

**T.C.**  
**ADİYAMAN ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**PİRAZOL TÜREVLİ POLİMER KİL NANOKOMPOZİTLERİN**  
**SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SERAP AVCI**

**DANIŞMAN**  
**PROF. DR. ADNAN KURT**

**ADİYAMAN, 2024**

*Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen FEFYL2021-0006 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.*

## ÖZET

### PİRAZOL TÜREVLİ POLİMER KİL NANOKOMPOZİTLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Serap AVCI

Kimya Anabilim Dalı

Adıyaman Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Şubat/2024

Danışman: Prof. Dr. Adnan KURT

Mevcut çalışmada, bir seri yeni pirazol türevli polimer poli(1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat)/organomodifiye kil bazlı nanokompozit yerinde polimerizasyon tekniğiyle hazırlandı. Spektral karakterizasyonlar FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR teknikleri ile başarıldı. Organo modifiye edici ajan olarak vinilbenzildimetilheksadesil amonyum klorür kullanıldı. X-ışını kırınım analizi (XRD), polimer matrisindeki kil dağılımının tüm nanokompozitler için eksfoliye tip olduğunu gösterdi. Termogravimetrik analizden (TGA) takviye edilmiş kil oranı ile nanokompozitlerin termal stabilitesi arasında pozitif bir korelasyon olduğu gözlemlendi. Ağırlıkça %7 kil içeriğine sahip nanokompozit, katkısız polimerden termal olarak yaklaşık 34.85 °C daha stabil olduğu belirlendi. Nanokompozitlerin %7-19 dönüşüm aralığındaki termal bozunma kinetiği, literatürde mevcut farklı kinetik modeller ışığında dinamik proseslerce değerlendirildi. Organokilin pirazol polimerine katkılandırılması, saf polimerle karşılaştırıldığında, aktivasyon enerjisini 79.49 kJ/mol'den 109.50 kJ/mol'e yükseltti. Kinetik modellerden elde edilen sonuçlar, tüm nanokompozitlerin termal bozunma mekanizmasının D<sub>1</sub>, yani tek boyutlu difüzyon tipi yavaşlama mekanizması üzerinden ilerlediğini gösterdi.

**Anahtar Kelimeler:** Pirazol türevli polimer; Polimer-kil nanokompozitleri; Sentez ve karakterizasyon; Termal bozunma kinetiği; Aktivasyon enerjisi; Reaksiyon mekanizması.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PYRAZOLE DERIVED POLYMER CLAY NANOCOMPOSITES

Serap AVCI

Department of Chemistry

Adiyaman University, Graduate Education Institute, February/2024

Supervisor: Prof. Dr. Adnan KURT

In present work, a series of novel pyrazole derived polymer poly(1,3-diphenyl-1H-pyrazol-5-yl methacrylate)/organomodified clay based nanocomposites were prepared by in situ polymerization technique. Spectral characterizations were performed with FTIR and <sup>1</sup>H-NMR techniques. Vinylbenzyltrimethylhexadecyl ammonium chloride was used as an organic-modifier. The X-ray diffraction analysis (XRD) showed that the clay dispersion in the polymer matrix was exfoliated type for all nanocomposites. A positive correlation was observed between the reinforced clay ratio and the thermal stability of the nanocomposites from thermogravimetry (TGA). The nanocomposite with 7 wt% clay content was approximately 34.85 °C more thermally stable than the undoped polymer. Thermal kinetic analysis of the decomposition process of nanocomposites in a conversion range of 7–19% was evaluated from dynamic experiments by means of various kinetic models seen in literature. Doping the organoclay into the pyrazole polymer increased the activation energy from 79.49 kJ/mol to 109.50 kJ/mol compared to pure polymer. The results obtained from kinetic models showed that all nanocomposites proceed via the thermal decomposition mechanism, D<sub>1</sub>, that is one-dimensional diffusion type deceleration mechanism.

**Keywords:** Pyrazole derived polymer; Synthesis and characterization; Polymer – clay nanocomposites; Thermal decomposition kinetics; Activation energy; Reaction mechanism.

## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın hazırlanması, yürütülmesi ve yazımı sürecinde bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen, çalışmalarımız boyunca göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. Adnan KURT'a ve ayrıca eş danışman hocam Prof. Dr. Murat KOCA'ya teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Sevgi ve sabırla her zaman yanımda olan eşim Murat AVCI'ya ve çocuklarıma teşekkür ederim.

Serap AVCI



### **ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ**

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Adıyaman Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Serap AVCI

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                             | Sayfa |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| BAŞLIK SAYFASI.....                                                                         | i     |
| JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....                                                                  | ii    |
| ÖZET.....                                                                                   | iii   |
| ABSTRACT.....                                                                               | iv    |
| TEŞEKKÜR.....                                                                               | v     |
| ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....                                            | vi    |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                            | vii   |
| TABLolar DİZİNİ.....                                                                        | ix    |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                                                        | xi    |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....                                                         | xiii  |
| 1. GİRİŞ.....                                                                               | 1     |
| 1.1. Polimer Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanma Metotları.....                              | 3     |
| 1.1.1. Çözeltide birleştirme metodu.....                                                    | 3     |
| 1.1.2. Eriyikte birleştirme metodu.....                                                     | 4     |
| 1.1.3. Yerinde (Eş-anlı) polimerizasyon metodu.....                                         | 5     |
| 1.2. Polimer Kil Nanokompozitlerinin Muhtemel Yapıları.....                                 | 6     |
| 1.2.1. Faz ayrışık yapı.....                                                                | 7     |
| 1.2.2. Aralanmış (Intercalated) yapı.....                                                   | 7     |
| 1.2.3. Dağılmış (Exfoliated) yapı:.....                                                     | 8     |
| 1.3. Kil Materyallerinin Sınıflandırılması.....                                             | 8     |
| 1.4. Montmorillonit Takviyeli Polimer Nanokompozitler.....                                  | 10    |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                                  | 20    |
| 2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....                                                      | 20    |
| 2.2. Kullanılan Cihazlar.....                                                               | 20    |
| 2.3. Pirazol Türevli 1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat (DPMA) Monomerinin Sentezi..... | 20    |

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.4. Vinilbenzildimetilhekzadesil Amonyum Klorür (VHAC) Surfmer         |    |
| Sentezi.....                                                            | 21 |
| 2.5. Organomodifiye Kil (OMMT) Sentezi.....                             | 22 |
| 2.6. Pirazol Türevli Polimer Poli(DPMA)/OMMT Nanokompozitlerin          |    |
| Sentezi.....                                                            | 22 |
| 3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....                                             | 24 |
| 3.1. Pirazol Türevli 1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat Monomerinin |    |
| Karakterizasyonu.....                                                   | 24 |
| 3.2. Poli(DPMA)/OMMT Nanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu.....       | 27 |
| 3.3. XRD Analizi.....                                                   | 30 |
| 3.4. Poli(DPMA)/OMMT Nanokompozitlerinin TGA Ölçümleri.....             | 31 |
| 3.5. Poli(DPMA)/OMMT Nanokompozitlerinin Termal Bozunma Kinetiği.....   | 32 |
| 3.5.1. Flynn-Wall-Ozawa kinetik metodu.....                             | 35 |
| 3.5.2. Kissinger Kinetik Metodu.....                                    | 38 |
| 3.5.3. Coats-Redfern metodu.....                                        | 40 |
| 3.5.4. Tang metodu.....                                                 | 43 |
| 3.5.5. Madhusudanan metodu.....                                         | 46 |
| 3.5.6. Van Krevelen metodu.....                                         | 49 |
| 4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....                                               | 54 |
| KAYNAKÇA.....                                                           | 64 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                |    |

## TABLÖLAR DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 1.1.</b> Killerin sınıflandırılması.....                                                             | 9  |
| <b>Tablo 3.1.</b> Pirazol türevli bileşiklerin FTIR spektrum değerlendirmesi.....                             | 25 |
| <b>Tablo 3.2.</b> Pirazol türevli bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR spektrum değerlendirmesi.....               | 27 |
| <b>Tablo 3.3.</b> Nanokompozitlerin FT-IR spektrumu değerlendirmesi.....                                      | 29 |
| <b>Tablo 3.4.</b> Polimerik nanokompozitlerin 10 °C/dak ısıtma hızındaki termal davranışları..                | 32 |
| <b>Tablo 3.5.</b> Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları.....     | 33 |
| <b>Tablo 3.6.</b> Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları.....     | 34 |
| <b>Tablo 3.7.</b> Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları.....     | 35 |
| <b>Tablo 3.8.</b> Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompoziti için farklı dönüşümlerdeki aktivasyon enerjileri .....     | 35 |
| <b>Tablo 3.9.</b> Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompoziti için farklı dönüşümlerdeki aktivasyon enerjileri .....     | 36 |
| <b>Tablo 3.10.</b> Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompoziti için farklı dönüşümlerdeki aktivasyon enerjileri.....     | 37 |
| <b>Tablo 3.11.</b> Coats-Redfern Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri..... | 41 |
| <b>Tablo 3.12.</b> Coats-Redfern Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri..... | 42 |

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 3.13.</b> Coats-Redfern Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri..... | 43 |
| <b>Tablo 3.14.</b> Tang Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri.....          | 44 |
| <b>Tablo 3.15.</b> Tang Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri.....          | 45 |
| <b>Tablo 3.16.</b> Tang Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri.....          | 46 |
| <b>Tablo 3.17.</b> Madhusudanan Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri.....  | 47 |
| <b>Tablo 3.18.</b> Madhusudanan Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri.....  | 48 |
| <b>Tablo 3.19.</b> Madhusudanan Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri.....  | 49 |
| <b>Tablo 3.20.</b> Van Krevelen Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri.....  | 50 |
| <b>Tablo 3.21.</b> Van Krevelen Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri.....  | 51 |
| <b>Tablo 3.22.</b> Van Krevelen Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri.....  | 52 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Polimer/organomodifiye kil nanokompozitleri için şematik gösterim .....                                                                                     | 3  |
| Şekil 1.2. Çözeltide birleştirme metoduyla polimer kil nanokompozit eldesi.....                                                                                        | 4  |
| Şekil 1.3. Eriyikte birleştirme metoduyla polimer kil nanokompozit eldesi.....                                                                                         | 5  |
| Şekil 1.4. Yerinde polimerizasyon metoduyla polimer kil nanokompozit eldesi.....                                                                                       | 6  |
| Şekil 1.5. Muhtemel Polimer – kil nanokompozit yapıları.....                                                                                                           | 7  |
| Şekil 1.6. Pirazol, pirazolon ve pirazolol halkalarının şematik gösterimi.....                                                                                         | 18 |
| Şekil 2.1. DPMA monomerinin sentezi.....                                                                                                                               | 21 |
| Şekil 2.2. VHAC surfmer sentezi.....                                                                                                                                   | 21 |
| Şekil 2.3. Poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin hazırlanması.....                                                                                                       | 23 |
| Şekil 3.1. FTIR spektrumları a) 1,3-difenil-5-pirazolon, b) DPMA monomeri,<br>c)poli(DPMA) polimeri.....                                                               | 24 |
| Şekil 3.2. a) 1,3-difenil-5-pirazolon, b) DPMA monomeri, c) poli(DPMA)<br>homopolimerinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....                                         | 26 |
| Şekil 3.3. a) Na-MMT, b) VHAC, c) OMMT, d) Poly(DPMA)/OMMT:7% FTIR<br>spektumları.....                                                                                 | 28 |
| Şekil 3.4. XRD eğrileri a) Na-MMT, b)OMMT, c) Poli(DPMA)/OMMT:2%,<br>d) Poli(DPMA)/OMMT:4%, e) Poli(DPMA)/OMMT:7%.....                                                 | 30 |
| Şekil 3.5. Nanokompozitlerin 10 °C/dak ısıtma hızındaki TGA termogramları<br>a) Poli(DPMA), b) Poli(DPMA)/OMMT:2%, c) Poli(DPMA)/OMMT:4%,<br>d) oli(DPMA)/OMMT:7%..... | 31 |
| Şekil 3.6. Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin TGA eğrileri .....                                                                                                      | 32 |

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 3.7.</b> Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin TGA eğrileri .....                                                                                     | 33 |
| <b>Şekil 3.8.</b> Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin TGA eğrileri .....                                                                                     | 34 |
| <b>Şekil 3.9.</b> Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompoziti için Flynn-Wall-Ozawa doğruları ...                                                                       | 36 |
| <b>Şekil 3.10.</b> Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompoziti için Flynn-Wall-Ozawa doğruları...                                                                       | 37 |
| <b>Şekil 3.11.</b> Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompoziti için Flynn-Wall-Ozawa doğruları...                                                                       | 38 |
| <b>Şekil 3.12.</b> Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompoziti için çizilen Kissinger grafiği.....                                                                      | 39 |
| <b>Şekil 3.13.</b> Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompoziti için çizilen Kissinger grafiği.....                                                                      | 39 |
| <b>Şekil 3.14.</b> Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompoziti için çizilen Kissinger grafiği.....                                                                      | 40 |
| <b>Şekil 3.15.</b> Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompoziti için Coats Redfern metoduna göre<br>muhtemel $D_1$ mekanizmaları: a) 5, b) 10, c) 15, d) 20 °C/dak ..... | 52 |
| <b>Şekil 3.16.</b> Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompoziti için Coats Redfern metoduna göre<br>muhtemel $D_1$ mekanizmaları: a) 5, b) 10, c) 15, d) 20 °C/dak ..... | 53 |
| <b>Şekil 3.17.</b> Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompoziti için Coats Redfern metoduna göre<br>muhtemel $D_1$ mekanizmaları: a) 5, b) 10, c) 15, d) 20 °C/dak ..... | 53 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                    |                                                            |
|--------------------|------------------------------------------------------------|
| FTIR               | : Fourier transform infrared spektrometresi                |
| <sup>1</sup> H-NMR | : <sup>1</sup> H- Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi |
| TGA                | : Termogravimetrik analiz                                  |
| XRD                | : X-ışını kırınımı                                         |
| THF                | : Tetrahidrofuran                                          |
| TEA                | : Trietilamin                                              |
| BPO                | : Benzoil peroksit                                         |
| DMSO               | : Dimetilsülfoksit                                         |
| VHAC               | : Vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür surfmer      |
| MMT                | : Montmorillonit                                           |
| OMMT               | : Organomodifiye kil                                       |

## 1. GİRİŞ

Polimer nanokompozitlerin otomotiv, paketlenme, uzay, tarım, havacılık, elektronik gibi birçok sektörde kullanımı söz konusudur. Bu durum polimer içerisine katkılanılan nano dolgular sayesinde polimerin katkısız haline göre özelliklerinin gelişmesinden kaynaklanır [1]. Polimer matris içerisinde katkılanılan nano partiküllerin nano skaladaki boyutuna göre polimer nanokompozitler çok fazla sistemler teşkil edebilir. Nanokompozitler terimi ilk olarak Toyota araştırma laboratuvarında naylon-montmorillonit (MMT) kil temelli kompozitlerin sentezlenmesi, hazırlanması ve karakterizasyonları neticesinde bilim dünyasına kazandırılmıştır [1,2]. Bundan sonra polimer nanokompozitler alanında dünya çapında sınırsız sayıda denebilecek kadar çok araştırma teşebbüsünde bulunulmuş ve çok ilginç üstün özellikler rapor edilmiştir. Bu üstün özelliklerin eldesindeki en büyük faktör polimer matrislerinde katkılanılan nano dolguların küçük miktarlarda yüklenmeleriyle dahi elde edilebilmesindendir. Nano skala bölgesinde, nano partiküller (nano parçacıklar) yüksek yüzey alanı sergilerler ve bu nedenle muhtemelen polimer zincirlerinin hareketliliğine müdahale eder ve bu da özelliklerin önemli ölçüde değişimine neden olur.

Karbon nano tüpler grafen, nano selüloz, nano silika, nano tel, nano metal, nano lif vb. ile birkaç nano dolgunun haricinde, polimer matris içerisinde katkılanılan ve polimerin termal, elektrik, dielektrik, optik, reolojik, mekanik, gaz geçirgenlik, refraktometrik, yanmazlık, alev geciktiricilik gibi çok sayıda özelliğinin gelişimine katkı sunan temel dolgu malzemelerinin biride nanokil'lerdir. Polimer kil nanokompozitleri üzerinde yukarıda değinilen özelliklerinin araştırılmasına yönelik birçok yayın literatüre kazandırılmıştır [3,4].

Kil materyali tabakalı silikatlar/kil minerallerinin bileşiminden oluşur. Bu mineraller sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, alüminyum gibi alkali, toprak alkali metalleri içeren metal oksitler eser miktarda ve organik maddeler olabilir [5].

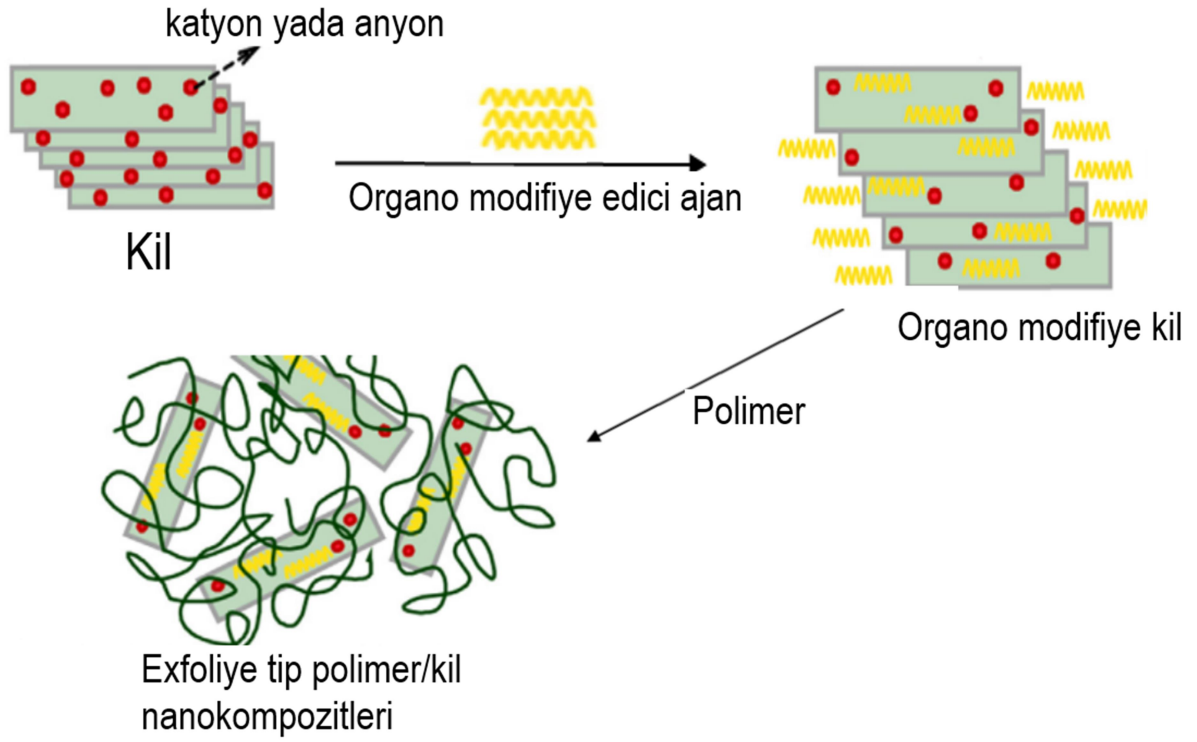
Ancak polimer matris içerisinde kil dağılımı, kil tabakaları arasındaki mevcut tabakalar arası kovalent bağlardan dolayı önemli bir problemi teşkil eder. Bu problemi ortadan kaldırmak için kil partikülleri polimer matris içerisine dağıtılmadan önce modifikasyona tabi tutulur. Temel olarak, modifikasyon prosesi esnasında, kil partiküllerinin ya da taneciklerinin tabakalar arası mesafesi surfaktan (yüzey aktif madde) veya hidrofobik fonksiyonel gruba sahip moleküllerin yerleştirilmesi ile (interkalasyon)

genişletilir. Bu tip modifikasyonlar sayesinde hidrofobik özellik kazandırılmış kil (organomodifiye kil) polimer içerisinde dağılımı en st seviyeye taşınmış olunur [1].

Organik modifikasyon ile kile hidrofilik karakter sağlayan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  gibi güçlü çekim kuvvetlerine neden olan katyonlar kilden uzaklaştırılır ve bu katyonların yerine daha hacimli organik kökenli (kuaterner amonyum tuzları, sülfonyum tuzları, fosfonyum organik tuzları vb) gruplar bağlanır. Böylece kil hidrofilik karakterden hidrofobik karaktere geçer. Bu katyon değişimi ile organik özellikli polimerler içerisinde kilin dağılımı kolaylaşır.

