Nanoencapsulation of Montmorillonite Clay within Poly(ethylene glycol) Nanobeads by Electrospraying, *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (2017) 45048.
- [62] S. Kavlak, H. Kaplan Can, An emphasis on dynamic mechanical properties of novel stilbene containing copolymer/organo-MMT nanocomposites fabricated via in situ interlamellar copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 139 (2022) e51417.
- [63] A. F. Osman, H. Kalo, M. S. Hassan, T. W. Hong, F. Azmi, Pre-dispersing of Montmorillonite Nanofiller: Impact on Morphology and Performance of Melt Compound Ethyl Vinyl Acetate Nanocomposite, *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (2016) 43204.
- [64] S. Timakwe, B. Silwana, M. C. Matoetoe, The Impact of Silver Nanoclay Functionalization on Optical and Electrochemical Properties, *RSC Advances*, 13 (2023) 2123-2130.
- [65] T. Sultan, R. Rahman, S. Hamdan, F. Hossen, A. B. Mazlan, Improved interfacial interaction between wood and styrene with the help of organically modified nanoclay, *BioResources*, 13 (2018) 8100-8112.

- [66] S. A. Bagshaw, T. Kemmitt, M. Waterland, S. Brooke, Effect of Blending Conditions on Nano-Clay Bitumen Nanocomposite Properties, *Road Materials and Pavement Design*, 20 (2019) 1735–1756.
- [67] S. Zhu, J. Chen, H. Li, Y. Cao, Structure and Conformation of Poly(ethylene glycol) in Confined Space of Montmorillonite, *Applied Surface Science*, 264 (2013) 500-506.
- [68] Y. Kou, S. Wang, J. Luo, K. Sun, J. Zhang, Z. Tan, Q. Shi, Thermal Analysis and Heat Capacity Study of Polyethylene Glycol (PEG) Phase Change Materials for Thermal Energy Storage Applications, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 128 (2019) 259-274.
- [69] K. S. Liow, C. S. Sipaut, R. F. Mansa, M. C. Ung, S. Ebrahimi, Effect of PEG molecular weight on the Polyurethane-Based Quasi-Solid-State Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cell, *Polymers*, 14 (2022) 3603.
- [70] K. Pielichowski, K. Flejtuch, Differential Scanning Calorimetry Studies on Poly(ethylene glycol) with Different Molecular Weights for Thermal Energy Storage Materials, *Polymers for Advanced Technologies*, 13 (2002) 690-696.
- [71] L. Papadopoulos, Z. Terzopoulou, A. Vlachopoulos, P. A. Klonos, A. Kyritsis, D. Tzetzis, G. Z. Papageorgiou and D. Bikiaris, Synthesis and Characterization of Novel Polymer/Clay Nanocomposites Based on Poly(Butylene 2,5-Furan Dicarboxylate), *Applied Clay Science*, 190 (2020) 105588.
- [72] F. J. Li, S. D. Zhang, J. Z. Liang, J. Z. Wang, Effect of Polyethylene Glycol and Impact Properties of Polylactide-Based Blends, *Polymers for Advanced Technologies*, 26 (2015) 465-475.
- [73] C. Yu, Y. Ke, X. Hu, Y. Zhao, Q. Deng, S. Lu, Effect of Bifunctional Montmorillonite on the Thermal and Tribological Properties of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposites, *Polymers*, 11 (2019) 834.
- [74] M. Atilhan, S. Atilhan, R. Ullah, B. Anaya, T. Çağın, C. T. Yavuz, S. Aparicio, High Pressure Methane, Carbon dioxide, and Nitrogen Adsorption on Amine-Impregnated Porous Montmorillonite Nanoclays, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 61, (2016) 2749-2760.
- [75] R. Tettenhorst, H. E. Roberson, X-ray Diffraction Aspects of Montmorillonites, *American Mineralogist*, 58 (1973) 73-80.

- [76] Y. Mansoori, S. V. Atghia, M. R. Zamanloo, G. Imanzadeh, M. M. Sirousazar, Polymer-Clay Nanocomposites: Free Radical Grafting of Polyacrylamide onto Organophilic Montmorillonite, *European Polymer Journal*, 46 (2010) 1844-1853.
- [77] M. Çelik, M. Önal, Polythiophene/Na-montmorillonite Composites via Intercalative Polymerization, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27 (2014) 145-159.
- [78] X. Shi, Z. Gan, Preparation and Characterization of Poly(Propylene Carbonate)/Montmorillonite Nanocomposites by Solution Intercalation, *European Polymer Journal* 43 (2007) 4852-4858.
- [79] B. Şengül, N. Dilsiz, Barrier Properties of Polylactic Acid/Layered Silicate Nanocomposites for Food Contact Applications, *Polymer Science Series A*, 56 (2014) 896-906.
- [80] S. F. Wang, L. Shen, Y. J. Tong, L. Chen, I. Y. Phang, P. Q. Lim, T. X. Liu, Biopolymer Chitosan/Montmorillonite Nanocomposites: Preparation and Characterization, *Polymer Degradation and Stability*, 90 (2005) 123-131.
- [81] Y. Park, G. A. Ayoko, J. Kristof, E. Horvath, R. L. Frost, A Thermoanalytical Assessment of an Organoclay, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107 (2012) 1137-1142.
- [82] C. Akinyi, J. O. Iroh, Thermal Decomposition and Stability of Hybrid Graphene-Clay/Polyimide Nanocomposites, *Polymers*, 15 (2023) 299.
- [83] S. T. Lim, Y. H. Hyun, H. J. Choi, M. S. Jhon, Synthetic Biodegradable Aliphatic Polyester/Montmorillonite Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 14 (2002) 1839-1844.
- [84] K. Chrissafis, D. Bikiaris, Can Nanoparticles Really Enhance Thermal Stability of Polymers? Part I: An Overview on Thermal Decomposition of Addition Polymers, *Thermochimica Acta*, 532 (2011) 1-24.
- [85] S. S. Ray, *Clay-Containing Polymer Nanocomposites From Fundamentals to Real Applications*, Elsevier, Amsterdam, 2013, pp. 243-261.
- [86] A. F. Osman, T. F. M. Fitri, M. Rakibuddin, F. Hashim, S. A. T. T. Johari, R. Ananthakrishnan, R. Ramli, Pre-dispersed Organo-Montmorillonite (organo-MMT) Nanofiller: Morphology, Cytocompatibility and Impact on Flexibility, Toughness and



Biostability of Biomedical Ethyl Vinyl Acetate (EVA) Copolymer, *Materials Science and Engineering C*, C74 (2017) 194-206.

[87] 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 (2011) 1322-1336.

[88] T. Aouak, A. S. AlArifi, M. Ouladsmane, Miscibility and Crystallization Behavior of Poly(Ethylene-co-Vinylalcohol)/Poly(Maleic Anhydride-alt-Ethylene) Blend, *Journal of Applied Polymer Science*, 125 (2012) 2262-2270.