Kil taneciklerinin organik modifikasyonu için temelde iki yöntem kullanılır. Bunlar fiziksel ve kimyasal modifikasyon yöntemleridir. Fiziksel modifikasyon metodunda yalnızca modifiye edici ajanların kil yüzeylerindeki adsorbsiyonu söz konusudur. Bu metotta kil yapısında önemli düzeyde bir değişim meydana gelmez ve bu durum polimer kompozitlerinin özelliklerinde kısmi bir değişime (iyileştirilmesine) neden olur. zelliklerdeki kısmi iyileştirme (geliştirme) kil tabakaları ile modifiye edici ajanlar arasındaki mevcut zayıf fiziksel kuvvetler tarafından neden olunur [1]. Diğer bir metot olan kimyasal modifikasyonda polimerdeki fonksiyonel grupların ya da organosilan bileşiklerinin kil yüzeyine kimyasal bağlarla tutunmasından ibarettir. Buna ilave olarak modifikasyon katyonik ya da anyonik fonksiyonel gruplar yardımıyla bir iyon değişim prosesi ile gerçekleştirilir. Bu nedenle kimyasal modifikasyon kil partikülleri ve modifiye edici ajan arasında güçlü çekimlerin oluşumuna katkı sağlar. Bu dönüşüm polimer matrisinde kil partiküllerinin dağılma kabiliyetinin (yeteneğinin) artmasına yol açar.

Kil partiküllerindeki mevcut bireysel-her bir kil tabakası-nano boyuttaki kalınlığı, yüksek dağılım oranı ve geniş yüzey alanı polimer matris içerisinde kil taneciklerinin tamamen dağılması ile elde edilir. Böylece nano boyuta indirgeniş kil levhaları polimer içerisinde dağıtılmış şekli olan polimer kil nanokompozitleri elde edilir. Bu dağılım sonrasında katkısız saf polimerin termal, bariyer, optik, mekanik özellikler gibi bir takım özelliklerinde önemli düzeyde pozitif gelişmeler sağlanır [4,6]. Kil partiküllerinin modifikasyonu için uygun bir şema şekil 1.1’de gösterilmiştir.



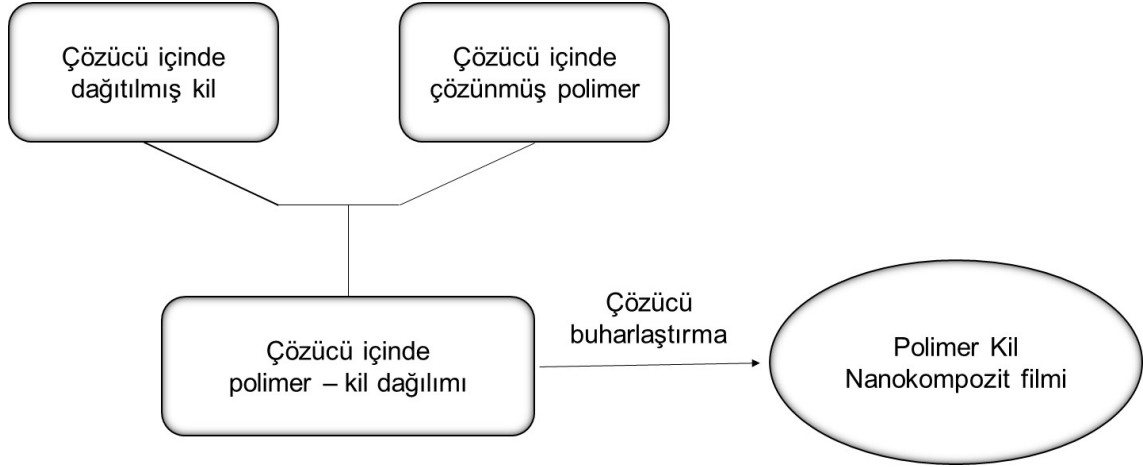
**Şekil 1.1.** *Polimer/organomodifiye kil nanokompozitleri için şematik gösterim*

### 1.1. Polimer Kil Nanokompozitlerinin Hazırlanma Metotları

Genel olarak, polimer kil nanokompozitlerin hazırlanması için üç farklı proses takip edilir. Bunlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

#### 1.1.1. Çözeltide birleştirme metodu

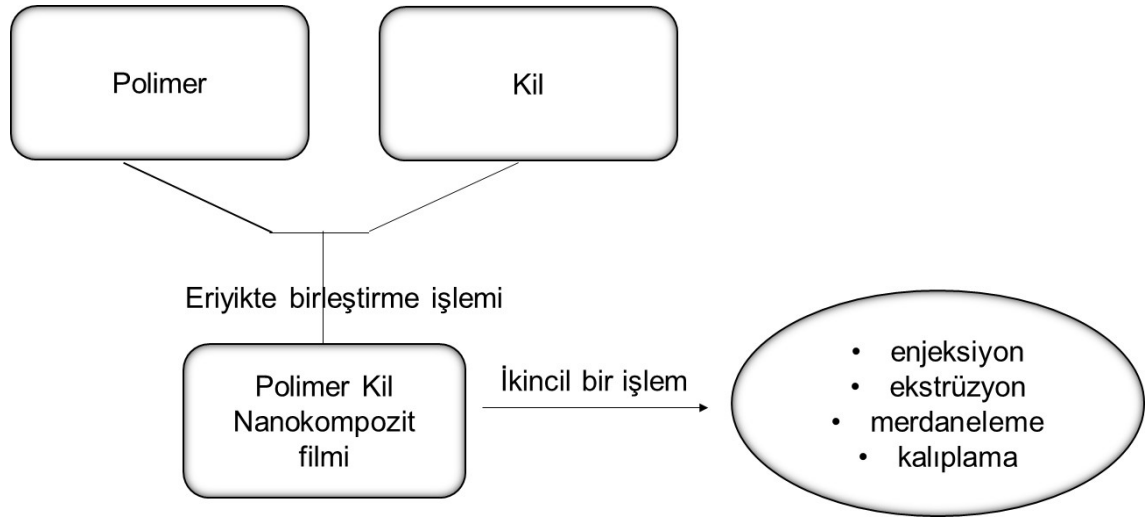
Bu metotta polimer ilk olarak uygun bir çözücü içerisinde tek başına çözündürülür. Diğer bir kap içerisinde genellikle aynı çözücü olmak koşuluyla organo-modifiye edilmiş kil minerali çözücü içerisinde dağıtılır. Belirli bir süre sonrasında ilk polimer çözeltisinin içerisine kil-çözücü karışımı transfer esilir. Belirli bir süre daha karıştırılır ve en son homojenize olan bu polimer-kil-çözücü karışımı bir yüzeyin üzerine dökülerek ya da farklı bir işlem uygulanarak çözücünün uzaklaştırılması sağlanır [7]. Bu prosesin yer aldığı uygun bir şematik gösterim Şekil 1.2’de gösterilmiştir.



**Şekil 1.2.** *Çözeltide birleştirme metoduyla polimer kil nanokompozit eldesi*

### 1.1.2. Eriyikte birleştirme metodu

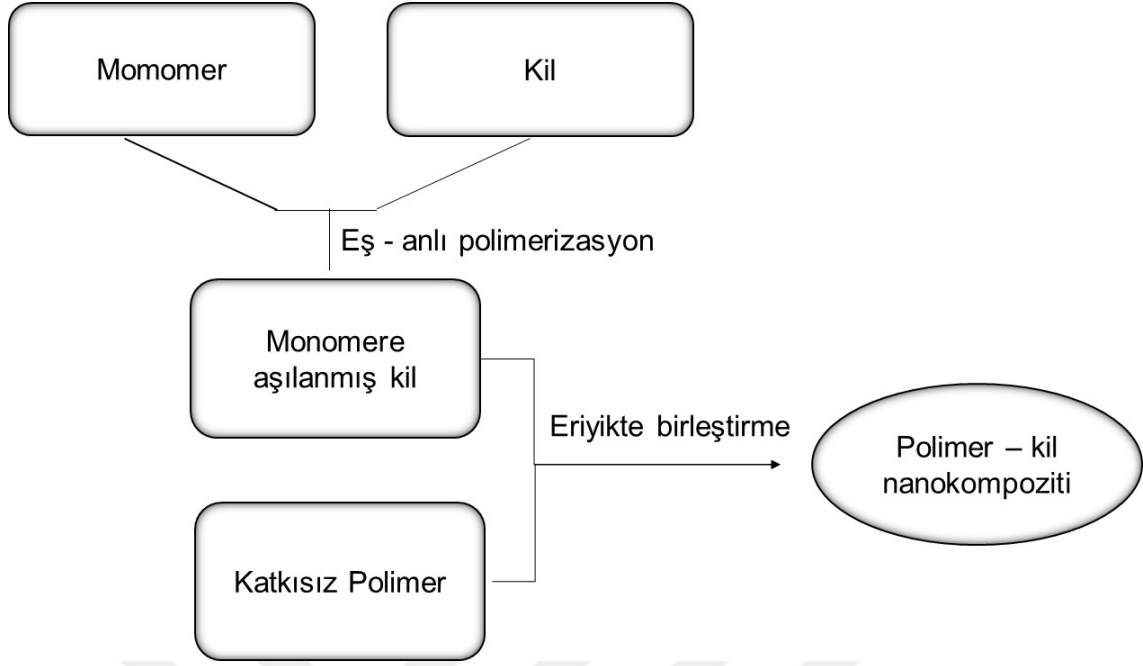
Çözeltide birleştirme tekniği ile karşılaştırıldığında polimer ve kil materyallerinin daha iyi düzeyde karışabilirliği bu metot ile sağlanmaktadır. Burada kil mineralleri uygun bir eriyik hazırlama tekniği kullanılarak direkt olarak polimer matris içerisine katkılanırılır. Bu prosede polimer-kil karışımı, polimerin erime noktasından daha yüksek bir sıcaklıkta tutunması ile polimerin erimesi, eriyik hale gelen polimer zincirleri arasına organomodifiye edilen kil taneciklerinin dağılması söz konusudur [8]. Eriyik hale getirilen polimer-kil karışımı belirli bir süre karıştırılır, ultrasonik banyo içerisinde ya da uygun bir işlem ile sonifikasyon (ses dalgalarına tabi tutulma) işlemi uygulanır. Bu sayede kil tabakalarının maksimum düzeyde ayrılması sağlanır. Belirli bir süre sonrasında polimer eriyiği oda sıcaklığına alınır, soğutulur, uygulanacak işlemler için hazır hale getirilir. Şekil 1.3’de bu metoda yönelik bir şema önerilmiştir.



**Şekil 1.3.** Eriyikte birleştirme metoduyla polimer kil nanokompozit eldesi

### 1.1.3. Yerinde (Eş-anlı) polimerizasyon metodu

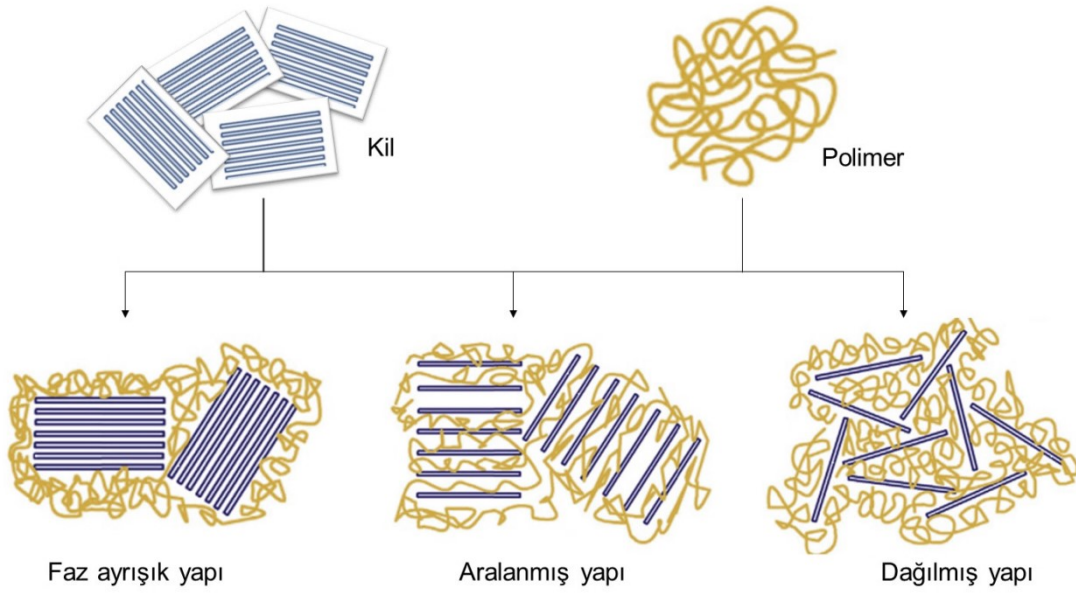
Bu metot polimer ve kil partikülleri arasındaki uyumluluğun gelişimine katkıda bulunur. Polimer matris içerisinde kil partiküllerinin tekli (düzgün) dağılımı bu teknik ile kolayca elde edilebilir. Çünkü kil tanecikleri monomer içeren çözeltinin içerisinde bireysel olarak dağıtılır ve daha sonra polimerizasyona tabi tutulur. Sonuç olarak yüzeyinde polimerleşebilecek uygun gruplar (vinil gibi) bulunduran organik modifiye ajanlar monomer ile eş zamanlı polimerizasyona uğrayarak, kil tabakalarının yüzeyinde monomerin kopolimerizasyonu ya da graftlaşması gerçekleşir. Birbirine güçlü kuvvetlerle çekilen kil tabakaları bu graftlaşma sonrasında tamamen ayrılır ve polimer matris içerisine yüksek düzeyde dağılımı gerçekleşir. Yukarıdaki iki yöntemle göre yerinde polimerizasyon metodu ile daha iyi dağılımlı nanokompozitler elde edilebilmekte ve bunun neticesinde gelişmiş özellikli polimerik-kil nanokompozitler hazırlanabilmektedir [9]. Buna neden olan en büyük etken kil tabakalarının ayrışması ve kimyasal olarak polimerik gruplara bağlanabilmesidir. Bu yöntem için önerilen uygun bir şematik gösterim Şekil 1.4’de verilmiştir.



**Şekil 1.4.** *Yerinde polimerizasyon metoduyla polimer kil nanokompozit eldesi*

## **1.2. Polimer Kil Nanokompozitlerinin Muhtemel Yapıları**

Genel olarak, polimer kil nanokompozitinin termal, bariyer ve mekanik özelliklerindeki gerçek anlamdaki iyileşmeleri polimer matris içerisinde dağılan kil partiküllerinin seviyesine kesinlikle bağlılık gösterir. Kil partikülünün polimer matris içerisindeki dağılım oranı iki faktöre bağlıdır. Bu faktörlerden ilki kil materyali ve polimer matris arasındaki fiziksel ya da kimyasal çekim kabiliyetidir. Diğer faktör ise polimer kil nanokompozitinin hazırlanması için kullanılan tekniktir. Bu kapsamda polimer matris ve kil partikülü arasındaki farklı çekim kuvvetlerinin seviyelerine göre üç tip polimer kil kompozit yapıları muhtemeldir. Bunlar kısaca aşağıda açıklanmıştır ve Şekil 1.5’de şematize edilmiştir.



**Şekil 1.5.** Muhtemel Polimer – kil nanokompozit yapıları

### 1.2.1. Faz ayrışık yapı

Polimer kil kompozit yapısının bu tipi polimer ve kil materyali arasındaki çekim kuvveti çok zayıf olması durumunda görülür. Bunun temel nedeni polimer materyalinin kil tabakaları arasındaki interkalasyonu (ayrışımını) başaramamasındandır. Bu durumdaki faz ayrışık yapıli kompozit malzeme ancak mikro kompozit yapı olarak tanımlanabilir, nanokompozit olarak tanımlanamaz. Bu nedenle bu tür polimer kil kompozit malzemelerinin özelliklerindeki gelişim iyi düzeyli değildir, kısmi bir değişim söz konusudur [10].

### 1.2.2. Aralanmış (Intercalated) yapı

Polimer kil nanokompozitinin üretimi esnasında şayet polimer zincirleri sadece kil tabakaları arasında kısmi bir aralanmaya neden oluyor ise aralanmış bir yapı oluşur. Aralanmış polimer kil nanokompozitlerinin durumunda kil tabakaları arasındaki aralanma (geçişleme) mesafesi polimer zincirlerinin interkalasyon (aralanma) prosesine oldukça bağlıdır. Zira polimer zincirleri tabakalar arasına hangi düzeyde yerleşebiliyor ise aralanma mesafesi de yani tabakalar arası mesafe o düzeyde değişim gösterecektir. Ne kadar çok polimer zinciri kil tabakaları arasına yerleşir ise tabakalar arası mesafede o kadar çok genişleme gösterecektir.

### 1.2.3. Dağılmış (Exfoliated) yapı:

Kil tabakalarının yapı içerisinde bireysel levha halinde tamamen dağılımlarının ve polimer faz içerisinde homojen yapı sergilemeleri neticesinde exfoliated yani dağılmış yapı elde edilir. Beklenildiği gibi polimer matris içerisinde tamamen ve rastgele dağılmış kil levhalarının, elde edilen polimer kil nanokompozitinin mekaniksel, termal, bariyer gibi karakteristik özelliklerinin gelişiminde önemli rol üstlenebilmektedir (oynayabilir). Bununla birlikte tam anlamı ile exfoliye tip yapıların eldesi pratik durumlarda zorlu olabilir. Ama exfoliye tip yapıların başarılması durumunda üstün özellikler elde edilebilir.

### 1.3. Kil Materyallerinin Sınıflandırılması

Kil sınıflandırılmasına yönelik kısaca bilgi verilirse, genel anlamda iki ana sınıflandırma söz konusu olur. Bunlar doğal kiler ve sentetik kilerdir. Tüm kil materyallerinin bileşimi alternatif oranlarda  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{AlO}_6$  bileşimlerine sahiptir. Bu bileşenlerin farklı düzenlenmeleri neticesinde doğal kil mineralleri 2:1 ve 1:1 oranlarında alt sınıflandırılmalarda yer alabilirler. Daha iyi bir anlama için genel bir kil sınıflandırılması Tablo 1.1’de gösterilmiştir.

**Tablo 1.1. Killerin sınıflandırılması**

|     |     |                                                       |                                                                         |
|-----|-----|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Kil | 2:1 | - Vermikulit                                          |                                                                         |
|     |     | - Pirolit                                             | ▪ Pirolit<br>▪ Talk                                                     |
|     |     | - Simektit                                            | ▪ Bentonit<br>▪ Sepiolit<br>▪ Hektorit<br>▪ Laponit<br>▪ Montmorillonit |
|     |     | - Mika                                                | ▪ Paragonit<br>▪ Muskovit                                               |
|     | 1:1 | - Rektorit<br>- Kaolinit<br>- Halloysit<br>- Krizotil |                                                                         |

Günümüzde organo kil hazırlamak için kil minerallerinin organik modifiye edici ajanlarla modifiye edilmesine yönelik araştırmalar sürdürülmektedir. Bunun temel sebebi organik olarak modifiye edilmiş kil minerallerinin polimer matris içerisinde takviye elemanı olarak kullanılması ve buna yönelik büyük bir potansiyele sahip olmasındandır. Bu durumda takviye edilen kilin türüne bağlı olarak polimer kil nanokompozitlerinin özellikleri değişim göstermektedir. Bununla birlikte kil temelli polimer nanokompozitleri büyük bir skalada üretilirken son kullanım özelliklerinin etkilenebileceği proseslerinde etkin şekilde seçilmesi gereklidir. Bu nedenle kil minerallerinin uygun ajanlar ile organik modifikasyonu ve organomodifiye edilmiş killerin hangi tür polimerik malzemelerin içerisinde katkılандırılacağı ve buna yönelik uygun proses şartlarının sağlanması zorunludur. Bu amaç doğrultusunda yukarıda da değinildiği gibi farklı kil türleri üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ancak mevcut tezimizde bunların tamamına değinilmemiştir. En çok tercih edilen simektit ana türü kil tipleri üzerinde yapılan çalışmalardan bazılarına kısaca değinilmiştir.

Zira simektit killeri 2:1 silikat ailesinin alt kategorisinde yer almaktadır. Simektit yapısı bir oktahedral alümina tabakasını içermektedir. Bu oktahedral yapı tetrahedral

yapılı iki silika tabaka arasına yerleşmiştir. Genel olarak su molekülleri simektit kilinin tabakaları arasındaki mevcut boşlukta farklı oranlarda ve miktarlarda bulunur. Silikat ve gibsitin 2:1 oranındaki dizilişi, iki kil levhası arasındaki mevcut galerilerin negatif yüklenmesine neden olur. Galerilerdeki negatif yükler alkali metaller ve alkali toprak metaller ile dengelenir. Bilindiği üzere bu metaller doğal olarak katyonik karakterlidir. İki kil levhasının tabakaları arasında aynı zamanda güçlü Van der Waals kuvvetleri de mevcuttur [11].

Simektit kilinin en yaygın örnekleri arasında montmorillonit (MMT), bentonit, laponit gibi kil türleri örnek olarak verilebilir. Bu killerin tamamı benzer molekül formülüne sahiptir.  $[(Ca, Na, H) (Al, Mg, Fe, Zn)_2 (Si, Al)_4 O^{10-} (OH)_2 \cdot nH_2O]$ , burada “n” simgesi kil tabakaları arasında olabilecek su miktarının göstermektedir [11]. Tüm simektit killeri yüksek oranda hidrofilik özellik gösterir ve bu killeri sadece poli(vinil alkol) veya poli(etilen oksit) gibi hidrofilik karakterli polimerlerde karışabilirler [12]. Bu sınırlamayı ortadan kaldırmak için organofilik (hidrofobik) karakteristikler simektit kil materyallerinin içerisine dahil edilmelidir. Bu durumda, organofilik simektit kil materyalleri endüstriyel olarak temin edilebilen geniş ölçekli hidrofobik polimerlerle kolayca karıştırılabilir. Simektit killeri bireysel kil levhalarının boşluklarında yer alan inorganik katyonların uzun zincirli, yüksek hacimli uç kısmında pozitif yük taşıyan hidrofobik, alifatik, organik, katyonik surfaktanlar (yüzey aktif madde) ile katyon değişimi gerçekleştirilebilir ve killeri organofilik karaktere dönüştürülebilir. Modifikasyon prosesi simektit kil materyallerinin yüzey serbest enerjisinin düşmesine neden olur ve polimer matrislerinin ıslatma (karışabilirlik, tutunabilme uyumu) özelliklerinin gelişimine yardımcı olur. Buna ilave olarak katyonik baş gruba takılı hidrofobik uzun zincirli alifatik kuyruk sayesinde simektit kil materyallerinin tabakalar arası mesafesi olarak tanımlanan “d-mesafesi”nde artış gözlenir.

#### **1.4. Montmorillonit Takviyeli Polimer Nanokompozitler**

Simektit kilinin alt sınıflarında yer alan birkaç kil arasında montmorillonit kili çok sayıda polimer matrisinin içerisinde potansiyel bir takviye edici-güçlendirici materyal olarak geniş çapta araştırılmıştır. Bu durum MMT kilinin kolayca temin edilebilmesinden ve modifikasyon sonrasında geniş bir yüzey alanı sergilemesindendir. Bütün bu özellikler MMT kilini tamamen dağılma için (exfoliasyon) ve tabakalar arası bölgelerde polimer

zincirlerinin araya girmesine (interkalasyon) olanak tanır. Bu nedenle diğer killere göre daha çok tercih edilmekte ve üzerinde yaygın çalışmalar yapılmaktadır. MMT kilinin modifikasyonu ve polimer nanokompozitlerindeki kullanımlarına yönelik ve ayrıca bu nanokompozitlerin farklı karakteristik özelliklerinin incelenmesine yönelik literatürde görülen bazı çalışmalara aşağıda kısaca değinilmiştir.

MMT yukarıda da değinildiği gibi tabakalı bir silikat kilidir ve plaka benzeri yapıya sahiptir. Kimyasal bileşimi  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  şeklindedir [1-rev]. MMT kil materyallerinin kuaterner amonyum surfaktanları ile modifiye edilmiş şekli genellikle “Cloisit” olarak tanımlanır [13]. Cloisit’in bir çok türü polimer matrisleri içerisinde dolgu materyali olarak kullanılmıştır. Organomodifiye edici grup olarak kullanılan amonyum surfaktanlarının değişimine bağlı olarak Cloisit türleri de oldukça farklılık gösterebilmektedir. Bu Cloisit yapıların yer aldığı çalışmalar literatürde yaygındır. Örneğin MMT’in üç farklı türü –Cloisit 10A, Cloisit 6A ve Cloisit 30B’nin poli(bütilen tera fitalat) matris içerisinde katkılandırılma etkileri araştırılmış ve Cloisit 6A’nın katkılandırıldığı polimer matrisin ancak mikro kompozitler oluşturabildiği tespit edilmiştir [14]. Bu durum Cloisit 6A’nın yüksek hidrofobik özelliğinden dolayı polimer ve Cloisit 6A arasındaki karışabilirliğin düşük olmasından kaynaklandığı bildirilmiştir. Öte yandan Cloisit 10A ve Cloisit 30B kullanılması durumunda polimer organo kil uyumunun iyi düzeyli olduğu ve edilen kompozitlerin interkale (aralanmış) tür nanokompozitler olduğu ve bu nanokompozitlerin germe-çekme kuvvetlerinin-özelliklerinin iyileşmesine neden olmuştur.

Poliüretanın mekanik özelliklerinin gelişimine yönelik yapılan bir çalışmada Cloisit 30B’nin yükleme miktarının etkisi araştırılmıştır [15]. Poliüretan/Cloisit 30B nanokompozitleri yerinde polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmış ve final nanokompozitler tamamen dağılmış yapı olan exfoliye tip yapı sergilemişlerdir. Bu sonuç poliüretan matris içinde Cloisit 30B’nin iyi düzeyli dağılıma sahip olduğunu göstermiştir. Poliüretan matris içinde Cloisit 30B’nin ağırlıkça %8 oranında katkılandırılmasıyla nanokompozitin çekme mukavemeti ve depolama modülünün %100 ile %120 oranında geliştiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte tur kesme mukavemeti poliüretaninkine göre yaklaşık iki kat arttığı bulunmuştur. Yapılan çalışmalar poliüretan matris içine Cloisit 30B’nin ilavesi ile poliüretanın termal stabilitesindeki değişimde aynı zamanda araştırılmıştır ve termal stabilitede önemli bir artışın olduğu gözlemlenmiştir.

Poliüretan/Cloisit 30B nanokompozitlerinin mekaniksel ve termal karakteristiklerindeki değişimin incelendiği bir çalışmada nanokompozitlerin hazırlanması için aşırı dallanmış poliöl ajanın kullanılmıştır. Poliüretan/aşırı dallı poliöl kompozitleri ile karşılaştırıldığında, Cloisit 30B katkılı nanokompozitlerin termal stabilitelerinin yaklaşık 9 °C daha arttığını ve aynı zamanda çekme kuvvetinin yaklaşık %141 ve depolama modülünün ise %22 dolaylarında arttırdığı gözlemlenmiştir. Araştırılan özelliklerdeki bu artışın sebebinin poliüretan zincirleri arasında çok dallı polioldaki hidroksil gruplarının fazlalığından kaynaklanan çapraz bağlanma ve Cloisit 30B'nin karakteristik etkisinden kaynaklanmaktadır.

Organomodifiye montmorillonit killerin poli (etil akrilat) içerisine katkılандırıldığı bir çalışmada, poli(etil akrilat)/organomodifiye MMT kil nanokompozitleri yerinde polimerizasyon (in-situ) polimerizasyon metodu ile hazırlanmış ve nanokil yapılarının tamamen dağılmış şekli olan exfoliye tip yapıların oluştuğu bildirilmiştir [16]. MMT killeri olarak Cloisit 20A ve Cloisit 30B killeri kullanılmıştır. Bu killerin varlığı etil akrilat monomerinin polimerizasyon hızının artmasına katkıda bulunmuştur. Bunun sebebinin organomodifiye MMT kilinin etil akrilat monomerindeki karbonil grubu ile olan çekim kuvvetindendir. Poli (etil akrilat) / organomodifiye kil nanokompozitlerinin katkısız poli (etil akrilat) polimerine göre camsı geçiş sıcaklığının yaklaşık 15 °C – 17 °C bir artış sergilemiştir.

Organomodifiye montmorillonit kilinin farklı tip kauçuk polimerlerinin özelliklerinin üzerindeki etkisinin araştırıldığı çalışmalar da yaygındır.

Sadhu ve arkadaşları tarafından rapor edilen bir çalışmada doğal MMT kilinin oktadesil amin olarak isimlendirilen bir organomodifiye edici ajan ile modifiye edildiği bildirilmiştir [17]. Oktadesil amin modifiyeli MMT kilinin farklı ağırlıkça yüklendikleri stiren bütadien kauçuğun nanokompozitlerinin saf polimerlere göre olan değişimi araştırılmıştır. Ağırlıkça %4 katkılı bu organomodifiye kilinin stiren bütadien kauçuğunun mekaniksel özelliklerinde önemli bir artışın olduğunu sonuçlandırmışlardır.

Diğer bir çalışmada doğal kauçuğun içerisine farklı bileşimlerde Cloisit 15A organomodifiye MMT kili katkılандırılarak eriyikte birleştirme metodu ile polimer kil nanokompozitleri hazırlanmıştır ve çok sayıda mekaniksel özelliğinin muazzam düzeyde değiştiğini gözlemlemişlerdir. Eriyikte birleştirme metodu ile doğal kauçuğun Cloisit 15A

varlığındaki nanokompozitlerinin hazırlanması aynı zamanda vulkanizasyon reaksiyonlarının (çapraz bağlama) desteklenmesine yardımcı olmuştur [18].

Stiren bütadien kauçuğunun özelliklerindeki değişimin araştırılması amacıyla doğal MMT kili farklı organik aminler ile organomodifiye edilerek polimer içine katkılandırılması gerçekleştirilmiş, bu farklı zincir uzunluklu organik modifiye edici amin gruplarının kauçuk polimeri üzerindeki değişimi incelenmiştir [19]. Özellikle daha uzun organik zincirli amin fonksiyonel grupları ile modifiye edilmiş kil katkılı polimer nanokompozitlerinin daha kısa zincirli amin gruplu olanlara göre üstün termal ve mekaniksel özellikler sergilemişlerdir.

Yapılan diğer bir çalışmada late-blendleşme tekniği doğal Na-MMT/stiren bütadien kauçuğu ve doğal kauçuk/Na-MMT nanokompozitlerinin hazırlanması için kullanılmıştır. Özellikle doğal Na-MMT kilinin kullanıldığı nanokompozitlerin hazırlanması için adapte edilmiş bu spesifik teknik saf katkısız polimer türleri ile karşılaştırıldığında dinamik mekaniksel ve reolojik (akışkanlık-viskozite) özelliklerin gelişimine katkı sağlamıştır [20].

Benzer olarak ticari öneme sahip polistiren, polikarbonat, poliamit, poli(akril amit), poli(vinil klorür), poli(metil metakrat) gibi polimerlerin içine modifiye edilmiş MMT nanokillerinin katkılандırıldığı farklı bileşimli ve türden polimer kil nanokompozitleri farklı yöntemlerle hazırlanmıştır.

Bu çalışmalardan birinde, polistiren/dioktadesil amonyum değişimli modifiye MMT kil nanokompozitleri eriyikte birleştirme metoduyla hazırlanmış aralanmış yapı (interkale) sergilemiştir. Öte yandan mono oktadesil amonyum modifiye MMT kili ile desteklenen polistiren nanokompozitleri nano yapıdan ziyade mikro kompozit yapı oluşturmuştur [21]. Eriyikte birleştirme yöntemi ile yerinde polimerizasyon yöntemi karşılaştırıldığında polistiren nanokompozitlerin hazırlanmasında stiren monomerinin kil galerileri arasında nüfuz etme etkisinin yerinde polimerizasyon metodunda daha yüksek olduğu ve dolayısıyla tamamen dağılmış (exfoliye) yapıların oluşumu daha muhtemeldir. Bunun nedeni kullanılan surfaktan moleküllerinin daha uzun organik zincirler ile modifikasyon prosesi sonucunda elde edilen kil yapılarının “d-mesafesi”nin daha genişlemesindendir.

MMT kilinin organik modifikasyonunda reaktif fonksiyonel grup olarak bisfenol grubunun kullanımı neticesinde polikarbonat temelli nanokompozitlerin exfoliye tip

yapıların oluşumuna önemli derecede katkı sunmuştur [22]. Ancak herhangi bir reaktif fonksiyonel grubun kullanılmadığı nanokompozitler ise faz ayrışımına neden olmuştur.

Diğer bir çalışmada poliamit-6 (nylon-6) matrisli polimer kil nanokompozitlerinin hazırlanması amacıyla MMT kili organik modifiye edici bir grup olan trihekziltetradesil fosforyum grubu ile modifiye edilen MMT kili kullanılmıştır. Çalışmada ayrıca nylon-6 nanokompozitlerinin morfolojisi üzerinde modifikasyonun etkisi, ticari modifiye MMT kil katkılı nylon-6 nanokompozitleri ile karşılaştırılmıştır. Nylon-6 matrisi içerisinde MMT kilinin tamamen dağıldığı exfoliye tip yapılar yeni modifiye edici gruplu MMT kilinde sağlanmıştır. Ticari olan MMT kil katkılı kompozitler daha az oranda dağılım sergilemiştir [23].

Poli(akril amit)/Cloisit 20A nanokompozitlerinin hazırlanmasında aşılama yaklaşımı kullanılmıştır [24]. Bu teknikte, Cloisit 20A kili, vinil triklorosilan bileşiği ile modifikasyonu sağlanmış ve vinil fonksiyonel gruplu Cloisit 20A modifiye kili hazırlanmıştır. Böylece kilin yapısındaki hidroksil uç gruplar vinil kökü ile yer değiştirmiştir. Sonrasında bu kil gerekli miktardaki akril amit monomerinin içerisine eklendikten sonra serbest radikalik polimerizasyon prosesi ile polimerleştirilmiştir. Yüzey-başlatmalı graflaşma tekniği radikalik polimerizasyon ile eşlik etmesi sonrasında elde edilen poli(akril amit)/ Cloisit 20A nanokompozitlerinin termal davranışlarında oldukça önemli değişimler tespit edilmiştir. Örneğin bu nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklığı 60 °C daha yüksek çıkmıştır.

Akrilonitril bütadien stiren (ABS) polimer içerisine dimetilhekzadesilimidazolyum organik modifiye edici grup ile modifiye edilmiş MMT kili farklı oranlarda katkılanmıştır. Elde edilen ABS/organo kil nanokompozitlerinin özellikleri alkil amonyum gruplar ile modifiye edilen MMT kil katkılı ABS kompozitleri ile karşılaştırılmıştır. İmidazolyum gruplu MMT kil katkılı nanokompozitlerin daha yüksek termal stabilite gösterdikleri belirlenmiştir. Ayrıca imidazolyum gruplu kil nanokompozitlerinin 200 °C 'ye kadar işlenebilirliğinin söz konusu olduğu ancak alkilamonyum gruplu MMT kil katkılı ABS polimerik nanokompozitlerinin işlenebilirlik sıcaklıklarının olmadığını tespit etmişlerdir [25].

Montmorillonit kili takviyeli polimer nanokompozitlerinin farklı yöntemlerle hazırlanmasına yönelik birçok çalışma araştırma laboratuvarımızda da gerçekleştirilmiştir. Bunlardan bazılarını aşağıda kısaca değinilmiştir.

Önceki çalışmalarımızın birinde sodyum montmorillonit kili vinilbenzildimetilhekzadesilamonyum klorür organomodifiye edici grup ile kation değişimi gerçekleştirilmiş ve farklı oranlarda (%1 - %5) polistiren içerisine katkılanarak bir seri polistiren/organokil nanokompoziti hazırlanmıştır. Bu nanokompozitlerin hazırlanmasında yerinde polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Hazırlanan polistiren kil nanokompozitlerinin exfoliye tip dağılım sergilediği X ışını kırınımı (XRD) tekniği ile belirlenmiştir. Nanokompozitlerin termal davranışları termogravimetrik (TGA) analiz yöntemi ile analiz edilmiştir [26].

Diğer bir çalışmamızda, 2-metakriloloksietiltetradesildimetil amonyum bromür (MTAB) kuaterner amonyum tuzu Na-MMT doğal kilinin organik modifikasyonunda kullanılarak organomodifiye montmorillonit (OMTAB) kili hazırlanmıştır. Yerinde polimerizasyon yöntemi kullanılarak poli(metilmetakrilat)-OMTAB kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. FT-IR tekniği ile nanokil ve polimer nanokompozitlerin spektral karakterizasyonu başarılmıştır. XRD tekniği ile nanokompozitlerin morfolojisi araştırılmış ve kil tabakalarının polimer içerisinde exfoliye tip dağılım gösterdiği belirlenmiştir. PMMA/OMTAB nanokompozitlerinin termal ve ayrıca optik özellikleri araştırılmıştır. Katkısız PMMA'nın termal bozunma sıcaklığı 235 °C; %5 kil takviyeli nanokompozitin bozunma sıcaklığı 256 °C olarak ölçülmüştür. Ayrıca spin kaplama tekniği ile hazırlanan polimer nanokompozit ince filmlerinin UV-VIS ölçümleri alınarak optik özellikleri belirlenmiştir. %1, %2 ve %3 kil katkılı nanokompozitlerin 320 nm dalga boyundaki kırılma indisi değerleri sırası ile 2.2, 2.9 ve 3.9 olarak ölçülmüştür [27].

Yukarıda bahsedilen ticari polimer matrislerinin haricinde araştırma laboratuvarımızda heterosiklik polimer içerikli nanokompozitler de hazırlanmıştır. Örneğin yapılan bir çalışmamızda benzofuran içerikli bir polimer olan poli(2-(5-bromobenzofuran-2-il)-2-oksaetilmetakrilat) polimer içerisine organomodifiye montmorillonit kil katkılanarak ve yerinde polimerizasyon yöntemi ile heterosiklik karakterli polimer kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Karakterizasyonlar FT-IR, XRD ve SEM teknikleri ile başarılmıştır. XRD analizinde 2 teta – 10 teta kırınım açısı bölgesinde kilden kaynaklanan herhangi bir pikin görülmemesi yapıların exfoliye tipi olduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca nanokompozitlerin SEM görüntülerinden kil tabakalarının nano ölçekte dağılım sergilediğini göstermiştir. Benzofuran polimer kili kil nanokompozitlerinin termal bozunma sıcaklıklarının katkısız benzofuran polimerine göre 5-14 °C daha yüksek olduğu

belirlenmiştir. Nanokompozitlerin optiksel karakterizasyonu UV-VIS spektrofotometresi ile araştırılmış ve nanokompozitlerin geçirgenlik değerleri artan kil yüklenmesi ile daha düşük değerlere kaydığı gözlemlenmiştir. Ayrıca çalışmada kırılma indisi, optik bant boşluğu, osilatör parametreleri, dielektrik sabitleri, optik spektrum momentleri ve Urbach enerjisi gibi optik parametreler rapor edilmiştir. Artan kil yüklenmesine bağlı olarak optik bant boşluğu (yasak bant aralığı) değerleri 3.34 eV'dan 2.92 eV'a değişim göstermiştir [28].

Diğer bir çalışmamızda farklı oranlarda organomodifiye kil katkılanmış benzofuran yan gruplu polimer - kil nanokompozitleri yerinde polimerizasyon tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. X ışını difraksiyon analizi silikat parçacıklarını polimer matris içerisinde exfoliye tip yapıyla dağıldığını göstermiştir. Nanokompozitlerin termal stabiliteleri polimer içerisinde organosilikat yüklenmesi ile artış göstermiştir. %5 organosilikat katkılı nanokompoziti termal bozunma sıcaklığı %10 kütle kaybı için saf polimere göre 14 °C daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca çalışmada nanokompozitlerin termal bozunma kinetiği literatürde mevcut kinetik modeller kullanılarak %12 - %22 bozunma aralığında detaylıca analiz edilmiştir. Heterosiklik bir molekül türevli olan benzofuran yapıları polimer kil nanokompozitlerinin aktivasyon enerji değeri kil yüklenmesine bağlı olarak yükselmiştir. Bu sonuç ilave edilen organosilikat fazı ile nanokompozitlerin aktivasyon enerjileri arasında pozitif bir ilişkinin varlığını kanıtlamıştır [29].

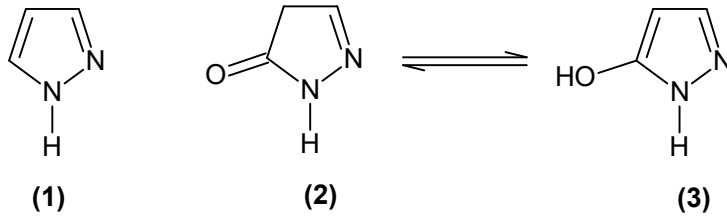
Diğer bir çalışmada heterosiklik bileşik türevlerinin önemli bir üyesi olan bir kumarin yan dallı yüzey aktif monomeri (surfaktan-surfmer) sentez ve karakterizasyonu araştırılmıştır. Hedeflenen yüzey aktif monomeri, 7-metakriloksikumarin-4-il-trimetilhekzadesil amonyum klorür, yüzey aktif bileşiktir. Bu bileşiğin sentezi üç aşamada gerçekleştirilmiş ve buna yönelik uygun bir sentez şeması Kurt ve ark. [30] tarafından önerilmiştir. Yüzey aktif monomerlerinin sentezine yönelik literatürde farklı birtakım çalışmalar olmasına rağmen kumarin yan dallı yüzey aktif monomer sentezi literatürde görülmemiştir. Dolayısıyla, bu çalışma kumarin gibi önemli bir heterosiklik grubu barındırdığından ve ilk defa rapor edilmesi açısından oldukça özgün bir çalışma örneği teşkil etmiştir [30].