[89] 90. K. E. Strawhecker, E. Manias, Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na<sup>+</sup> Montmorillonite Nanocomposites, *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 2943-2949.

[90] 87. B. Sun, Q. Liu, Y. Gao, L. Han, R. Zhang, C. Zhang, X. Jia, Preparation of Carbon Nanotube-Reinforced Polyethylene Nanocomposites with Better Anti-scaling and Corrosion-Resistant Properties, *Industrial Chemistry & Materials*, 2 (2024)154.

[91] E. Tarani, D. G. Papageorgiou, C. Valles, A Wurm, Z Terzopoulou, D. N. Bikiaris, C. Schick, K. Chrissafis, G. Vourlias, Insights into crystallization and melting of high density polyethylene/graphene nanocomposites studied by fast scanning calorimetry, *Polymer Testing*, 67 (2018) 349-358.

[92] H. Tian, H. Tagaya, Preparation, Characterization and Mechanical Properties of the Polylactide/Perlite and the Polylactide/montmorillonite Composites, *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 3244-3250.

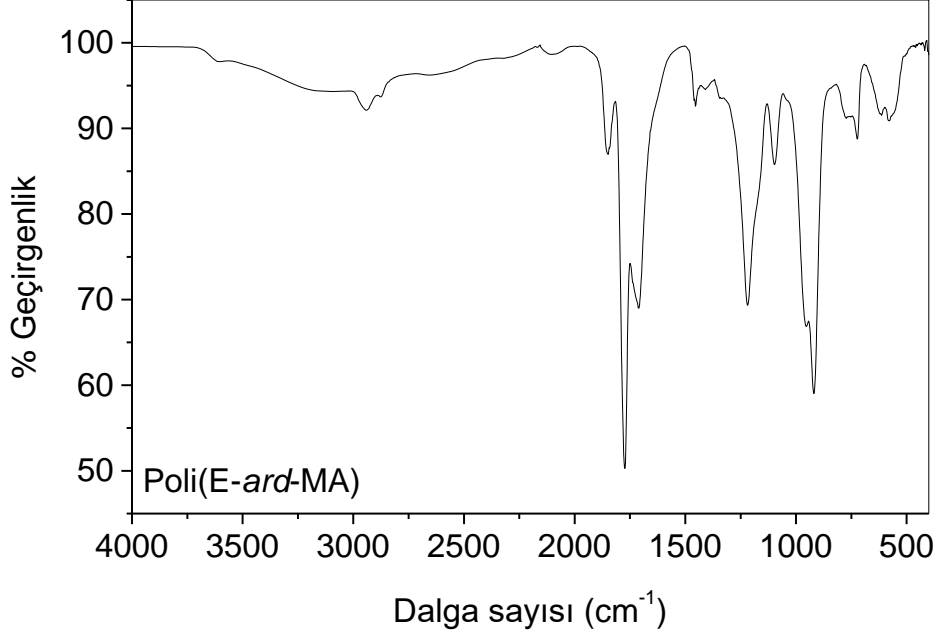
[93] Z. M. O. Rzayev, A. Güner, E.A. Söylemez, S. Kavlak, Functional olymer/Organo-MMT Nanoarchitectures. II. Dynamic Mechanical Behavior of Poly(MA-co-BMA)s-organo-MMT Clay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 118 (2010) 2904-2913.

[94] Z. M. O. Rzayev, A. Güner, E. A. Söylemez, S. Kavlak, Functional Copolymer/Organo-MMT Nanoarchitectures. III. Dynamic Mechanical Behavior of Poly(IA-co-BMA)-organo-MMT Clay Nanocomposites, *Polymers for Advanced Technologies*, 22 (2011) 1349-1358.

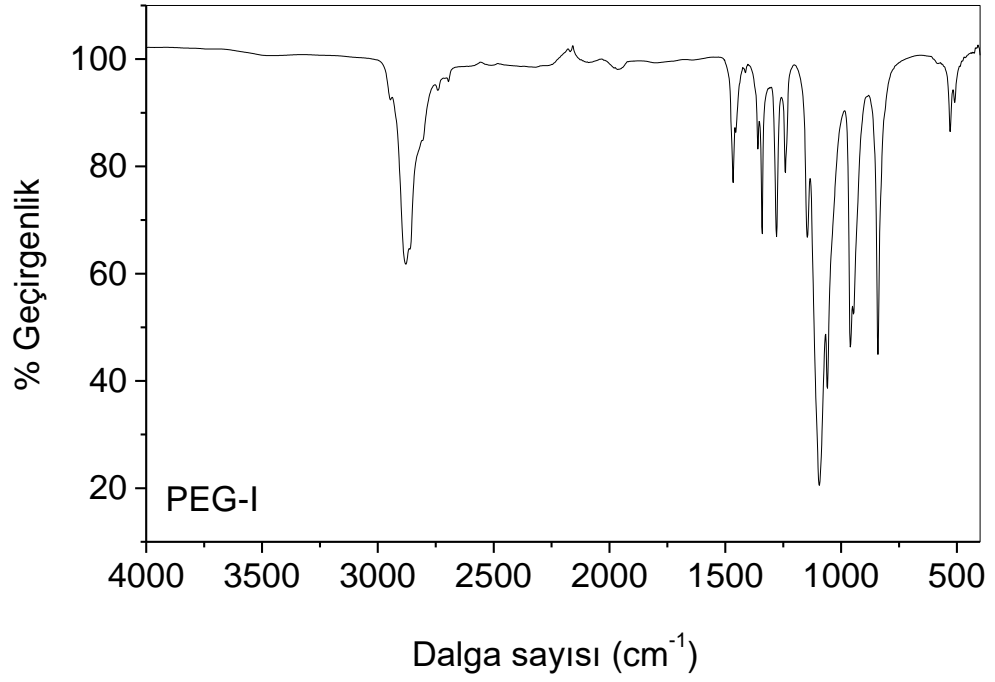
- [95] K. P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis A Practical Introduction*, CRC Press, Boca Raton, **2008**.
- [96] H. Zhang, P. Bicho, E. A. S. Doherty, R. Riehle, J. M. Mirabal, R. H. Pelton, High Yield Poly(ethylene-alt-Maleic Acid) Grafting to Wood Pulp While Minimizing Fiber/Fiber Wet Adhesion, *Biomacromolecules*, 22 (**2021**) 3060-3068.
- [97] L. Torre, G. Lelli, J. M. Kenny, Synthesis and Characterization of sPS/Montmorillonite Nanocomposites, *Journal of Applied Chemistry*, 100 (**2006**) 4957-4963.
- [98] S. M. Silva, C. R Braga, M. V. Fook, C. M. Raposo, L. H. Carvalho, E. L. Canedo, In *Infrared Spectroscopy—Materials Science, Engineering and Technology*, T. Theophanides (Eds.), IntechOpen, London, Chapter 2 (**2012**), pp. 43–62.