Yukarıda sentezinden bahsedilen kumarin türevli yüzey aktif monomer (surfmer) olan 7-metakril oksikumarin-4-il-trimetilhekzadesil amonyum klorür bileşiği doğal montmorillonit kili arasında katyon değişimi gerçekleştirilerek yeni bir kumarin türevli

organo modifiye kil hazırlanmıştır. Buna yönelik deneysel prosedür ve karakterizasyonlar ilgili çalışmada detaylıca açıklanmıştır [31]. Hazırlanan bu organomodifiye kil %1 - %5 oranlarında metilmetakrilat monomeri içerisine katkılanarak yerinde polimerizasyon tekniği ile polimerleştirilmiş ve sonrasında PMMA/kumarin katyon değişimli OMMT nanokompozitleri hazırlanmıştır. Bu çalışmada kumarin modifiyeli organo kilin hazırlanan poli(metilmetakrilat) nanokompozitlerinin morfolojilerinin exfoliye yapıda olmasında önemli bir rol üstlendiği, XRD analizlerinden belirlenmiştir. TGA ve DSC teknikleri kullanılarak nanokompozitlerin termal bozunma ve camsı geçiş sıcaklıklarındaki değişim irdelenmiştir. Özellikler rapor edilen bu çalışma kilin kumarin gibi hacimli bir heterosiklik grup tarafından modifiye edilebileceği ve heterosiklik yeni bir surfmer yapı ile bu modifikasyonun gerçekleştirilebileceği kanıtlanmıştır [31].

Yeni heterosiklik türevli polimer kil nanokompozitlerinin sentezine yönelik gerçekleştirilen bir çalışmamızda ise kumarin türevli bir polimer olan poli(3-asetilkumarin-7-il-metakrilat) ve farklı oranlarda organo kil katkılanıldığı nanokompozitleri hazırlanmıştır. Bu çalışmada polimer kil nanokompozitlerin hazırlanmasında çözeltide birleştirme tekniği kullanılmıştır. Organo kil olarak Nanomer L28E (%25 - 30 trimetil steril amonyum) hazır temin edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak 3-asetilkumarin-7-il-metakrilat monomerinin serbest radikalik polimerizasyonu ile homopolimeri sentezlenmiş sonrasında ise çözeltide birleştirme prosedürü takip edilerek farklı oranlarda OMMT kil katkılanılması gerçekleştirilmiş ve bir seri saflaştırma işlemleri neticesinde kumarin polimer/OMMT kil nanokompozitleri hazırlanmıştır. Genellikle çözeltide birleştirme metodu ile hazırlanan nanokompozitler interkale (aralanmış) yapılar gösterirken, çalışmamızda bu yöntem kullanılmasına rağmen nanokompozitler için arzu edilen yapı olan exfoliye (dağılmış) morfolojik yapı başarılmıştır. Bu sonuçlar XRD analizi ile kanıtlanmıştır. Çalışmada termal analiz ile nanokompozitlerin saf polimere göre termal davranışlarının ve aktivasyon enerjisi gibi parametrelerin değişimi rapor edilmiştir [32].

Bilindiği gibi pirazoller (veya 1H-pirazol) (1), beşli halka sistemlerinde iki azot atomu içeren heteroaromatik moleküller sınıfındaki bileşiklerdir. Bu halka yapısında ilave olarak bir ketonik grubun bağlanmasıyla oluşan yapı pirazolon (veya 1H-pirazol-5(4H)-on) (2) yapısına dönüşmekte ve son olarak pirazolon halkasındaki tautomerleşme sonucunda oluşan yapı ise pirazolol (veya 1H-pirazol-5-ol) olarak adlandırılır (3) [33-35].



**Şekil 1.6.** Pirazol, pirazolon ve pirazolol halkalarının şematik gösterimi

Pirazol/pirazolonların yaygın özellikleri arasında sitotoksik, antienflamatuar, antimikrobiyal, antioksidan, antiviral, oral hipoglisemik aktivite, analjezik, vb. özellikler ön plandadır [34]. İlave olarak, bu bileşikler, herbisitlerin, sıvı kristallerin, boyaların, termal olarak kararlı polimerlerin hazırlanmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır [35]. Pirazolonların farklı biyokimyasal ve fizikokimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle bu bileşiklerin sentezinde yeni bilimsel araştırma programları geliştirilmiştir. Bu bağlamda pirazolonlar geleneksel olarak beta-keto esterlerin hidrazin türevleri ile asidik ortamda yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonlarından hazırlanmaktadır. Ayrıca katı faz sentez reaksiyonu, benzoil hidrazonların silil enolatlarla katalitik ortamda iki aşamalı reaksiyonu, mikrodalga sentez yöntemi, çözücüsüz ortam reaksiyonu literatürde rapor edilmiştir [33,35].

Pirazol türevli polimerlerin yapısal özellikleri küçük moleküller şeklindeki yapılardan farklıdır. Bu durum pirazol türevli polimerlerin iyi tanımlanmış fonksiyonel polimerler sınıfında yer almasına olanak tanır. Buna neden olan en önemli faktör, pirazol halkasının iki adet  $\pi$  bağı içermesi ve ayrıca yapısında iki hetero atom barındırmasıdır. Böylece pirazol halkası içeren polimerlerin elektro-optik özellikleri ve termal özellikleri ön plana çıkmaktadır. Bu polimerler, çeşitli diyotlar ve transistörler gibi elektro-optik parçalar için önem arz eden kırılma indisi, absorpsiyon, optik bant aralığı gibi üstün optik özellikleri sayesinde yarı iletken sınıfında kullanılabilirler [36-38]. Öte yandan, polimer ana zincirindeki mevcut hacimli halka ve pi elektron yoğunluğu nedeniyle polimerlerin segmental hareketleri kısıtlanabilmekte ve termal stabil polimer eldesine olanak tanıyabilmektedir [39]. Literatürde pirazol türevli polimerlerin termal özelliklerini araştıran bazı çalışmalar vardır. Bunlardan biri Connell ve arkadaşları tarafından bildirilmiş olup, bu çalışmada, bis-hidrazinlerin asetilenik ketonlar ve esterler ile reaksiyonları kullanılarak termal olarak kararlı polipirazoller hazırlanmıştır [40]. Moore ve Mehta, bis-kloro viniliden

siyanürler ile diaminlerin reaksiyonunu kullanarak polipirazolleri sentezlemek amacıyla yeni bir sentetik yaklaşım rapor etmiştir. Vinilik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonunu kullanarak sentezlenen polipirazollerin termal stabilitesini arttırmayı başarmışlardır [41].

Yukarıda bahsedildiği gibi, pirazol/pirazolon türevleri ile ilgili bildirilen çalışmaların çoğu, farklı organik sentez reaksiyonları ve bazı uygulamalar kullanılarak küçük moleküllerin sentezine yöneliktir. Literatür bilgimiz dahilinde pirazol gruplu polimerlerin, özellikle pirazol yan gruplu metakrilat polimerlerin sentezine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Pirazol siklik polimer/silikat nanokompozitlerin sentezine ve ayrıca bunların özellikle de termal bozunma kinetiğinin araştırıldığı çalışma maalesef literatürde görülmemektedir. Bu kapsamda, mevcut çalışmanın temel amacı, farklı oranlarda organokil takviyesi ile elde edilen yeni pirazol polimer matriksli poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin hazırlanmasını ve kil ilavesine bağlı olarak nanokompozitlerin morfolojisi, termal özellikleri ve kinetiksel parametreler üzerindeki değişimi irdelemektir.

## **2. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Çalışmamızda reaktif malzeme olarak kullanılan etil benzoilasetat, fenilhidrazin, metakriloil klorür, trietil amin, saf montmorillonit kili (K-10), benzoil peroksit başlatıcısı ve çözücü olarak kullanılan etil asetat, aseton, asetik asit, kloroform, etanol, tetrahidrofur, dietil eter Sigma-Aldrich firmasından hazır temin edildi. Etil alkol ve metil alkol teknik olarak temin edildi.

### **2.2. Kullanılan Cihazlar**

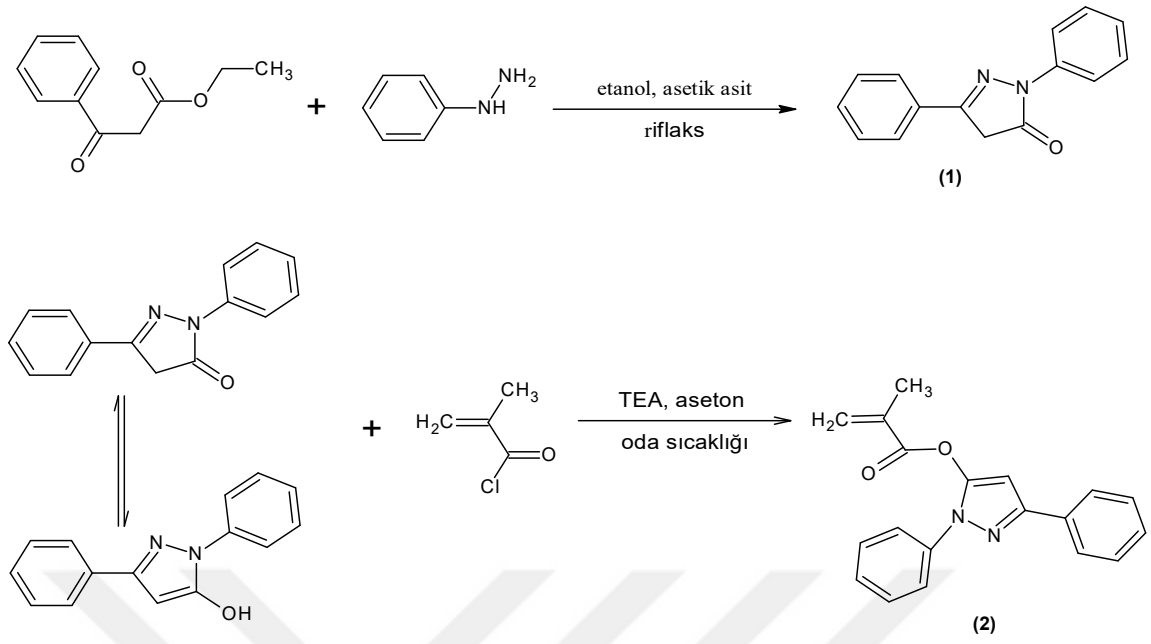
Sentezlenen bileşiklerin FTIR karakterizasyonunda Perkin Elmer Spectrum 100 kullanıldı. NMR karakterizasyonunda Bruker 300 MHz NMR spectrometer cihazı kullanıldı. Polimerik malzemelerin TGA analizleri SEIKO SII TG/DTA 7300 ile başarıldı. Rigaku D/Max-2200 X-Ray Diffractometer (equipped with a Cu-K $\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.15418$  nm, and Ni filter) kullanılarak malzemelerin XRD analizleri başarıldı.

### **2.3. Pirazol Türevli 1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat (DPMA) Monomerinin**

#### **Sentezi**

Pirazol türevli bir monomer olan DPMA monomerinin sentezi önceki çalışmamız kapsamındaki benzer deneysel prosedürler takip edilerek yeniden başarılmıştır [39]. Bu amaç kapsamında, ilk olarak, 1,921 gram etil benzoilasetat, 1,081 gram fenil hidrazin, 25 ml etanol ve katalitik miktarda asetik asit 50 ml'lik tek boyunlu reaksiyon balonuna ilave edildi ve 12 saat boyunca reflaks edildi. Karışım su içinde çöktürüldü ve sonrasında ham ürün etanolde kristallendirilerek 1,3-difenil-5-pirazolon (1) bileşiği elde edildi.

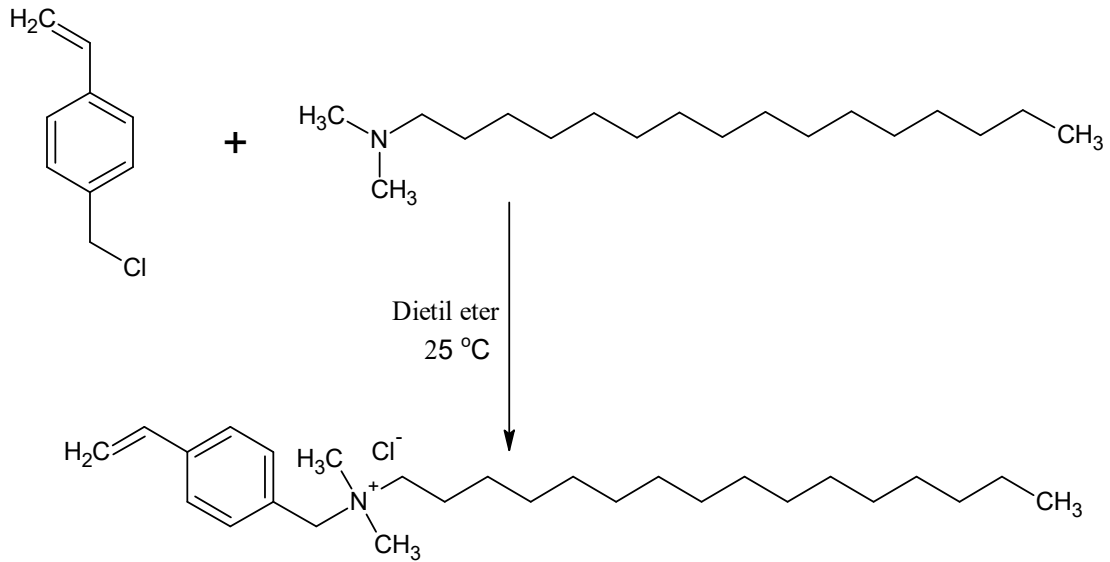
İkinci aşamada, DPMA monomeri (2) sentezlendi. Bu amaçla, 2.3627 gram 1,3-difenil-5-pirazolon, 1.0453 gram metakriloil klorür, 1.0119 gram trietilamin ve 50 ml aseton, 100 ml'lik tek boyunlu bir reaksiyon balonuna eklendi ve oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıldı. Ham ürün sırasıyla su içinde çöktürüldü ve etanolde yeniden kristallendirildi.



**Şekil 2.1. DPMA monomerinin sentezi**

#### 2.4. Vinilbenzildimetilhekzadesil Amonyum Klorür (VHAC) Surfmer Sentezi

Organik modifiye edici grup özellikli bir yüzey aktif monomer (surfmer) olan vinilbenzildimetilhekzadesil amonyum klorür kuaterner amonyum tuzu, vinilbenzil klorürün dimetilheksadesilamin ile dietil eter çözücü ortamındaki kuaternarizasyon reaksiyonuyla Şekil 2.2’de gösterildiği gibi yeniden sentezlendi [29].



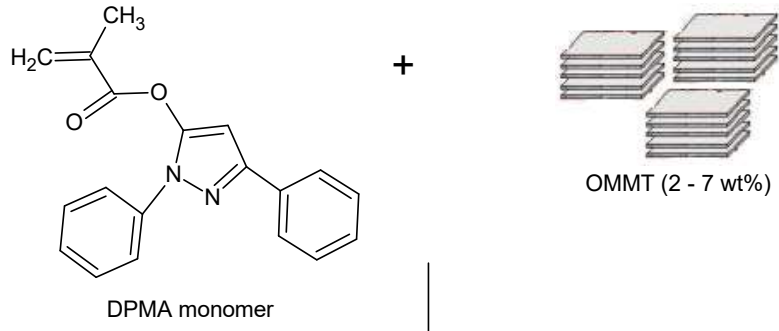
**Şekil 2.2. VHAC surfmer sentezi**

## 2.5. Organomodifiye Kil (OMMT) Sentezi

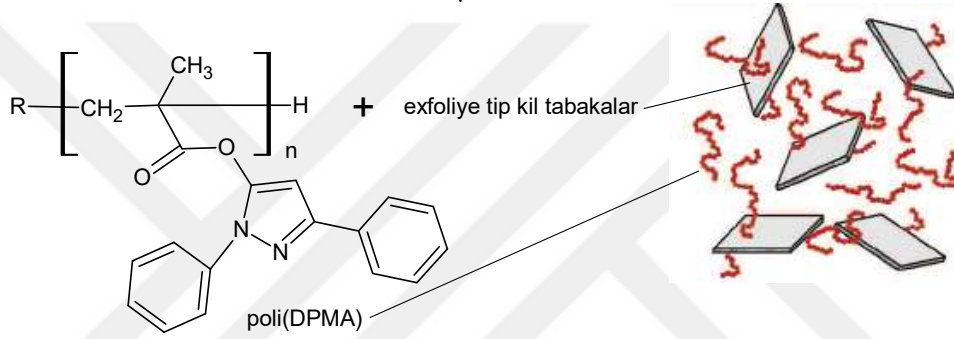
Organomodifiye kili (OMMT) sentezlemek için ilk olarak saf doğal Na-MMT kili (1.5 g), 750 ml damıtılmış suya ilave edildi ve ortam sıcaklığında yaklaşık 12 saat süreyle karıştırıldı. Daha sonra sulu sentezlenen surfmer çözeltisi (0.84 g, kilin katyon değişim kapasitesinin (CEC) kütlece %10'undan fazlası) bu kil süspansiyonuna karıştırıldı ve tekrar ortam sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Katyon değişimi başarılı olmuş kil (OMMT) daha sonra süzüldü ve damıtılmış su ile yıkandı ve kurutuldu. OMMT havanda öğütüldü ve 21 mikronluk elekten elendikten sonra elenmiş OMMT kil toz parçacıkları toplandı ve sonrasında poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin hazırlanmasında kullanıldı [29].

## 2.6. Pirazol Türevli Polimer Poli(DPMA)/OMMT Nanokompozitlerin Sentezi

Pirazol türevli polimer kil nanokompozitleri Şekil 2.3'de gösterildiği gibi yerinde polimerizasyon tekniği sentezlendi. Bunun için, kapaklı polimerizasyon tüplerine DPMA monomeri (0.8 g) ve THF (2.4 mL) çözücüsü eklendi. Oluşan çözeltiye monomerin kütlece %2, %4 ve %7 miktarlarında organomodifiye kil (OMMT) eklendi. 24 saat boyunca monomer – kil karışımları oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı üzerinde karıştırıldı. Daha sonra bu karışımların herbirinin üzerine benzoil peroksit başlatıcısı (0.008 g, monomerin ağırlıkça %1 oranında) eklendi. Polimerizasyon tüpleri 15 dakika boyunca azot gazıyla degaz edildi. Daha sonra, tüm tüplerin ağzı kapatıldı ve 65 °C'ye kadar önceden ısıtılmış bir yağ banyosu/manyetik karıştırıcı sistemine daldırıldı. Bu ısıtma/karıştırma sisteminde polimerizasyonlar 96 saat boyunca sürdürüldü. Tüm tüpler daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve iki kez etanol içinde ayrı ayrı çöktürüldü, süzüldü ve kurutuldu.



yerinde polimerizasyon  
 BPO, THF, 65 °C



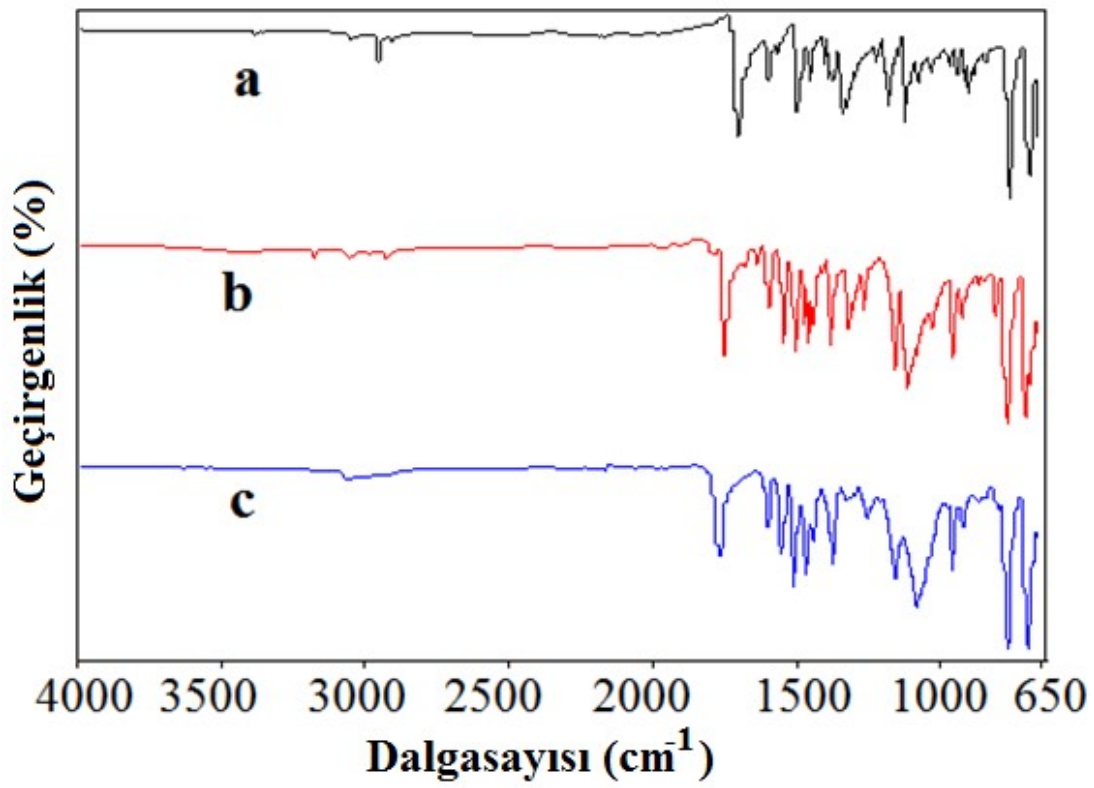
Şekil 2.3. Poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin hazırlanması