## EKLER

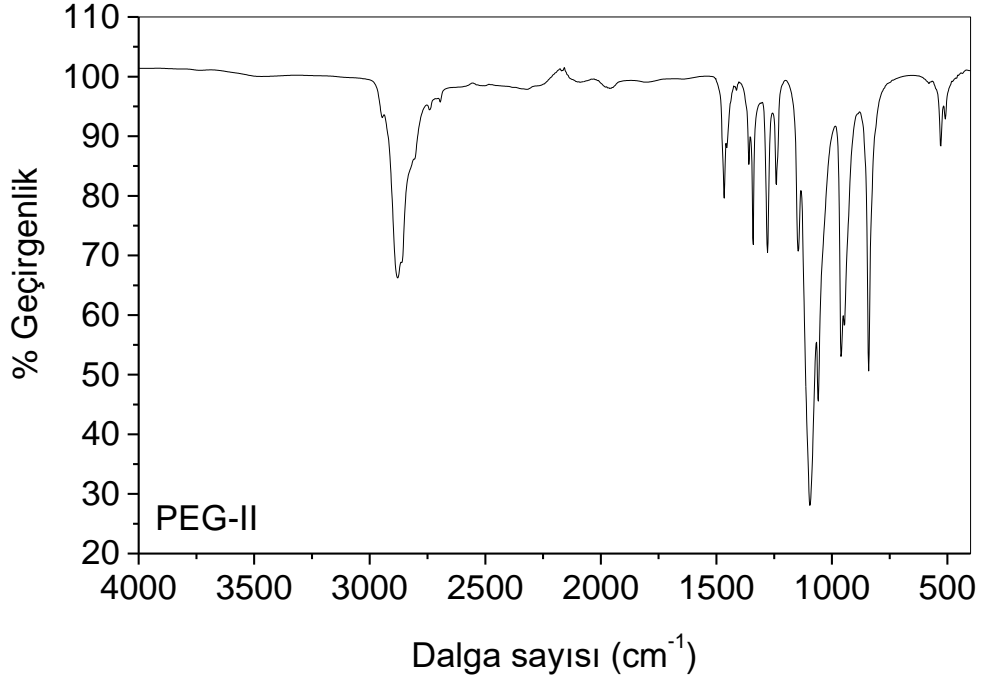
### EK 1 – Malzemelerin ATR-FTIR Spektrumları



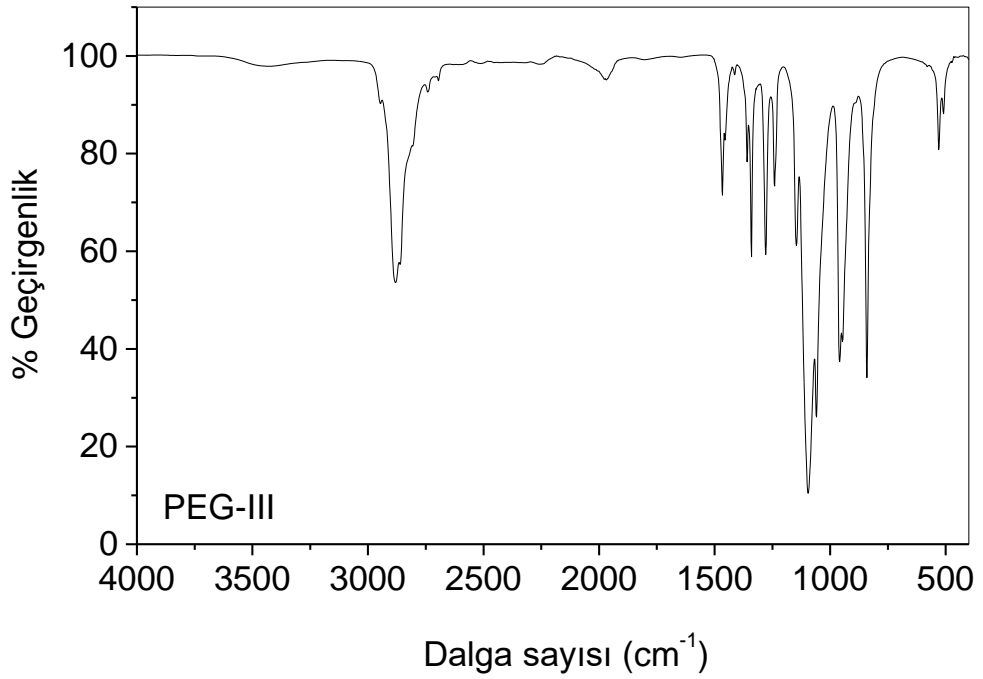
EK 1.1. Poli(E-ard-MA)'nın ATR-FTIR spektrumu.



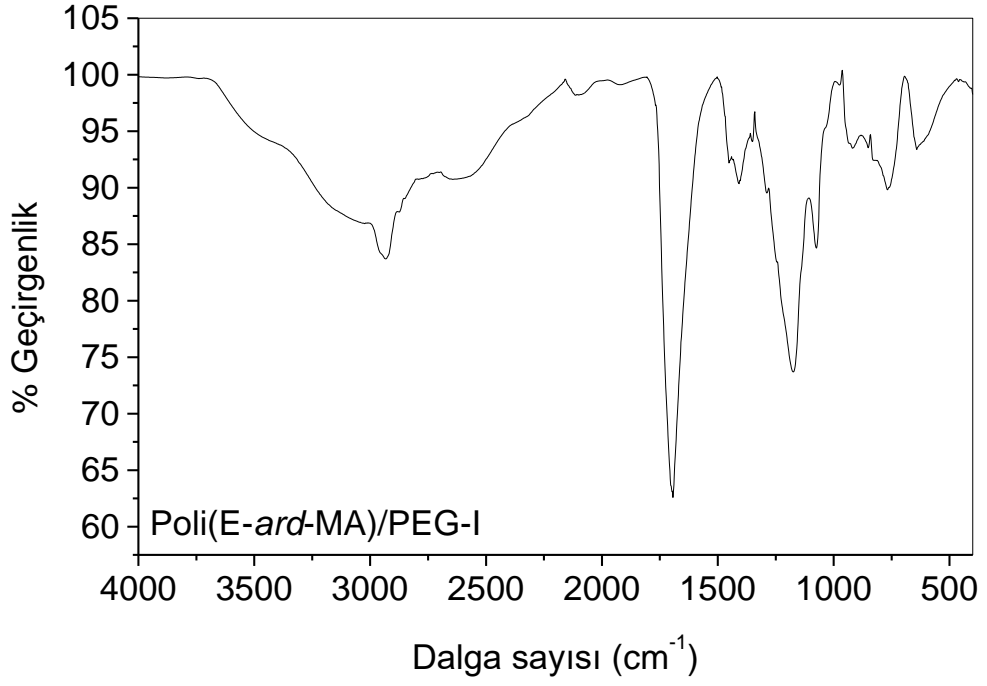
EK 1.2. PEG-I'in ATR-FTIR spektrumu.