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI

#### 3.1. Pirazol Türevli 1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat Monomerinin

##### Karakterizasyonu

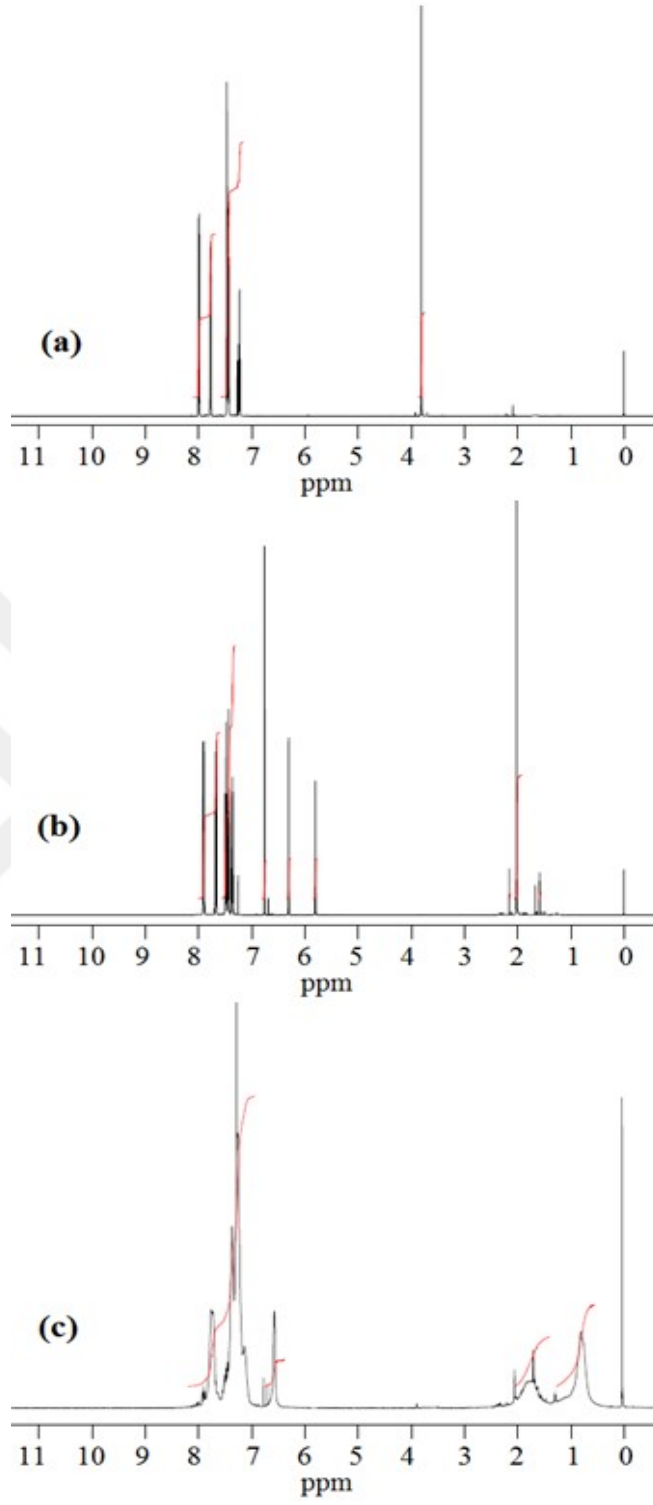
Pirazol türevli DPMA monomeri belirtilen koşullarda yeniden sentezi başarılmış ve spektral teknikler ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir [39]. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2 sırasıyla çıkış maddesi olan 1,3-difenil-5-pirazolon bileşiğinin, DPMA monomerinin ve homopolimerinin FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarını; ayrıca, Tablo 3.1 ve Tablo 3.2 ise spektrum değerlendirmesini göstermektedir.



Şekil 3.1. FTIR spektrumları a) 1,3-difenil-5-pirazolon, b) DPMA monomeri, c) poli(DPMA) homopolimeri

**Tablo 3.1.** Pirazol türevli bileşiklerin FTIR spektrum değerlendirmesi

| Bileşik                     | Dalga sayısı<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Titreşim Türü                             |
|-----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1,3-difenil-5-<br>pirazolon | 3067-3044                           | Aromatik karbon hidrojen bağ gerilmesi    |
|                             | 2956-2911                           | Alifatik karbon hidrojen bağ gerilmesi    |
|                             | 1699                                | Pirazolon karbonil gerilmesi              |
| DPMA<br>monomeri            | 3085-3036                           | Aromatik karbon hidrojen bağ gerilmesi    |
|                             | 2987-2903                           | Alifatik karbon hidrojen bağ gerilmesi    |
|                             | 1744                                | Metakrilat ester karbonil gerilmesi       |
|                             | 1635                                | Alifatik karbon karbon çift bağ gerilmesi |
|                             | 1596                                | Aromatik karbon karbon çift bağ gerilmesi |
|                             | 1109                                | Karbon oksijen karbon gerilmesi           |
| poli(DPMA)<br>homopolimeri  | 3089-3030                           | Aromatik karbon hidrojen bağ gerilmesi    |
|                             | 2996-2909                           | Alifatik karbon hidrojen bağ gerilmesi    |
|                             | 1764                                | Metakrilat ester karbonil gerilmesi       |
|                             | 1595                                | Aromatik karbon karbon çift bağ gerilmesi |
|                             | 1072                                | Karbon oksijen karbon gerilmesi           |



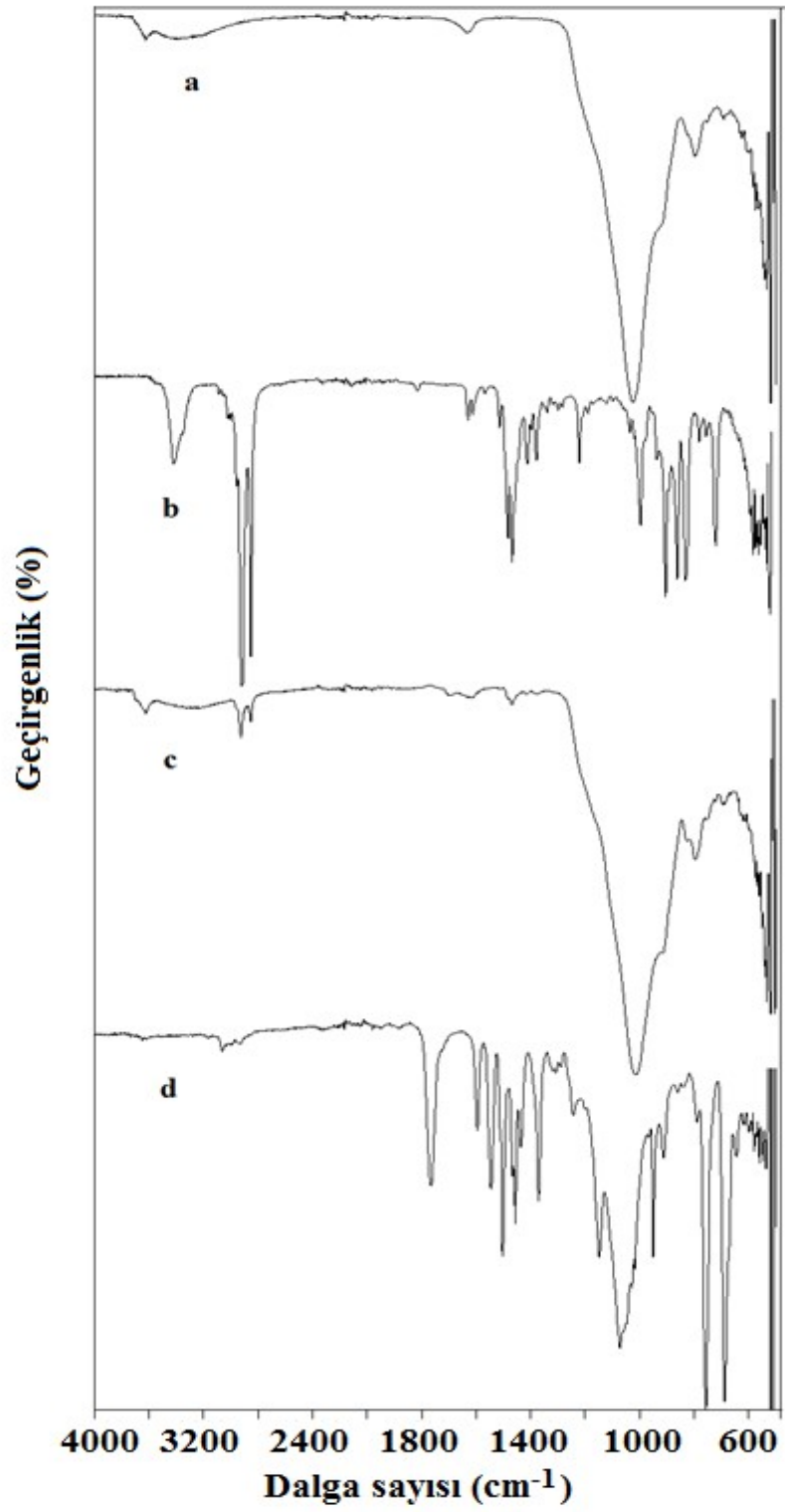
**Şekil 3.2.** a) 1,3-difenil-5-pirazolon, b) DPMA monomeri, c) poli(DPMA) homopolimerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları

**Tablo 3.2.** Pirazol türevli bileşiklerin  $^1\text{H}$ -NMR spektrum değerlendirmesi

| Bileşik                 | Kimyasal Kayma (ppm)      | Proton Türü                                         |
|-------------------------|---------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1,3-difenil-5-pirazolon | 7.4 – 8.1 (multiple, 10H) | Fenil halkasındaki aromatik =CH-protonları          |
|                         | 3.8 (singlet, 2H)         | Pirazolon halkasındaki protonlar                    |
| DPMA monomeri           | 7.4 – 8.0 (multiple, 10H) | Fenil halkasındaki aromatik =CH-protonları          |
|                         | 6.8 (singlet, 1H)         | Pirazolon halkası protonu                           |
|                         | 6.4 (singlet, 1H)         | Vinil protonu                                       |
|                         | 5.8 (singlet, 1H)         | Vinil protonu                                       |
|                         | 2.0 (singlet, 3H)         | Vinil grubuna komşu metil protonları                |
| Poli(DPMA) homopolimeri | 6.8 – 7.7                 | Fenil halkasındaki aromatik =CH-protonları          |
|                         | 6.6                       | Pirazolon halkası protonu                           |
|                         | 1.8 – 0.8                 | Polimer anazincirindeki metilen ve metil protonları |

### 3.2. Poli(DPMA)/OMMT Nanokompozitlerin FTIR Karakterizasyonu

Şekil 3.3 ve Tablo 3.3 sırasıyla doğal Na-MMT kili, organomodifiye edici ajan surfmeri (VHAC), organomodifiye kil (OMMT), poli(DPMA)/OMMT:%7 nanokompozitine ait FTIR spektrumlarını ve bunların açıklamalarını göstermektedir.



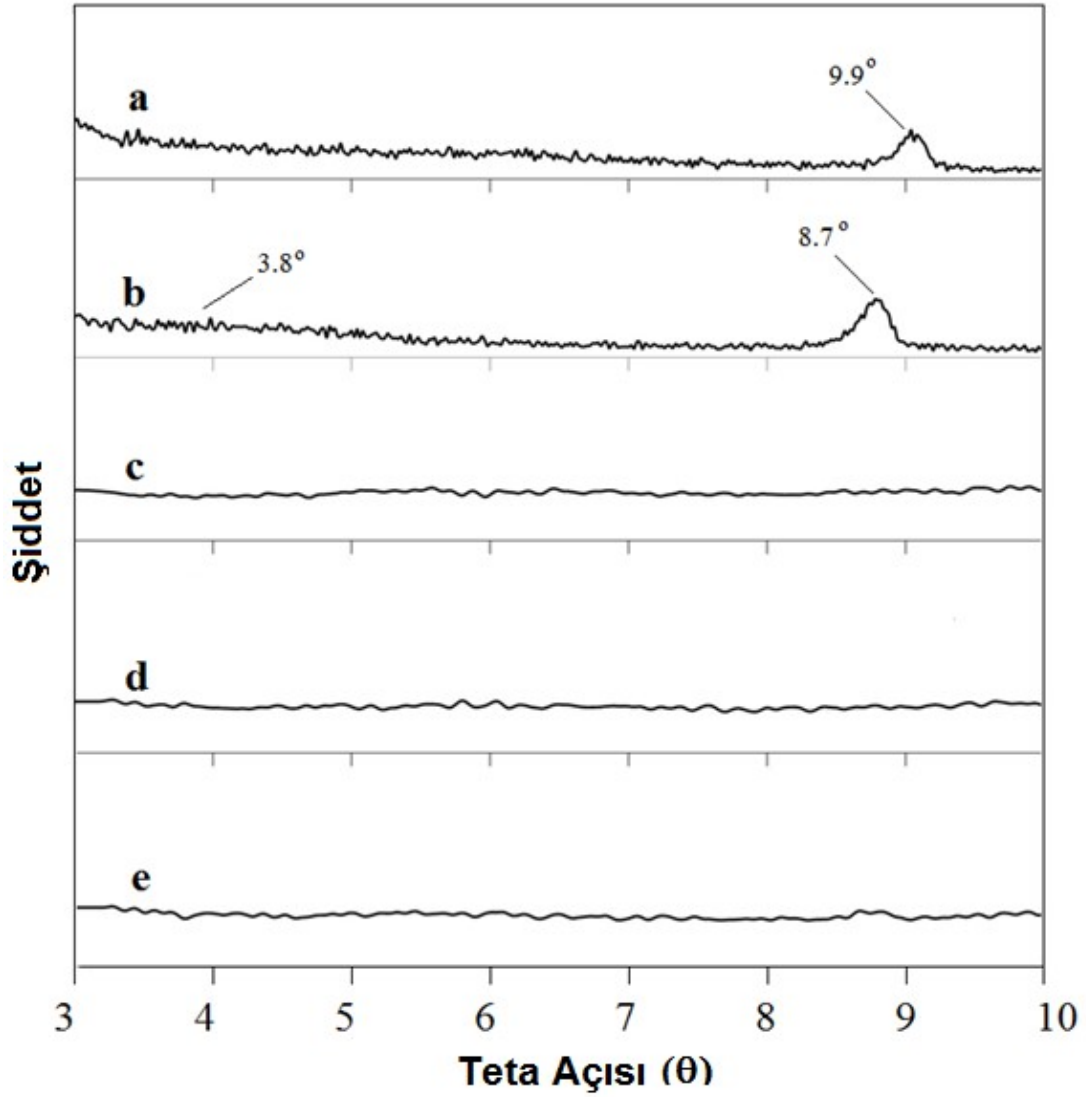
Şekil 3.3. a) Na-MMT, b) VHAC, c) OMMT, d) Poly(DPMA)/OMMT:7% FTIR spektumları

**Tablo 3.3.** *Nanokompozitlerin FT-IR spektrumu değerlendirmesi*

| Madde                               | Dalga sayısı<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Titreşim Türu                                  |
|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------|
| Doğal Na-MMT kili                   | 3624                                | OH gerilmesi                                   |
|                                     | 1024                                | SiO gerilmesi                                  |
|                                     | 916                                 | AlOH deformasyonu                              |
| VHAC surfmer                        | 3086-2850                           | Aromatik ve alifatik karbon hidrojen gerilmesi |
|                                     | 1630                                | Alifatik karbon karbon çift bağ gerilmesi      |
|                                     | 1612                                | Aromatik karbon karbon çift bağ gerilmesi      |
| Organo modifiye OMMT<br>kili        | 3603                                | O-H gerilmesi                                  |
|                                     | 3086-2850                           | Aromatik ve alifatik karbon hidrojen gerilmesi |
|                                     | 1630                                | Alifatik karbon karbon çift bağ gerilmesi      |
|                                     | 1612                                | Aromatik karbon karbon çift bağ gerilmesi      |
|                                     | 1014                                | SiO gerilmesi                                  |
|                                     | 914                                 | AlOH deformasyonu                              |
| Poly(DPMA)/OMMT:7%<br>nanokompoziti | 3106-2856                           | Aromatik ve alifatik karbon hidrojen gerilmesi |
|                                     | 1765                                | Ester karbonil gerilmesi                       |
|                                     | 1595                                | Aromatik karbon karbon çift bağ gerilmesi      |
|                                     | 1073                                | COC gerilmesi                                  |
|                                     | 1027                                | SiO gerilmesi                                  |

### 3.3. XRD Analizi

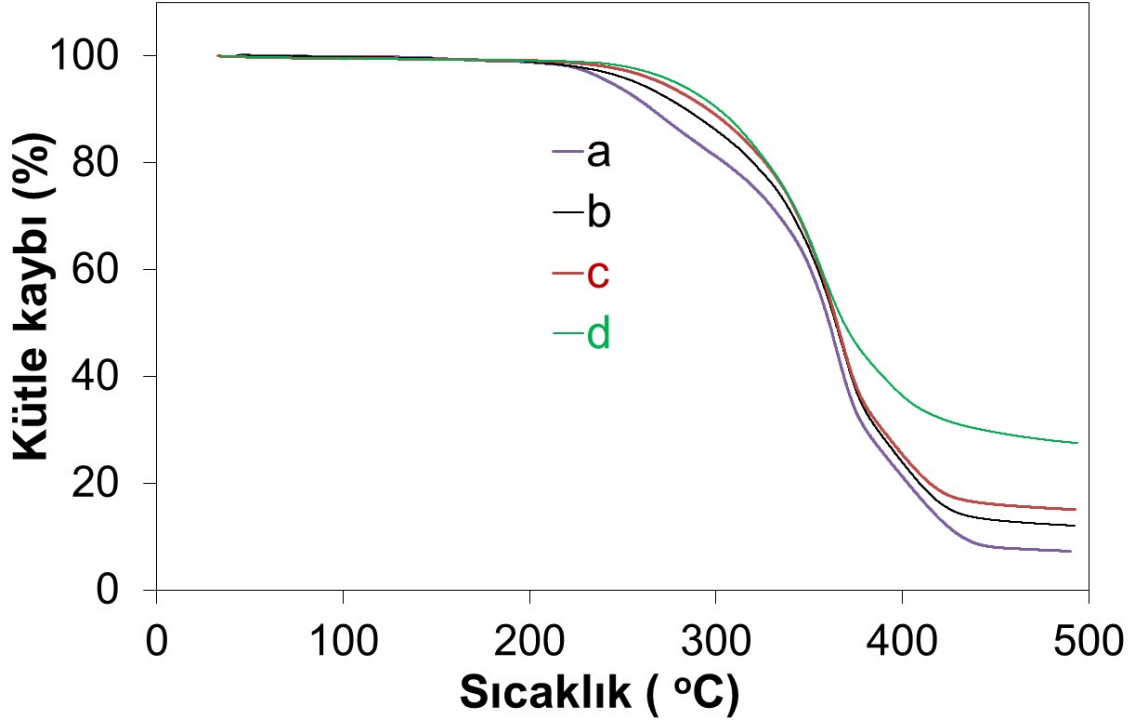
X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi ile pirazol temelli poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin morfolojik yapıları belirlendi. Şekil 3.4, nanokompozitler için 3 teta – 10 teta açısı bölgesinde elde edilen XRD eğrilerini göstermektedir.



Şekil 3.4. XRD eğrileri a) Na-MMT, b)OMMT, c) Poli(DPMA)/OMMT:2%, d) Poli(DPMA)/OMMT:4%, e) Poli(DPMA)/OMMT:7%

### 3.4. Poli(DPMA)/OMMT Nanokompozitlerinin TGA Ölçümleri

Termogravimetrik analiz metodu (TGA) kullanılarak pirazol türevli poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin termal karakteristikleri analiz edildi. %2, %4 ve %7 OMMT kil takviyeli nanokompozit örnekleri 25 °C - 500 °C ısıtma bölgesinde kontrollü bir ısıtma programına tabi tutuldu. Isıtma hızı 10 °C/dakika olarak ayarlandı. TGA eğrileri Şekil 3.5’de, elde edilen sonuçlar ise Tablo 3.4’de özetlendi.



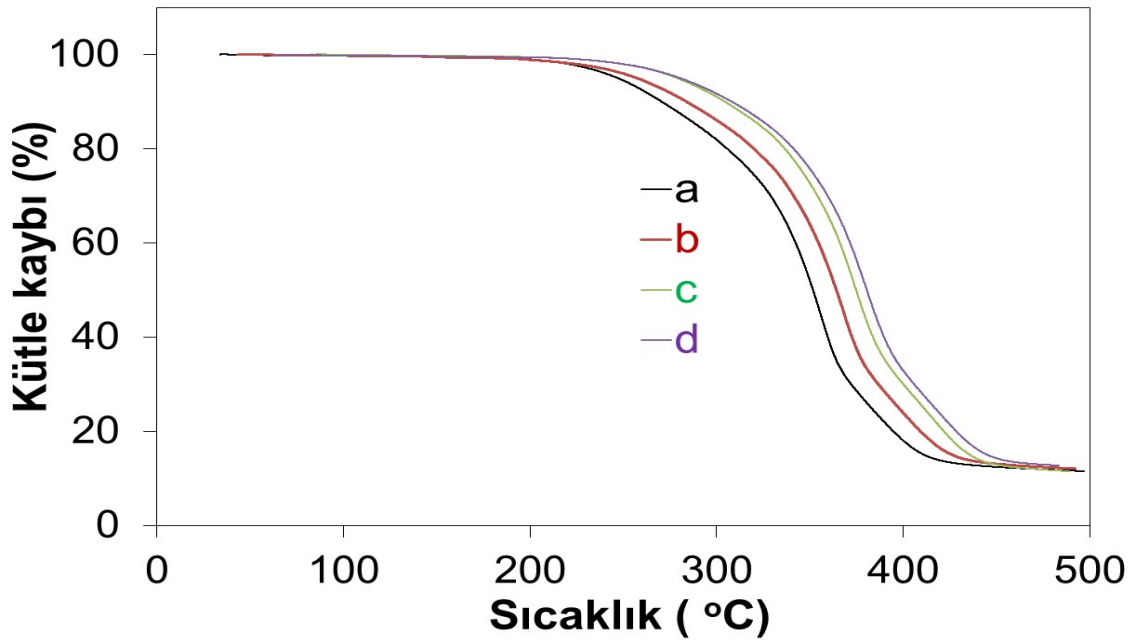
Şekil 3.5. Nanokompozitlerin 10 °C/dak ısıtma hızındaki TGA termogramları a) Poli(DPMA), b) Poli(DPMA)/OMMT:2%, c) Poli(DPMA)/OMMT:4%, d) Poli(DPMA)/OMMT:7%

**Tablo 3.4.** *Polimerik nanokompozitlerin 10 °C/dak ısıtma hızındaki termal davranışları*

| Polimer            | T <sub>ilk</sub><br>(°C) | T <sub>son</sub><br>(°C) | T <sub>%50</sub><br>(°C) | %Kütle<br>Kaybı<br>(300°C) | %Kütle<br>Kaybı<br>(400°C) | %Kalıntı<br>(500°C) |
|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------|
| Poli(DPMA)         | 243.29                   | 445.27                   | 360.67                   | 18.86                      | 78.85                      | 7.2                 |
| Poli(DPMA)/OMMT:2% | 257.14                   | 438.11                   | 364.13                   | 13.95                      | 76.17                      | 12.03               |
| Poli(DPMA)/OMMT:4% | 270.32                   | 437.87                   | 364.74                   | 11.13                      | 74.69                      | 15.02               |
| Poli(DPMA)/OMMT:7% | 278.14                   | 436.24                   | 368.54                   | 9.64                       | 63.65                      | 27.48               |

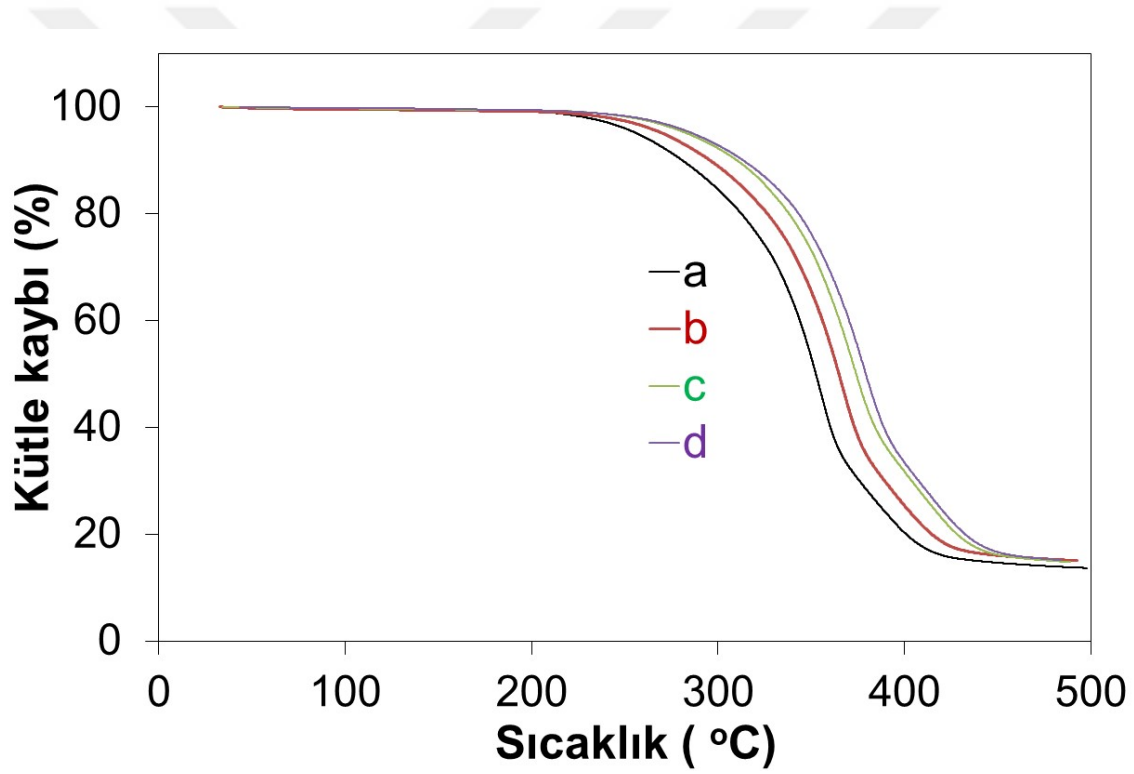
### 3.5. Poli(DPMA)/OMMT Nanokompozitlerinin Termal Bozunma Kinetiği

Pirazol türevli poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin termal bozunma kinetiğini belirlemek amacıyla TGA metodu kullanıldı. %2, %4 ve %7 OMMT kil katkılı nanokompozit örnekleri 25 °C - 500 °C ısıtma bölgesinde kontrollü bir ısıtma programına tabi tutuldu. Isıtma hızı değerleri olarak (a) 5 °C/dakika, (b) 10 °C/dakika, (c) 15 °C/dakika ve (d) 20 °C/dakika değerleri seçildi. Bu ısıtma hızlarında her bir nanokompozit örneği için ölçülen termal eğriler sırasıyla Şekil 3.(6-8)'de sonuçlar ise Tablo 3.(5-7)'de verildi.

**Şekil 3.6.** *Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin TGA eğrileri*

**Tablo 3.5.** *Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları*

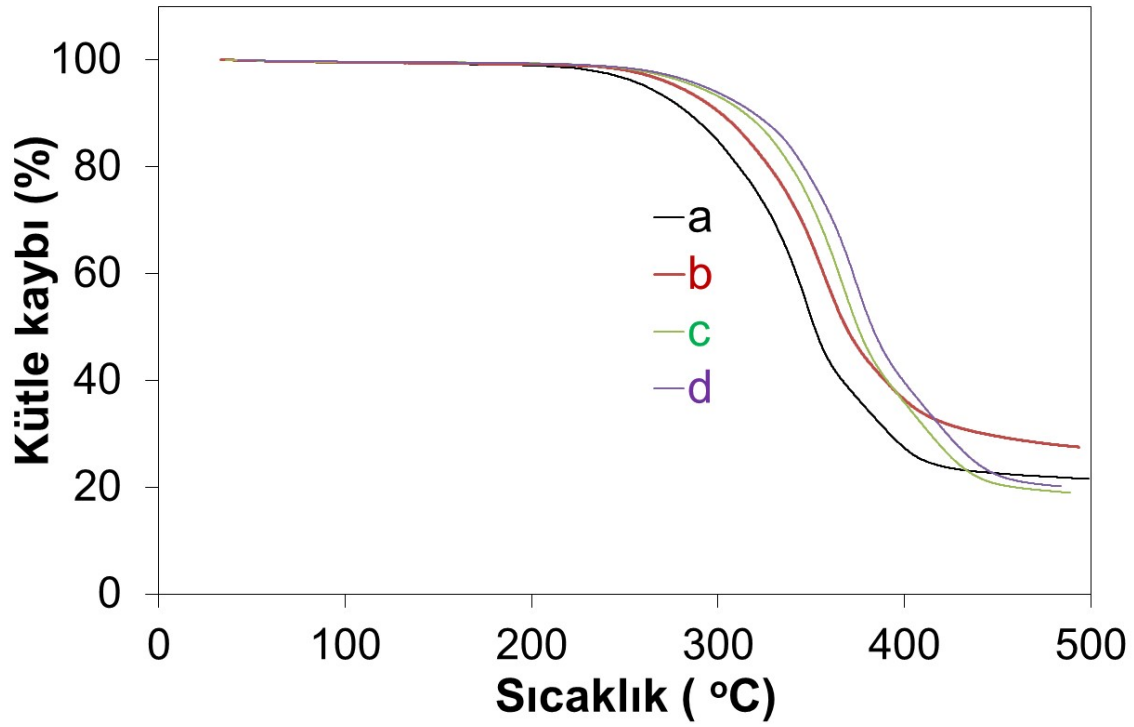
| Isıtma<br>Hızı<br>(°C/dak) | T <sub>ilk</sub><br>(°C) | T <sub>son</sub><br>(°C) | T <sub>%50</sub><br>(°C) | %Kütle<br>Kaybı<br>(300°C) | %Kütle<br>Kaybı<br>(400°C) | %Kalıntı<br>(500°C) |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------|
| 5                          | 246.85                   | 426.93                   | 351.61                   | 18.11                      | 82.0                       | 11.52               |
| 10                         | 257.14                   | 438.11                   | 364.13                   | 13.95                      | 76.17                      | 12.03               |
| 15                         | 278.67                   | 448.57                   | 374.68                   | 9.02                       | 70.03                      | 11.49               |
| 20                         | 280.23                   | 456.27                   | 380.39                   | 8.36                       | 67.23                      | 12.71               |



**Şekil 3.7.** *Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin TGA eğrileri*

**Tablo 3.6.** *Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları*

| Isıtma<br>Hızı<br>(°C/dak) | T <sub>ilk</sub><br>(°C) | T <sub>son</sub><br>(°C) | T <sub>%50</sub><br>(°C) | %Kütle<br>Kaybı<br>(300°C) | %Kütle<br>Kaybı<br>(400°C) | %Kalıntı<br>(500°C) |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------|
| 5                          | 256.33                   | 427.19                   | 352.45                   | 15.48                      | 79.73                      | 13.64               |
| 10                         | 270.32                   | 437.87                   | 364.74                   | 11.13                      | 74.69                      | 15.02               |
| 15                         | 283.43                   | 450.16                   | 373.93                   | 7.81                       | 68.34                      | 14.77               |
| 20                         | 286.35                   | 457.36                   | 379.10                   | 7.24                       | 66.62                      | 15.14               |



**Şekil 3.8.** *Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin TGA eğrileri*

**Tablo 3.7.** *Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları*

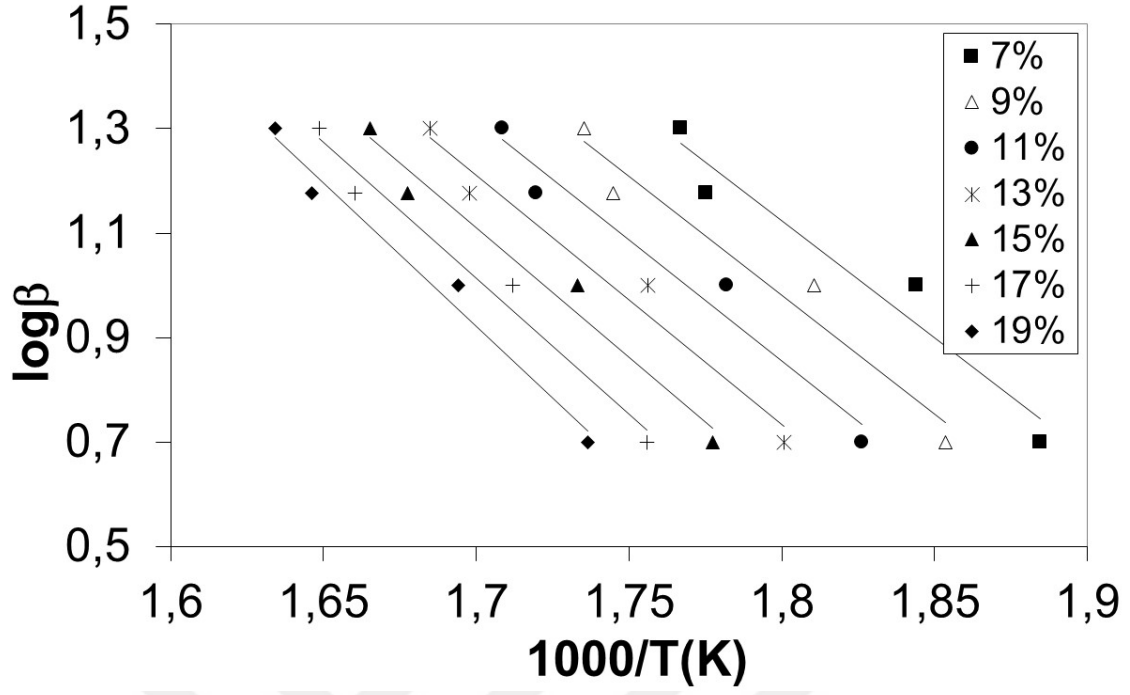
| Isıtma<br>Hızı<br>(°C/dak) | T <sub>ilk</sub><br>(°C) | T <sub>son</sub><br>(°C) | T <sub>%50</sub><br>(°C) | %Kütle<br>Kaybı<br>(300°C) | %Kütle<br>Kaybı<br>(400°C) | %Kalıntı<br>(500°C) |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------|
| 5                          | 261.24                   | 429.67                   | 351.66                   | 15.21                      | 72.68                      | 21.51               |
| 10                         | 278.14                   | 436.24                   | 368.54                   | 9.64                       | 63.65                      | 27.48               |
| 15                         | 288.28                   | 452.11                   | 374.80                   | 6.85                       | 64.22                      | 18.94               |
| 20                         | 292.26                   | 458.99                   | 382.55                   | 6.17                       | 60.42                      | 20.12               |

### 3.5.1. Flynn-Wall-Ozawa kinetik metodu

Flynn-Wall-Ozawa metodu [42,43] kullanılarak pirazol türevli poli(DPMA)/OMMT:%2-7 nanokompozit örneklerinin termal bozunma kinetiği araştırıldı. %7- %19 bozunma aralığında elde edilen bir seri doğru eğiminden her bir dönüşüm için termal bozunma aktivasyon enerjileri (kJ/mol) hesaplandı. Bu değerler Tablo 3.(8-10)'da özetlenirken Flynn-Wall-Ozawa doğruları ise Şekil 3.(9-11)'de gösterildi.

**Tablo 3.8.** *Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompoziti için farklı dönüşümlerdeki aktivasyon enerjileri*

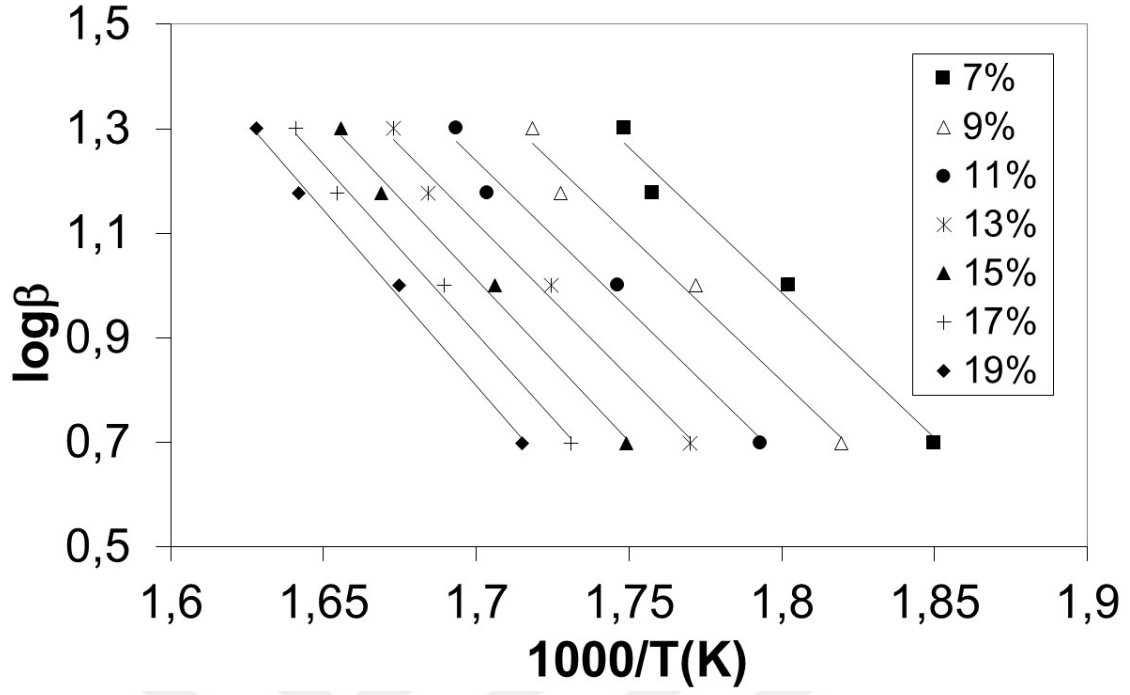
| <i>Dönüşüm</i> | <i>Aktivasyon enerjisi</i> | <i>Lineer regrasyon (r)</i> |
|----------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0.07           | 81.86                      | 0.9422                      |
| 0.09           | 82.63                      | 0.9522                      |
| 0.11           | 84.28                      | 0.9603                      |
| 0.13           | 86.94                      | 0.9675                      |
| 0.15           | 90.24                      | 0.9706                      |
| 0.17           | 94.78                      | 0.9743                      |
| 0.19           | 100.12                     | 0.9776                      |
| Ortalama       | 88.69                      |                             |



Şekil 3.9. Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompoziti için Ozawa doğruları

Tablo 3.9. Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompoziti için farklı dönüşümlerdeki aktivasyon enerjileri

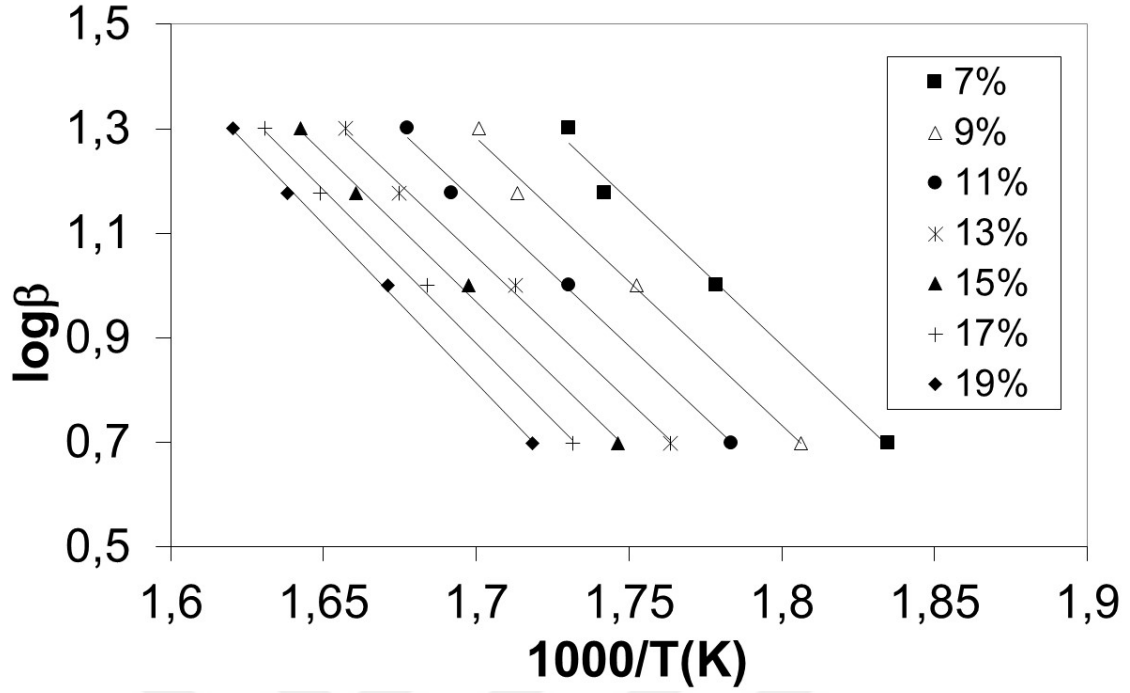
| Dönüşüm  | Aktivasyon enerjisi | Lineer regrasyon (r) |
|----------|---------------------|----------------------|
| 0.07     | 101.04              | 0.9819               |
| 0.09     | 101.46              | 0.9827               |
| 0.11     | 103.87              | 0.9848               |
| 0.13     | 107.47              | 0.9879               |
| 0.15     | 112.73              | 0.9911               |
| 0.17     | 117.48              | 0.9928               |
| 0.19     | 122.47              | 0.9943               |
| Ortalama | 109.50              |                      |