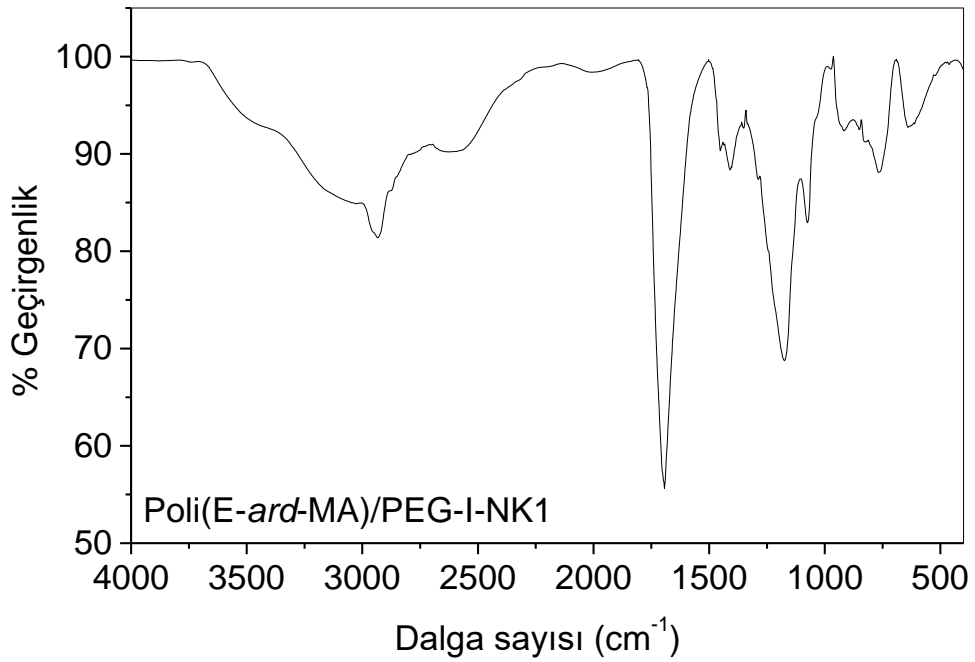
EK 1.3. PEG-II'nin ATR-FTIR spektrumu.



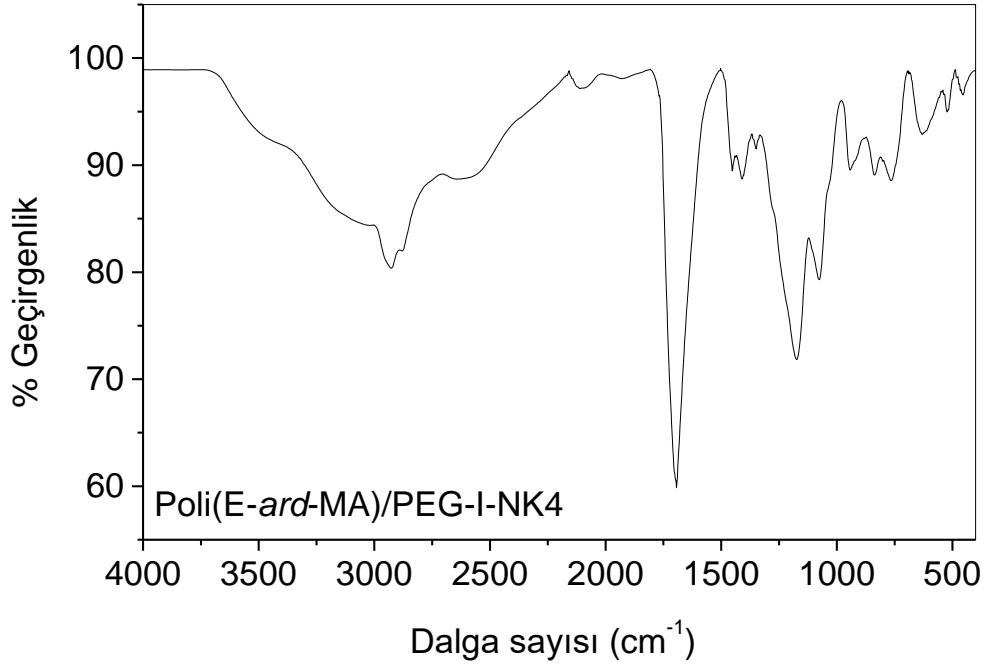
EK 1.4. PEG-III'ün ATR-FTIR spektrumu.



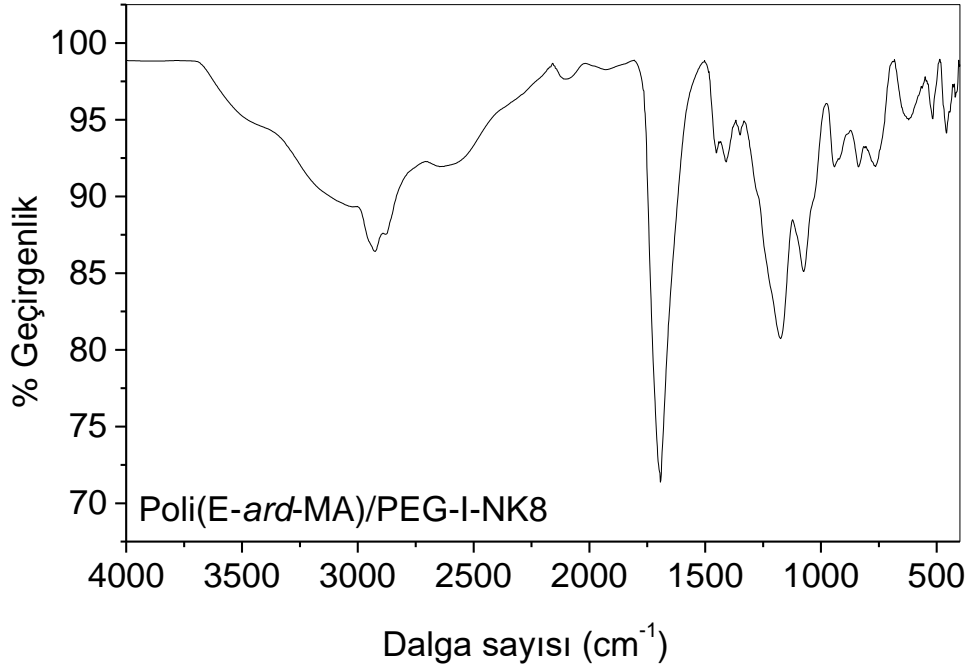
EK 1.5. Poli(E-ard-MA)/PEG-I'in ATR-FTIR spektrumu.