Şekil 3.10. Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompoziti için Ozawa doğruları

Tablo 3.10. Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompoziti için farklı dönüşümlerdeki aktivasyon enerjileri

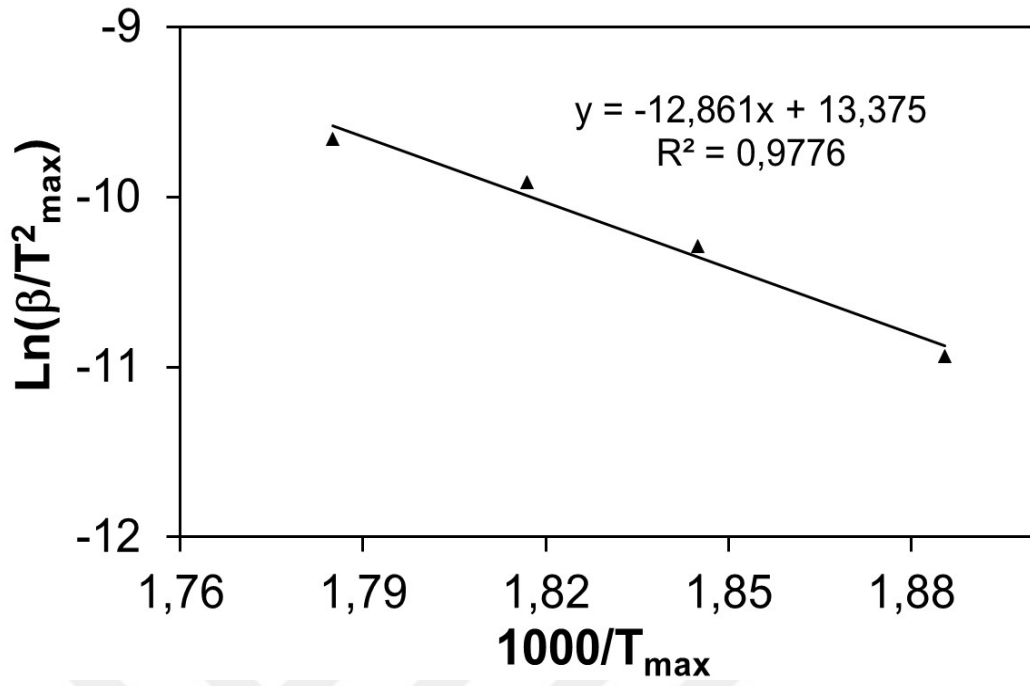
| Dönüşüm  | Aktivasyon enerjisi | Lineer regrasyon (r) |
|----------|---------------------|----------------------|
| 0.07     | 100.65              | 0.9913               |
| 0.09     | 99.82               | 0.9922               |
| 0.11     | 100.06              | 0.9946               |
| 0.13     | 100.84              | 0.9963               |
| 0.15     | 103.52              | 0.9969               |
| 0.17     | 106.75              | 0.9977               |
| 0.19     | 110.12              | 0.9986               |
| Ortalama | 103.11              |                      |



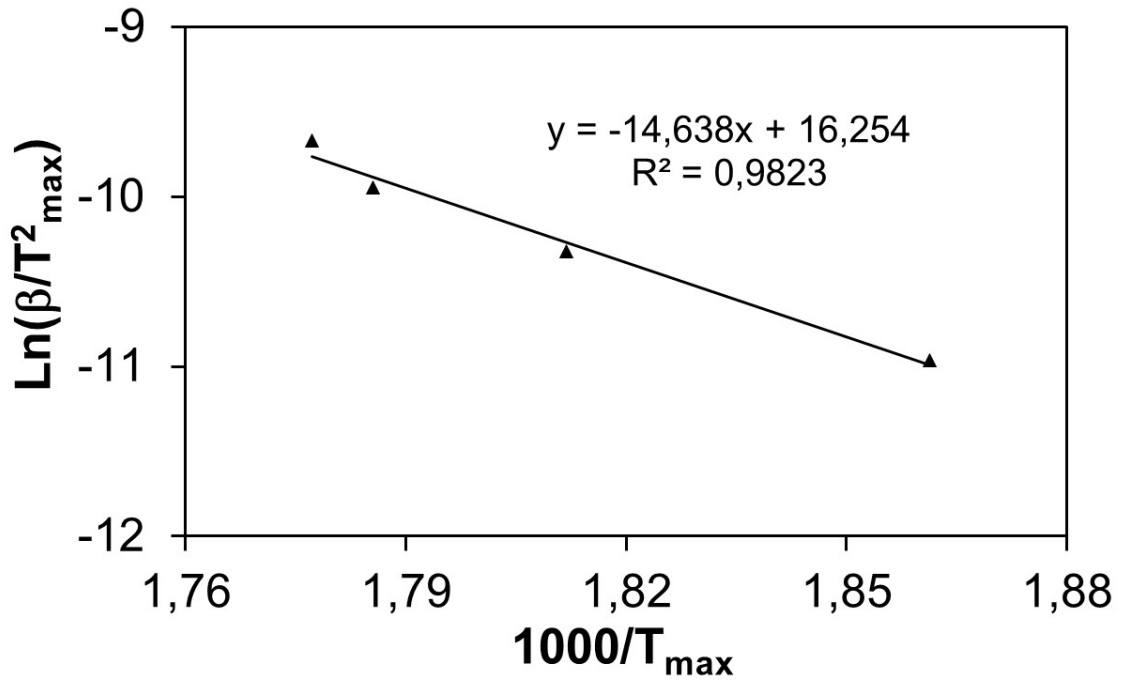
Şekil 3.11. Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompoziti için Ozawa doğruları

### 3.5.2. Kissinger Kinetik Metodu

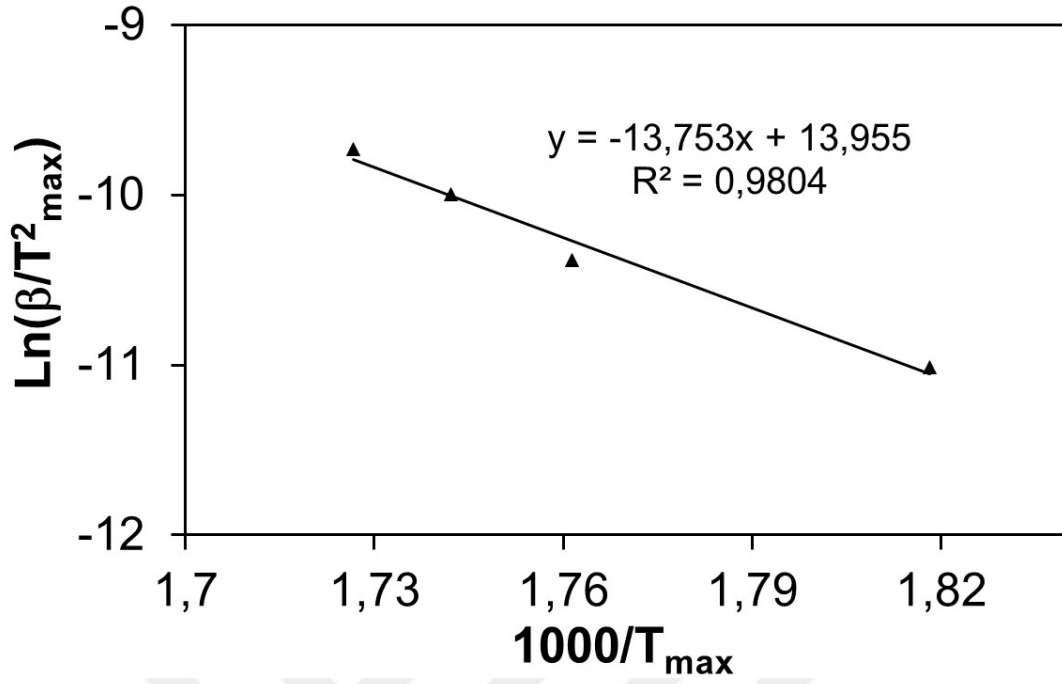
Kissinger metodu [44] kullanılarak pirazol türevli poli(DPMA)/OMMT:%2-7 nanokompozit örneklerinin termal bozunma kinetiği araştırıldı. Doğru denklemlerinin eğimlerinden her bir nanokompozit örneği için aktivasyon enerjileri belirlendi. Kissinger doğruları Şekil 3.(12-14)'de verildi.



Şekil 3.12. Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompoziti için çizilen Kissinger grafiği



Şekil 3.13. Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompoziti için çizilen Kissinger grafiği



Şekil 3.14. Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompoziti için çizilen Kissinger grafiği

### 3.5.3. Coats-Redfern metodu

Coats-Redfern metodu [45] kullanılarak farklı kil takviyeli poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin termal bozunma mekanizması araştırıldı. Elde edilen doğru denklemlerin eğimlerinden her bir nanokompozit ve mekanizma için aktivasyon enerjisi ( $E_a$ , kJ/mol) ve lineer regrasyon değerleri ( $r$ ) belirlendi ve Tablo 3.(11-13)'de listelendi.

**Tablo 3.11.** *Coats-Redfern Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri*

| <b>g(<math>\alpha</math>)<br/>mekanizması</b> | <b>5 °C/dak</b> |          | <b>10 °C/dak</b> |          | <b>15 °C/dak</b> |          | <b>20 °C/dak</b> |          |
|-----------------------------------------------|-----------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|
|                                               | <i>Ea</i>       | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> |
| A <sub>2</sub>                                | 20.49           | 0.9922   | 19.91            | 0.9967   | 24.34            | 0.9991   | 23.26            | 0.9996   |
| A <sub>3</sub>                                | 10.59           | 0.9864   | 10.14            | 0.9938   | 12.99            | 0.9985   | 12.25            | 0.9993   |
| A <sub>4</sub>                                | 5.65            | 0.9719   | 5.25             | 0.9859   | 7.31             | 0.9969   | 6.74             | 0.9986   |
| R <sub>1</sub>                                | 46.39           | 0.9931   | 45.52            | 0.9968   | 54.11            | 0.9989   | 52.14            | 0.9996   |
| R <sub>2</sub>                                | 48.25           | 0.9942   | 47.35            | 0.9975   | 56.24            | 0.9992   | 54.20            | 0.9997   |
| R <sub>3</sub>                                | 48.88           | 0.9945   | 47.97            | 0.9977   | 56.96            | 0.9993   | 54.90            | 0.9997   |
| D <sub>1</sub>                                | 101.97          | 0.9945   | 100.44           | 0.9975   | 117.95           | 0.9991   | 114.07           | 0.9997   |
| D <sub>2</sub>                                | 104.42          | 0.9950   | 102.86           | 0.9978   | 120.76           | 0.9993   | 116.79           | 0.9997   |
| D <sub>3</sub>                                | 106.96          | 0.9955   | 105.36           | 0.9982   | 123.65           | 0.9994   | 119.58           | 0.9998   |
| D <sub>4</sub>                                | 105.27          | 0.9952   | 103.69           | 0.9979   | 121.72           | 0.9993   | 117.72           | 0.9998   |
| F <sub>1</sub>                                | 50.16           | 0.9951   | 49.23            | 0.9980   | 58.42            | 0.9995   | 56.31            | 0.9997   |
| F <sub>2</sub>                                | -1.46           | 0.8384   | -1.80            | 0.8340   | -0.92            | 0.3911   | -1.26            | 0.5086   |
| F <sub>3</sub>                                | 6.26            | 0.9528   | 5.81             | 0.9193   | 7.90             | 0.9162   | 7.27             | 0.8878   |

**Tablo 3.12.** *Coats-Redfern Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri*

| <b>g(<math>\alpha</math>)<br/>mekanizması</b> | <b>5 °C/dak</b> |          | <b>10 °C/dak</b> |          | <b>15 °C/dak</b> |          | <b>20 °C/dak</b> |          |
|-----------------------------------------------|-----------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|
|                                               | <i>Ea</i>       | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> |
| A <sub>2</sub>                                | 23.26           | 0.9984   | 25.09            | 0.9998   | 28.56            | 0.9990   | 26.78            | 0.9996   |
| A <sub>3</sub>                                | 12.39           | 0.9973   | 13.53            | 0.9997   | 15.78            | 0.9987   | 14.56            | 0.9994   |
| A <sub>4</sub>                                | 6.96            | 0.9947   | 7.76             | 0.9993   | 9.39             | 0.9981   | 8.46             | 0.9992   |
| R <sub>1</sub>                                | 51.73           | 0.9982   | 55.37            | 0.9996   | 62.09            | 0.9997   | 58.80            | 0.9999   |
| R <sub>2</sub>                                | 53.77           | 0.9986   | 57.53            | 0.9998   | 64.47            | 0.9995   | 61.08            | 0.9998   |
| R <sub>3</sub>                                | 54.46           | 0.9988   | 58.27            | 0.9998   | 65.28            | 0.9994   | 61.85            | 0.9998   |
| D <sub>1</sub>                                | 112.80          | 0.9985   | 120.32           | 0.9997   | 133.97           | 0.9997   | 127.45           | 0.9999   |
| D <sub>2</sub>                                | 115.48          | 0.9988   | 123.17           | 0.9998   | 137.10           | 0.9996   | 130.45           | 0.9999   |
| D <sub>3</sub>                                | 118.25          | 0.9990   | 126.10           | 0.9999   | 140.34           | 0.9994   | 133.55           | 0.9998   |
| D <sub>4</sub>                                | 116.41          | 0.9989   | 124.15           | 0.9998   | 138.18           | 0.9995   | 131.49           | 0.9998   |
| F <sub>1</sub>                                | 55.86           | 0.9990   | 59.75            | 0.9999   | 66.91            | 0.9992   | 63.41            | 0.9996   |
| F <sub>2</sub>                                | -0.89           | 0.4415   | -0.62            | 0.1996   | 0.07             | 0.0018   | -0.42            | 0.0728   |
| F <sub>3</sub>                                | 7.55            | 0.9279   | 8.33             | 0.9128   | 9.93             | 0.8922   | 9.01             | 0.8920   |

**Tablo 3.13.** *Coats-Redfern Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri*

| g( $\alpha$ )<br>mekanizması | 5 °C/dak  |          | 10 °C/dak |          | 15 °C/dak |          | 20 °C/dak |          |
|------------------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
|                              | <i>Ea</i> | <i>r</i> | <i>Ea</i> | <i>r</i> | <i>Ea</i> | <i>r</i> | <i>Ea</i> | <i>r</i> |
| A <sub>2</sub>               | 28.64     | 0.9999   | 31.61     | 0.9999   | 32.86     | 0.9967   | 29.97     | 0.9951   |
| A <sub>3</sub>               | 15.97     | 0.9999   | 17.86     | 0.9999   | 18.62     | 0.9956   | 16.67     | 0.9932   |
| A <sub>4</sub>               | 9.64      | 0.9998   | 10.98     | 0.9999   | 11.51     | 0.9938   | 10.02     | 0.9899   |
| R <sub>1</sub>               | 61.85     | 0.9998   | 67.67     | 0.9998   | 70.21     | 0.9984   | 64.89     | 0.9974   |
| R <sub>2</sub>               | 64.22     | 0.9999   | 70.24     | 0.9999   | 72.85     | 0.9979   | 67.35     | 0.9968   |
| R <sub>3</sub>               | 65.02     | 0.9999   | 71.11     | 0.9999   | 73.75     | 0.9977   | 68.19     | 0.9967   |
| D <sub>1</sub>               | 133.06    | 0.9998   | 144.98    | 0.9999   | 150.27    | 0.9985   | 139.71    | 0.9977   |
| D <sub>2</sub>               | 136.18    | 0.9999   | 148.37    | 0.9999   | 153.75    | 0.9983   | 142.96    | 0.9974   |
| D <sub>3</sub>               | 139.40    | 0.9999   | 151.86    | 1.0000   | 157.34    | 0.9979   | 146.31    | 0.9970   |
| D <sub>4</sub>               | 137.25    | 0.9999   | 149.53    | 0.9999   | 154.95    | 0.9982   | 144.07    | 0.9973   |
| F <sub>1</sub>               | 66.64     | 1.0000   | 72.87     | 1.0000   | 75.56     | 0.9974   | 69.88     | 0.9962   |
| F <sub>2</sub>               | 0.44      | 0.0878   | 1.00      | 0.2900   | 1.10      | 0.2125   | 0.28      | 0.0191   |
| F <sub>3</sub>               | 10.25     | 0.9236   | 11.65     | 0.9288   | 12.05     | 0.8858   | 10.50     | 0.8634   |

#### 3.5.4. Tang metodu

Tang metodu metodu [46] kullanılarak farklı kil takviyeli poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin termal bozunma mekanizması araştırıldı. Elde edilen doğru denklemlerin eğimlerinden her bir nanokompozit ve mekanizma için aktivasyon enerji ve lineer regrasyon değerleri belirlendi ve Tablo 3.(14-16)'da listelendi.

**Tablo 3.14.** *Tang Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri*

| <b>g(<math>\alpha</math>)<br/>mekanizması</b> | <b>5 °C/dak</b>  |                 | <b>10 °C/dak</b> |                 | <b>15 °C/dak</b> |                 | <b>20 °C/dak</b> |                 |
|-----------------------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|                                               | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> |
| A <sub>2</sub>                                | 20,94            | 0,9926          | 20,38            | 0,9969          | 24,82            | 0,9992          | 23,74            | 0,9996          |
| A <sub>3</sub>                                | 11,06            | 0,9877          | 10,62            | 0,9944          | 13,48            | 0,9986          | 12,74            | 0,9994          |
| A <sub>4</sub>                                | 6,12             | 0,9764          | 5,74             | 0,9884          | 7,81             | 0,9974          | 7,24             | 0,9988          |
| R <sub>1</sub>                                | 46,80            | 0,9933          | 45,95            | 0,9969          | 54,55            | 0,9989          | 52,58            | 0,9996          |
| R <sub>2</sub>                                | 48,67            | 0,9943          | 47,78            | 0,9975          | 56,67            | 0,9992          | 54,64            | 0,9997          |
| R <sub>3</sub>                                | 49,30            | 0,9946          | 48,40            | 0,9977          | 57,39            | 0,9993          | 55,33            | 0,9997          |
| D <sub>1</sub>                                | 102,30           | 0,9945          | 100,79           | 0,9975          | 118,29           | 0,9991          | 114,42           | 0,9997          |
| D <sub>2</sub>                                | 104,76           | 0,9951          | 103,21           | 0,9979          | 121,09           | 0,9993          | 117,13           | 0,9997          |
| D <sub>3</sub>                                | 107,29           | 0,9956          | 105,70           | 0,9982          | 123,98           | 0,9995          | 119,93           | 0,9998          |
| D <sub>4</sub>                                | 105,60           | 0,9952          | 104,04           | 0,9980          | 122,05           | 0,9994          | 118,06           | 0,9998          |
| F <sub>1</sub>                                | 50,57            | 0,9952          | 49,66            | 0,9981          | 58,84            | 0,9995          | 56,74            | 0,9997          |
| F <sub>2</sub>                                | -0,98            | 0,6955          | -1,30            | 0,7223          | -0,40            | 0,1097          | -0,74            | 0,2635          |
| F <sub>3</sub>                                | 6,74             | 0,9588          | 6,29             | 0,9302          | 8,40             | 0,9250          | 7,77             | 0,9004          |

**Tablo 3.15.** *Tang Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri*

| <b>g(<math>\alpha</math>)<br/>mekanizması</b> | <b>5 °C/dak</b> |          | <b>10 °C/dak</b> |          | <b>15 °C/dak</b> |          | <b>20 °C/dak</b> |          |
|-----------------------------------------------|-----------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|
|                                               | <i>Ea</i>       | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> |
| A <sub>2</sub>                                | 23,72           | 0,9985   | 25,56            | 0,9998   | 29,03            | 0,9990   | 27,25            | 0,9996   |
| A <sub>3</sub>                                | 12,87           | 0,9975   | 14,02            | 0,9997   | 16,27            | 0,9988   | 15,06            | 0,9995   |
| A <sub>4</sub>                                | 7,44            | 0,9955   | 8,25             | 0,9994   | 9,89             | 0,9983   | 8,97             | 0,9993   |
| R <sub>1</sub>                                | 52,15           | 0,9982   | 55,80            | 0,9996   | 62,51            | 0,9997   | 59,23            | 0,9999   |
| R <sub>2</sub>                                | 54,18           | 0,9987   | 57,95            | 0,9998   | 64,89            | 0,9995   | 61,51            | 0,9998   |
| R <sub>3</sub>                                | 54,87           | 0,9988   | 58,69            | 0,9998   | 65,70            | 0,9994   | 62,28            | 0,9998   |
| D <sub>1</sub>                                | 113,12          | 0,9985   | 120,65           | 0,9997   | 134,29           | 0,9997   | 127,79           | 0,9999   |
| D <sub>2</sub>                                | 115,81          | 0,9988   | 123,49           | 0,9998   | 137,42           | 0,9996   | 130,78           | 0,9999   |
| D <sub>3</sub>                                | 118,57          | 0,9990   | 126,42           | 0,9999   | 140,65           | 0,9994   | 133,87           | 0,9998   |
| D <sub>4</sub>                                | 116,73          | 0,9989   | 124,47           | 0,9998   | 138,50           | 0,9995   | 131,81           | 0,9998   |
| F <sub>1</sub>                                | 56,27           | 0,9990   | 60,16            | 0,9999   | 67,32            | 0,9992   | 63,83            | 0,9996   |
| F <sub>2</sub>                                | -0,40           | 0,1359   | -0,11            | 0,0083   | 0,59             | 0,1087   | 0,09             | 0,0038   |
| F <sub>3</sub>                                | 8,03            | 0,9356   | 8,83             | 0,9214   | 10,43            | 0,9013   | 9,51             | 0,9021   |