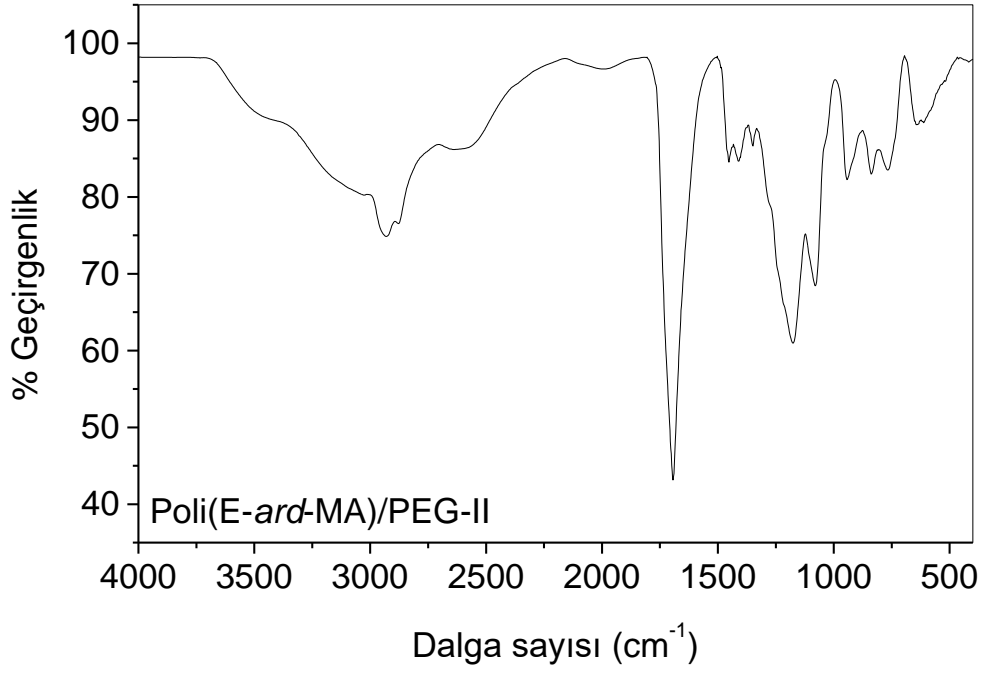
EK 1.6. Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK1'in ATR-FTIR spektrumu.



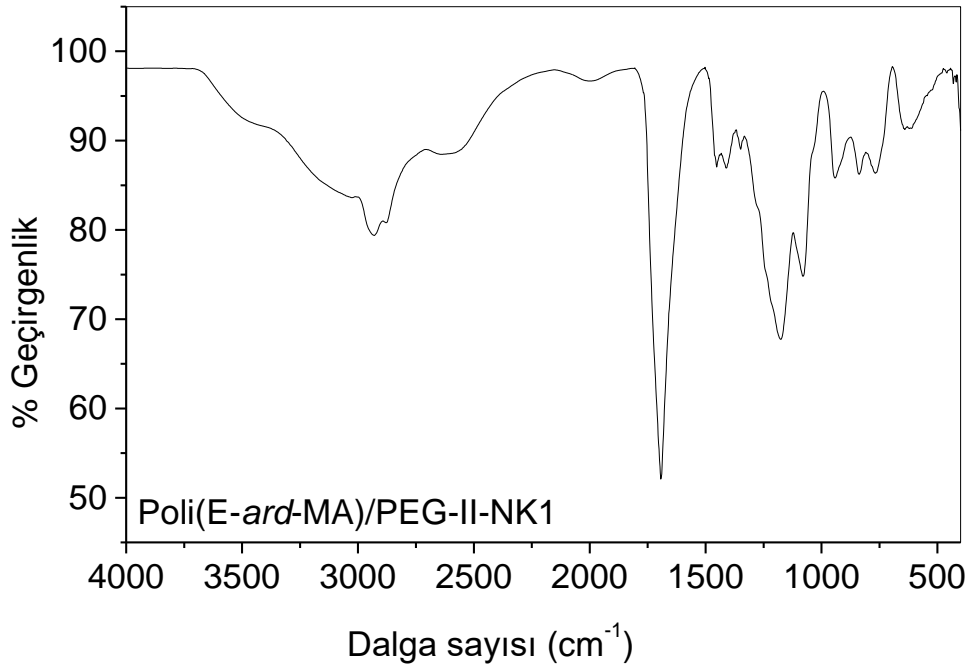
EK 1.7. Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK4'ün ATR-FTIR spektrumu.



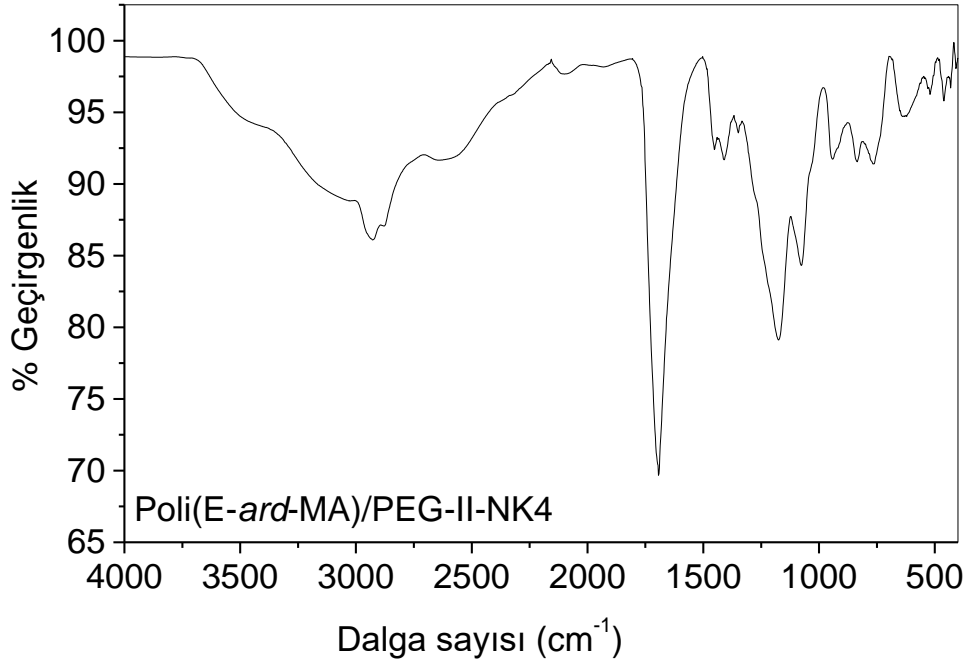
EK 1.8. Poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK8'in ATR-FTIR spektrumu.



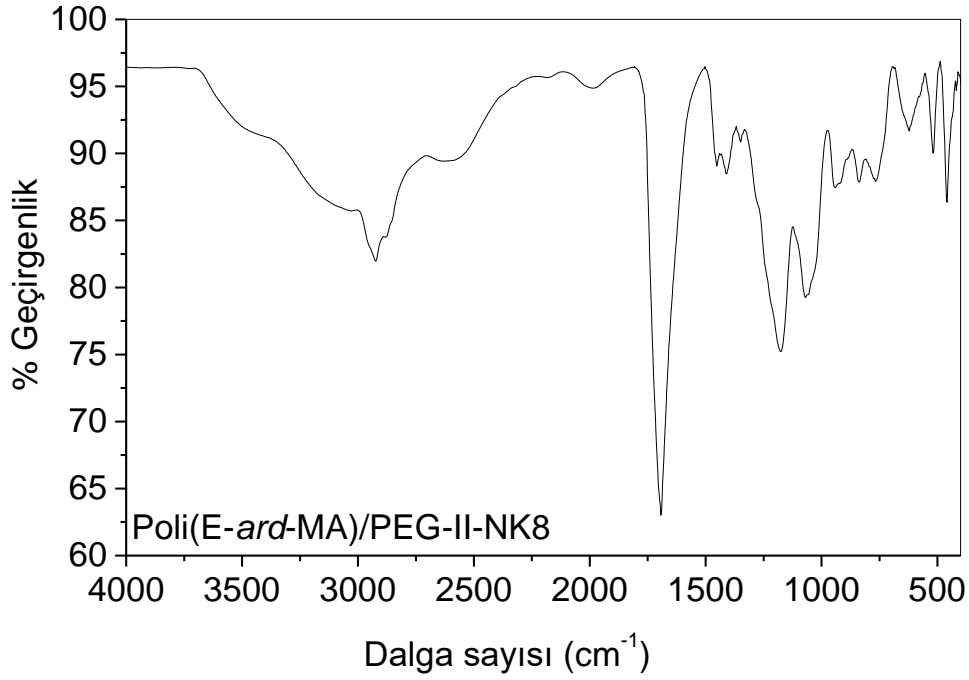
EK 1.9. Poli(E-ard-MA)/PEG-II'nin ATR-FTIR spektrumu.



EK 1.10. Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK1'in ATR-FTIR spektrumu.

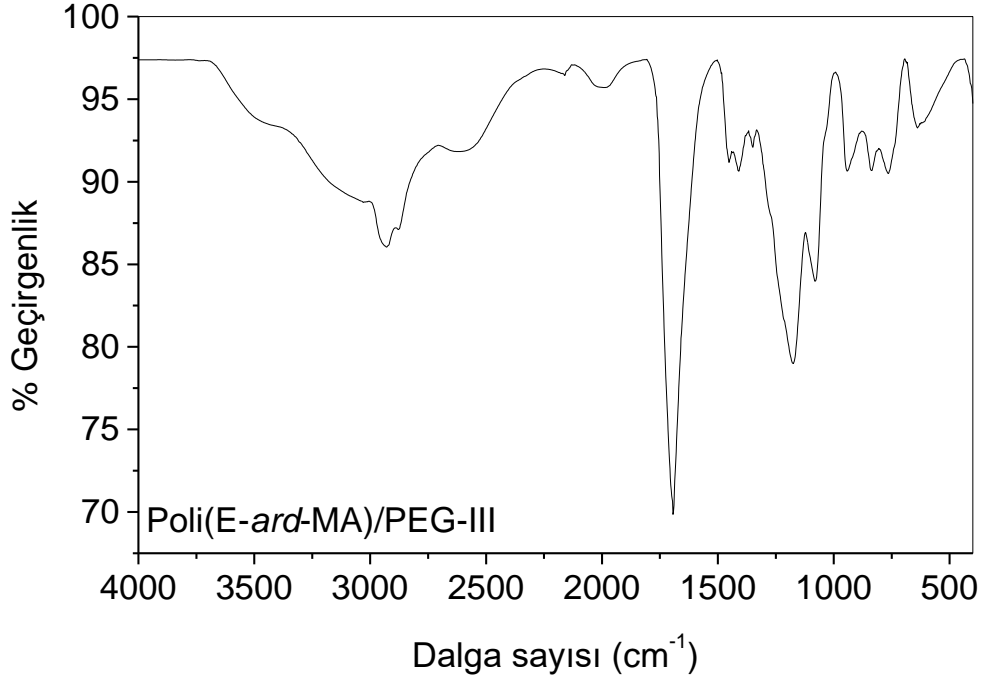


EK 1.11. Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK4'ün ATR-FTIR spektrumu.

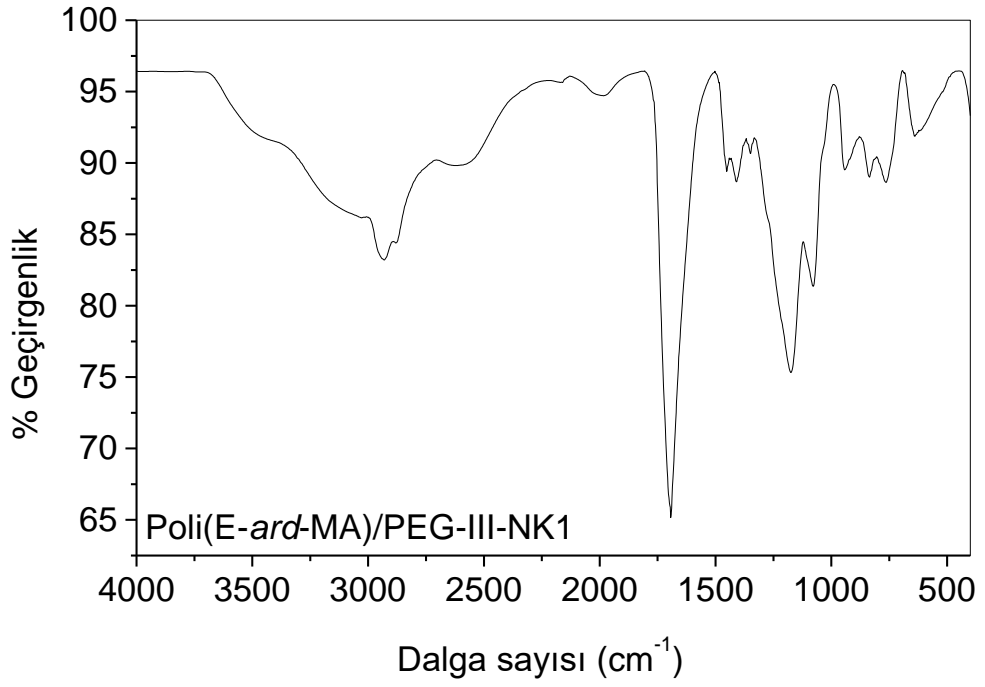


EK 1.12. Poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK8'in ATR-FTIR spektrumu.

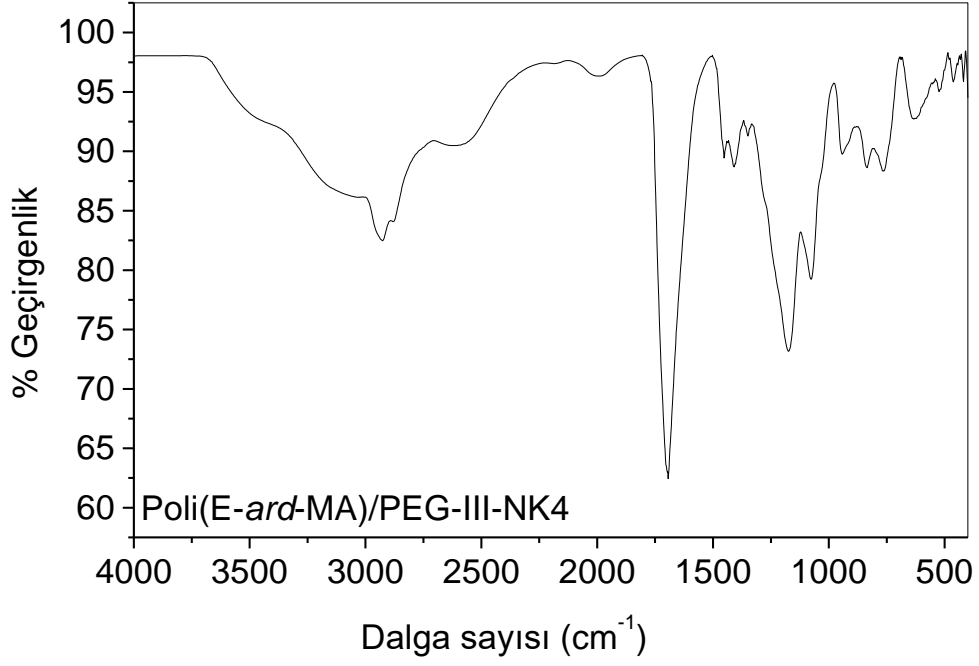




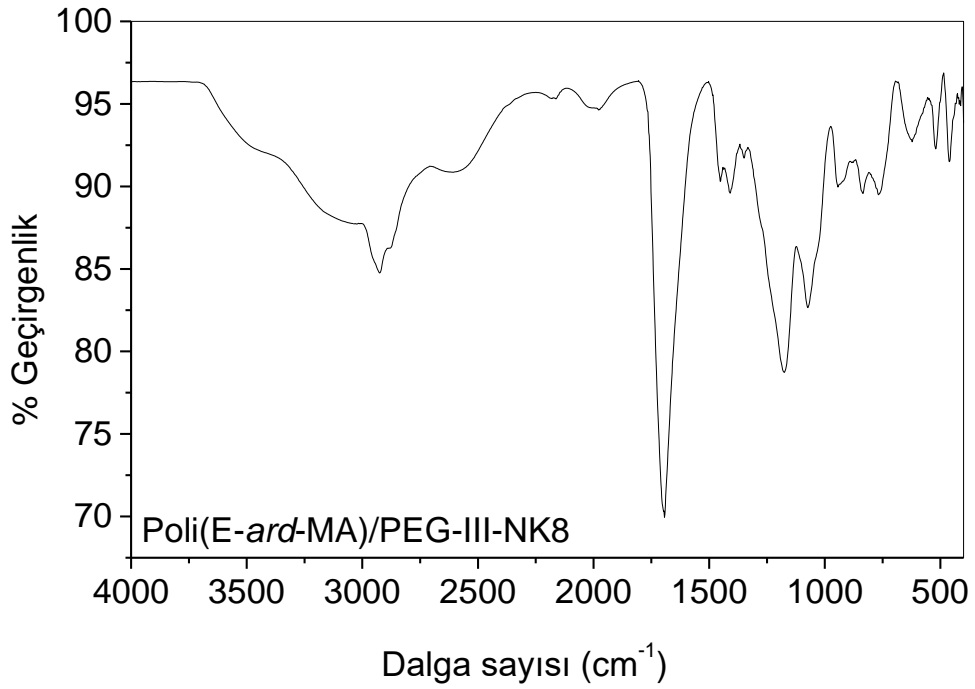
EK 1.13. Poli(E-ard-MA)/PEG-III'ün ATR-FTIR spektrumu.



EK 1.14. Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK1'in ATR-FTIR spektrumu.

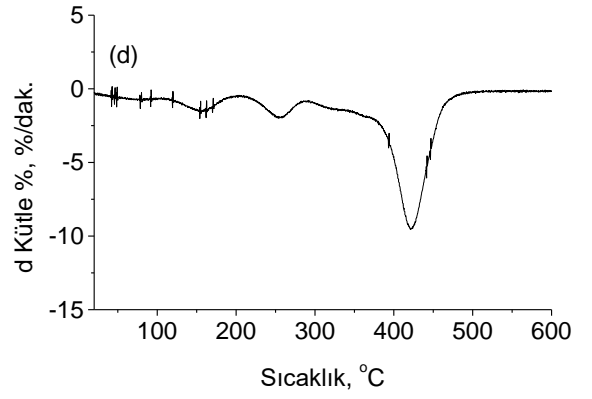
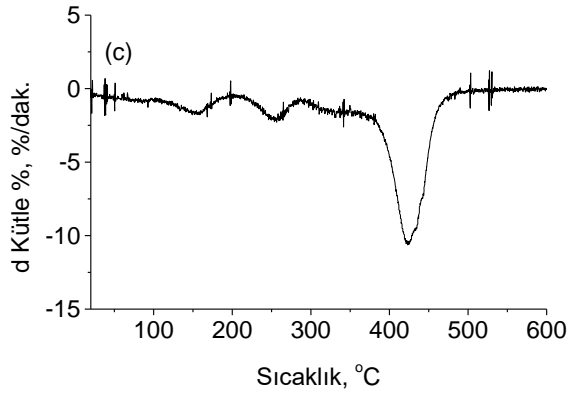
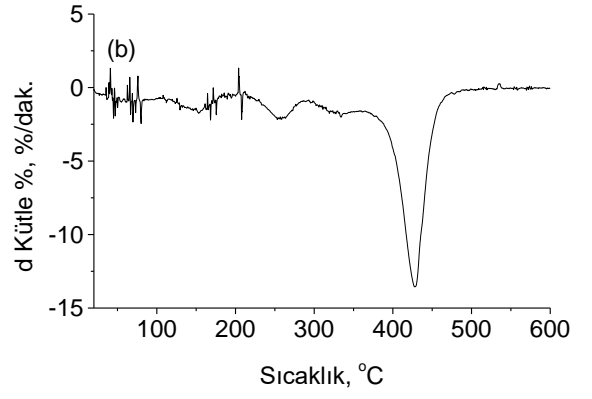
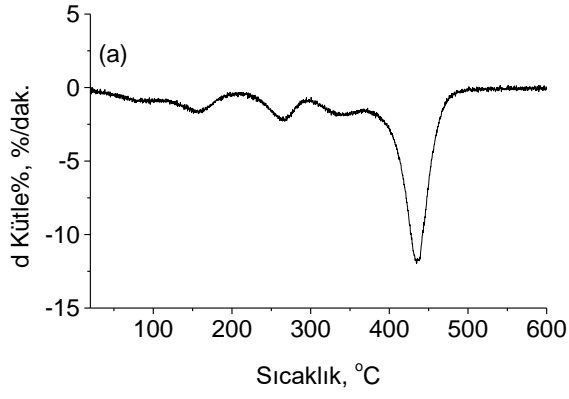


EK 1.15. Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK4'ün ATR-FTIR spektrumu.

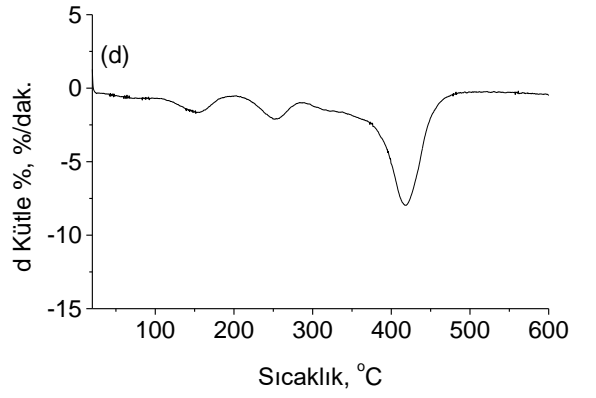
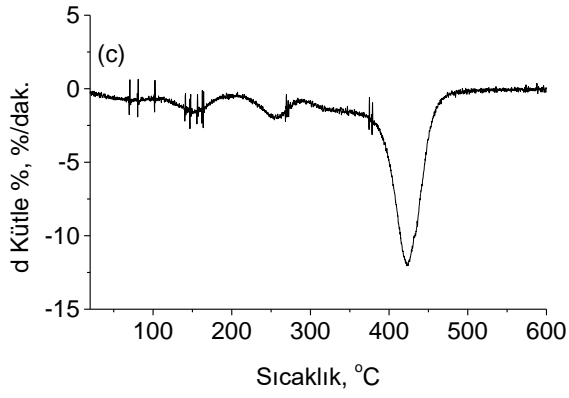
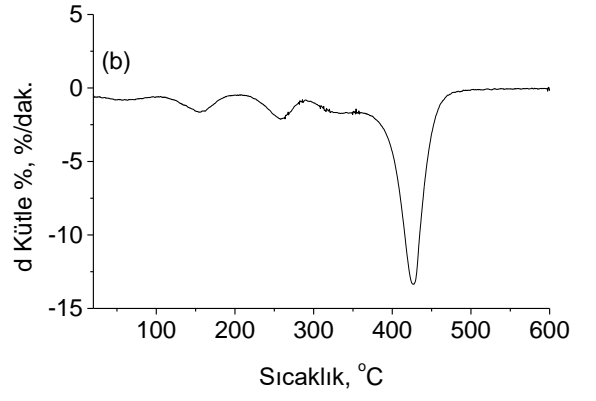
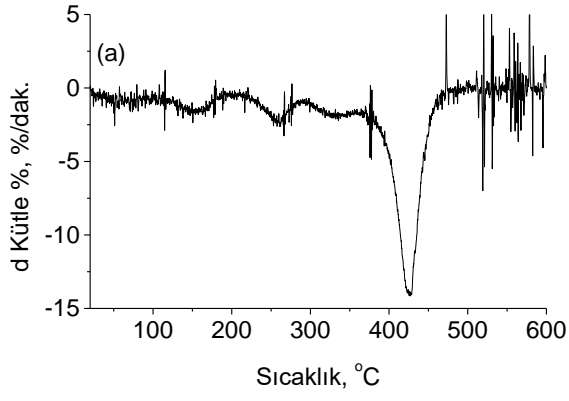


EK 1.16. Poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK8'in ATR-FTIR spektrumu.

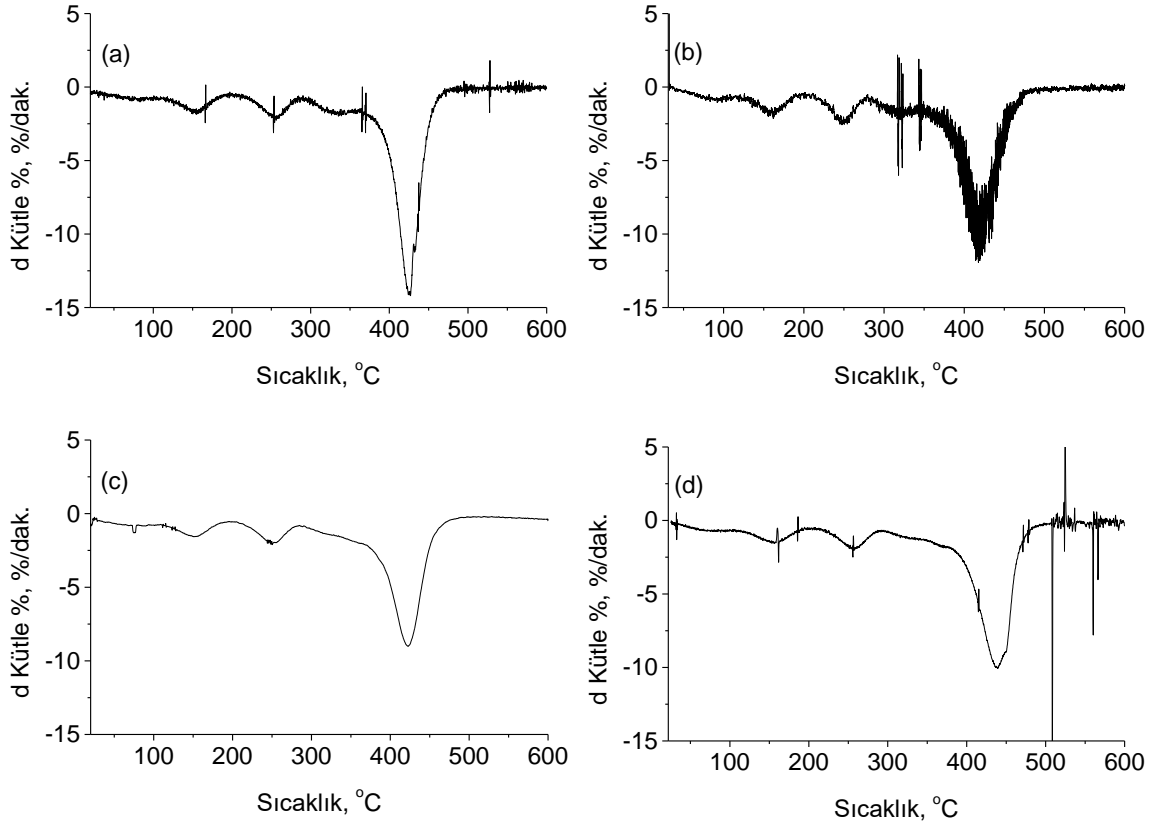
## EK 2 – Malzemelerin dTG eğrileri



EK 2.1. dTG eğrileri: (a) poli(E-ard-MA)/PEG-I, (b) poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK1, (c) poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK4, (d) poli(E-ard-MA)/PEG-I-NK8.



EK 2.2. dTG eğrileri: (a) poli(E-ard-MA)/PEG-II, (b) poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK1, (c) poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK4, (d) poli(E-ard-MA)/PEG-II-NK8.



EK 2.3. dTG eğrileri: (a) poli(E-ard-MA)/PEG-III, (b) poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK1, (c) poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK4, (d) poli(E-ard-MA)/PEG-III-NK8.