**Tablo 3.16.** *Tang Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri*

| <b>g(<math>\alpha</math>)<br/>mekanizması</b> | <b>5 °C/dak</b>  |                 | <b>10 °C/dak</b> |                 | <b>15 °C/dak</b> |                 | <b>20 °C/dak</b> |                 |
|-----------------------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|                                               | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> |
| A <sub>2</sub>                                | 29,09            | 0,9999          | 32,07            | 0,9999          | 33,33            | 0,9968          | 30,45            | 0,9952          |
| A <sub>3</sub>                                | 16,44            | 0,9999          | 18,34            | 0,9999          | 19,11            | 0,9958          | 17,17            | 0,9936          |
| A <sub>4</sub>                                | 10,11            | 0,9998          | 11,48            | 0,9999          | 12,01            | 0,9943          | 10,53            | 0,9908          |
| R <sub>1</sub>                                | 62,25            | 0,9998          | 68,08            | 0,9998          | 70,63            | 0,9984          | 65,31            | 0,9975          |
| R <sub>2</sub>                                | 64,62            | 0,9999          | 70,65            | 0,9999          | 73,27            | 0,9979          | 67,78            | 0,9969          |
| R <sub>3</sub>                                | 65,42            | 0,9999          | 71,51            | 0,9999          | 74,16            | 0,9977          | 68,61            | 0,9967          |
| D <sub>1</sub>                                | 133,36           | 0,9998          | 145,28           | 0,9999          | 150,57           | 0,9985          | 140,03           | 0,9977          |
| D <sub>2</sub>                                | 136,48           | 0,9999          | 148,66           | 0,9999          | 154,04           | 0,9983          | 143,27           | 0,9974          |
| D <sub>3</sub>                                | 139,69           | 0,9999          | 152,15           | 1,0000          | 157,63           | 0,9980          | 146,62           | 0,9970          |
| D <sub>4</sub>                                | 137,55           | 0,9999          | 149,83           | 0,9999          | 155,24           | 0,9982          | 144,39           | 0,9973          |
| F <sub>1</sub>                                | 67,04            | 1,0000          | 73,27            | 1,0000          | 75,97            | 0,9974          | 70,30            | 0,9963          |
| F <sub>2</sub>                                | 0,94             | 0,2991          | 1,51             | 0,4795          | 1,62             | 0,3677          | 0,81             | 0,1347          |
| F <sub>3</sub>                                | 10,73            | 0,9298          | 12,14            | 0,9340          | 12,55            | 0,8938          | 11,01            | 0,8742          |

### 3.5.5. Madhusudanan metodu

Poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla yukarıda verilen iki yöntemle ilave olarak ayrıca Madhusudanan metodu da kullanıldı [47]. Bu metotta her bir nanokompozit örneği için katı hal bozunma tepkime mekanizmasına karşılık gelen aktivasyon enerjisi ve lineer regrasyon değerleri elde edilen doğru denklemlerin eğimlerinden belirlendi ve değerler Tablo 3.(17-19)'da listelendi.

**Tablo 3.17.** *Madhusudanan Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri*

| <b>g(<math>\alpha</math>)<br/>mekanizması</b> | <b>5 °C/dak</b> |          | <b>10 °C/dak</b> |          | <b>15 °C/dak</b> |          | <b>20 °C/dak</b> |          |
|-----------------------------------------------|-----------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|
|                                               | <i>Ea</i>       | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> |
| A <sub>2</sub>                                | 20,83           | 0,9925   | 20,26            | 0,9968   | 24,70            | 0,9992   | 23,62            | 0,9996   |
| A <sub>3</sub>                                | 10,94           | 0,9873   | 10,50            | 0,9943   | 13,36            | 0,9986   | 12,62            | 0,9994   |
| A <sub>4</sub>                                | 6,00            | 0,9753   | 5,62             | 0,9878   | 7,68             | 0,9973   | 7,12             | 0,9988   |
| R <sub>1</sub>                                | 46,70           | 0,9932   | 45,84            | 0,9968   | 54,44            | 0,9989   | 52,48            | 0,9996   |
| R <sub>2</sub>                                | 48,57           | 0,9943   | 47,68            | 0,9975   | 56,57            | 0,9992   | 54,53            | 0,9997   |
| R <sub>3</sub>                                | 49,20           | 0,9946   | 48,30            | 0,9977   | 57,29            | 0,9993   | 55,23            | 0,9997   |
| D <sub>1</sub>                                | 102,23          | 0,9945   | 100,71           | 0,9975   | 118,22           | 0,9991   | 114,35           | 0,9997   |
| D <sub>2</sub>                                | 104,68          | 0,9950   | 103,13           | 0,9978   | 121,02           | 0,9993   | 117,06           | 0,9997   |
| D <sub>3</sub>                                | 107,22          | 0,9956   | 105,63           | 0,9982   | 123,91           | 0,9994   | 119,85           | 0,9998   |
| D <sub>4</sub>                                | 105,53          | 0,9952   | 103,96           | 0,9980   | 121,98           | 0,9994   | 117,99           | 0,9998   |
| F <sub>1</sub>                                | 50,47           | 0,9952   | 49,55            | 0,9981   | 58,74            | 0,9995   | 56,64            | 0,9997   |
| F <sub>2</sub>                                | -1,10           | 0,7441   | -1,43            | 0,7585   | -0,53            | 0,1781   | -0,87            | 0,3318   |
| F <sub>3</sub>                                | 6,62            | 0,9574   | 6,17             | 0,9276   | 8,27             | 0,9229   | 7,64             | 0,8974   |

**Tablo 3.18.** *Madhusudanan Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri*

| <b>g(<math>\alpha</math>)<br/>mekanizması</b> | <b>5 °C/dak</b> |          | <b>10 °C/dak</b> |          | <b>15 °C/dak</b> |          | <b>20 °C/dak</b> |          |
|-----------------------------------------------|-----------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|
|                                               | <i>Ea</i>       | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> | <i>Ea</i>        | <i>r</i> |
| A <sub>2</sub>                                | 23,60           | 0,9985   | 25,44            | 0,9998   | 28,92            | 0,9990   | 27,14            | 0,9996   |
| A <sub>3</sub>                                | 12,75           | 0,9975   | 13,90            | 0,9997   | 16,15            | 0,9987   | 14,94            | 0,9995   |
| A <sub>4</sub>                                | 7,32            | 0,9953   | 8,13             | 0,9994   | 9,76             | 0,9983   | 8,84             | 0,9993   |
| R <sub>1</sub>                                | 52,05           | 0,9982   | 55,70            | 0,9996   | 62,41            | 0,9997   | 59,13            | 0,9999   |
| R <sub>2</sub>                                | 54,08           | 0,9987   | 57,86            | 0,9998   | 64,79            | 0,9995   | 61,40            | 0,9998   |
| R <sub>3</sub>                                | 54,77           | 0,9988   | 58,59            | 0,9998   | 65,60            | 0,9994   | 62,17            | 0,9998   |
| D <sub>1</sub>                                | 113,06          | 0,9985   | 120,58           | 0,9997   | 134,22           | 0,9997   | 127,72           | 0,9999   |
| D <sub>2</sub>                                | 115,74          | 0,9988   | 123,42           | 0,9998   | 137,36           | 0,9996   | 130,72           | 0,9999   |
| D <sub>3</sub>                                | 118,51          | 0,9990   | 126,36           | 0,9999   | 140,59           | 0,9994   | 133,81           | 0,9998   |
| D <sub>4</sub>                                | 116,66          | 0,9989   | 124,40           | 0,9998   | 138,43           | 0,9995   | 131,75           | 0,9998   |
| F <sub>1</sub>                                | 56,17           | 0,9990   | 60,07            | 0,9999   | 67,23            | 0,9992   | 63,73            | 0,9996   |
| F <sub>2</sub>                                | -0,52           | 0,2139   | -0,24            | 0,0367   | 0,46             | 0,0686   | -0,04            | 0,0006   |
| F <sub>3</sub>                                | 7,91            | 0,9337   | 8,70             | 0,9193   | 10,31            | 0,8991   | 9,38             | 0,8996   |

**Tablo 3.19.** *Madhusudanan Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri*

| <b>g(<math>\alpha</math>)<br/>mekanizması</b> | <b>5 °C/dak</b>  |                 | <b>10 °C/dak</b> |                 | <b>15 °C/dak</b> |                 | <b>20 °C/dak</b> |                 |
|-----------------------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
|                                               | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> | <b><i>Ea</i></b> | <b><i>r</i></b> |
| A <sub>2</sub>                                | 28,98            | 0,9999          | 31,96            | 0,9999          | 33,21            | 0,9967          | 30,33            | 0,9952          |
| A <sub>3</sub>                                | 16,32            | 0,9999          | 18,22            | 0,9999          | 18,99            | 0,9958          | 17,04            | 0,9935          |
| A <sub>4</sub>                                | 9,99             | 0,9998          | 11,35            | 0,9999          | 11,88            | 0,9942          | 10,40            | 0,9906          |
| R <sub>1</sub>                                | 62,16            | 0,9998          | 67,98            | 0,9998          | 70,53            | 0,9984          | 65,21            | 0,9974          |
| R <sub>2</sub>                                | 64,52            | 0,9999          | 70,55            | 0,9999          | 73,17            | 0,9979          | 67,68            | 0,9969          |
| R <sub>3</sub>                                | 65,32            | 0,9999          | 71,42            | 0,9999          | 74,06            | 0,9977          | 68,51            | 0,9967          |
| D <sub>1</sub>                                | 133,30           | 0,9998          | 145,22           | 0,9999          | 150,51           | 0,9985          | 139,96           | 0,9977          |
| D <sub>2</sub>                                | 136,42           | 0,9999          | 148,61           | 0,9999          | 153,99           | 0,9983          | 143,21           | 0,9974          |
| D <sub>3</sub>                                | 139,63           | 0,9999          | 152,10           | 1,0000          | 157,58           | 0,9980          | 146,56           | 0,9970          |
| D <sub>4</sub>                                | 137,49           | 0,9999          | 149,77           | 0,9999          | 155,18           | 0,9982          | 144,33           | 0,9973          |
| F <sub>1</sub>                                | 66,94            | 1,0000          | 73,18            | 1,0000          | 75,87            | 0,9974          | 70,20            | 0,9963          |
| F <sub>2</sub>                                | 0,81             | 0,2427          | 1,38             | 0,4355          | 1,49             | 0,3293          | 0,67             | 0,0980          |
| F <sub>3</sub>                                | 10,61            | 0,9283          | 12,02            | 0,9327          | 12,42            | 0,8919          | 10,88            | 0,8716          |

### 3.5.6. Van Krevelen metodu

Poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde diğer yöntemlerden elde edilen sonuçların test edilmesi ve doğrulanması amacıyla Van Krevelen metodu [48] da kullanıldı. Her bir nanokompozit örneği için katı hal bozunma tepkime mekanizmasına karşılık gelen aktivasyon enerji ve lineer regrasyon değerleri elde edilen doğru denklemlerin eğimlerinden belirlendi ve sonuçlar Tablo 3.(20-22)'de listelendi.

**Tablo 3.20.** Van Krevelen Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri

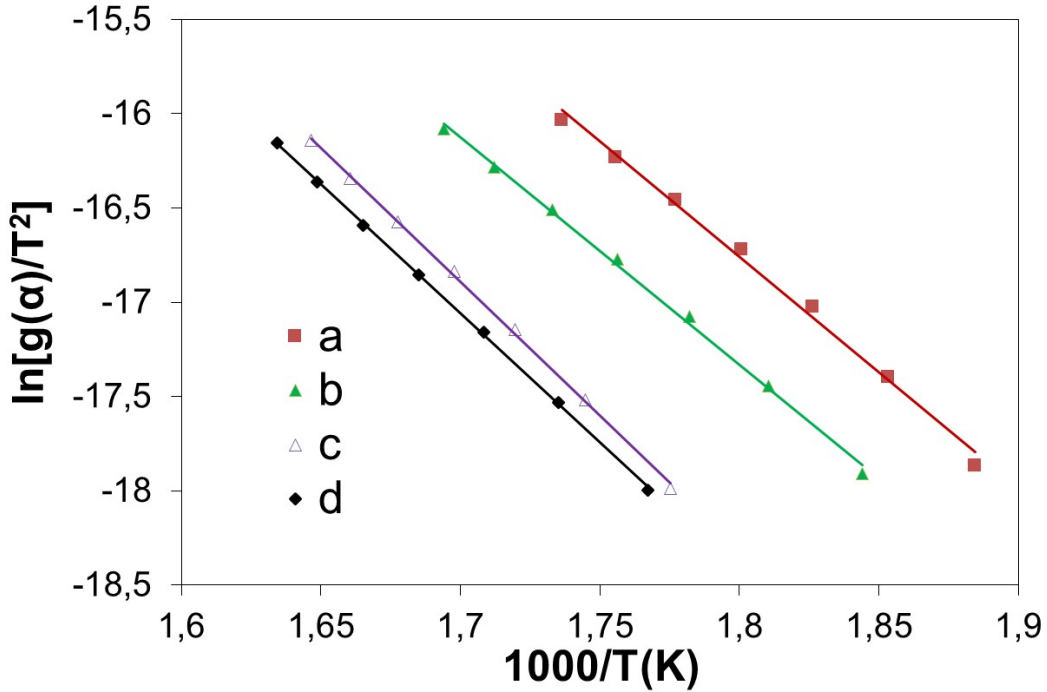
| g( $\alpha$ )<br>mekanizması | 5 °C/dak  |          | 10 °C/dak |          | 15 °C/dak |          | 20 °C/dak |          |
|------------------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
|                              | <i>Ea</i> | <i>r</i> | <i>Ea</i> | <i>r</i> | <i>Ea</i> | <i>r</i> | <i>Ea</i> | <i>r</i> |
| A <sub>2</sub>               | 24,04     | 0,9952   | 23,57     | 0,9978   | 27,47     | 0,9992   | 26,80     | 0,9997   |
| A <sub>3</sub>               | 14,56     | 0,9952   | 14,21     | 0,9978   | 16,79     | 0,9992   | 16,31     | 0,9997   |
| A <sub>4</sub>               | 9,82      | 0,9952   | 9,53      | 0,9978   | 11,45     | 0,9992   | 11,07     | 0,9997   |
| R <sub>1</sub>               | 48,87     | 0,9938   | 48,07     | 0,9968   | 55,46     | 0,9986   | 54,28     | 0,9994   |
| R <sub>2</sub>               | 50,66     | 0,9945   | 49,84     | 0,9973   | 57,46     | 0,9990   | 56,24     | 0,9996   |
| R <sub>3</sub>               | 51,26     | 0,9948   | 50,43     | 0,9975   | 58,14     | 0,9991   | 56,91     | 0,9996   |
| D <sub>1</sub>               | 102,14    | 0,9938   | 100,66    | 0,9968   | 115,49    | 0,9986   | 113,22    | 0,9994   |
| D <sub>2</sub>               | 104,50    | 0,9943   | 102,98    | 0,9971   | 118,13    | 0,9989   | 115,81    | 0,9996   |
| D <sub>3</sub>               | 106,94    | 0,9948   | 105,37    | 0,9975   | 120,85    | 0,9991   | 118,47    | 0,9996   |
| D <sub>4</sub>               | 105,31    | 0,9944   | 103,77    | 0,9972   | 119,04    | 0,9989   | 116,70    | 0,9996   |
| F <sub>1</sub>               | 52,49     | 0,9952   | 51,64     | 0,9978   | 59,51     | 0,9992   | 58,25     | 0,9997   |
| F <sub>2</sub>               | 3,01      | 0,9928   | 2,79      | 0,9884   | 3,73      | 0,9833   | 3,47      | 0,9790   |
| F <sub>3</sub>               | 10,43     | 0,9928   | 10,09     | 0,9884   | 12,03     | 0,9833   | 11,60     | 0,9790   |

**Tablo 3.21.** Van Krevelen Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri

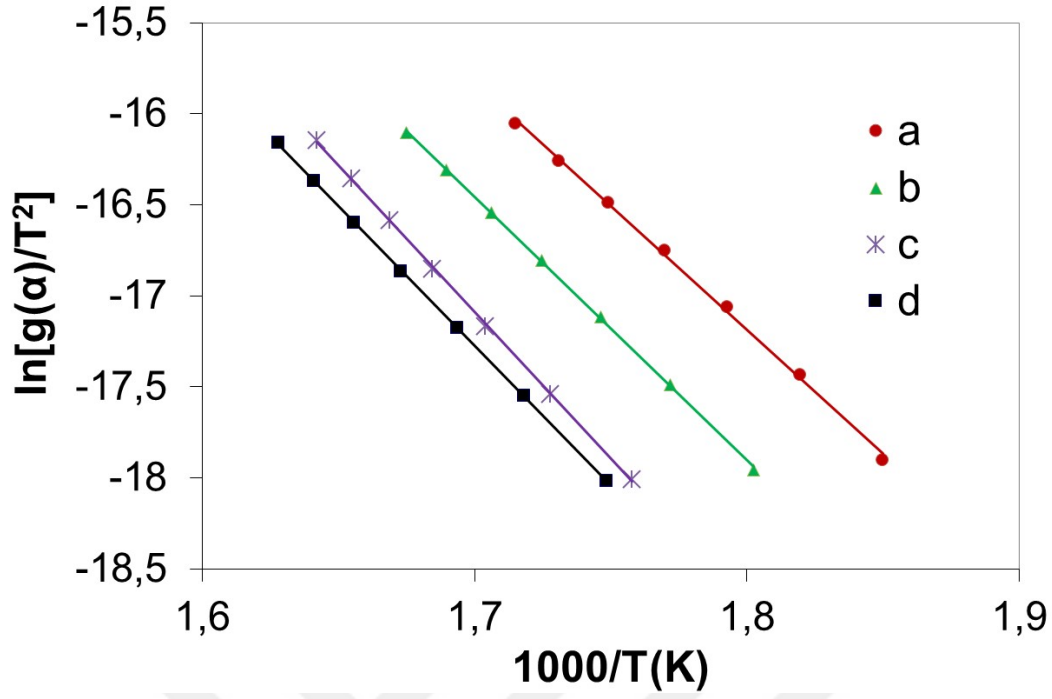
| g( $\alpha$ )<br>mekanizması | 5 °C/dak  |          | 10 °C/dak |          | 15 °C/dak |          | 20 °C/dak |          |
|------------------------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
|                              | <i>Ea</i> | <i>r</i> | <i>Ea</i> | <i>r</i> | <i>Ea</i> | <i>r</i> | <i>Ea</i> | <i>r</i> |
| A <sub>2</sub>               | 26,71     | 0,9987   | 28,64     | 0,9997   | 31,83     | 0,9997   | 30,10     | 0,9999   |
| A <sub>3</sub>               | 16,32     | 0,9987   | 17,56     | 0,9997   | 19,67     | 0,9997   | 18,51     | 0,9999   |
| A <sub>4</sub>               | 11,12     | 0,9987   | 12,02     | 0,9997   | 13,59     | 0,9997   | 12,71     | 0,9999   |
| R <sub>1</sub>               | 53,94     | 0,9979   | 57,67     | 0,9993   | 63,73     | 0,9999   | 60,49     | 0,9999   |
| R <sub>2</sub>               | 55,89     | 0,9984   | 59,74     | 0,9996   | 66,00     | 0,9999   | 62,66     | 1,0000   |
| R <sub>3</sub>               | 56,56     | 0,9985   | 60,44     | 0,9996   | 66,77     | 0,9998   | 63,39     | 0,9999   |
| D <sub>1</sub>               | 112,35    | 0,9979   | 119,92    | 0,9993   | 132,12    | 0,9999   | 125,66    | 0,9999   |
| D <sub>2</sub>               | 114,92    | 0,9982   | 122,66    | 0,9995   | 135,11    | 0,9999   | 128,52    | 1,0000   |
| D <sub>3</sub>               | 117,58    | 0,9985   | 125,48    | 0,9996   | 138,19    | 0,9998   | 131,46    | 0,9999   |
| D <sub>4</sub>               | 115,81    | 0,9983   | 123,60    | 0,9995   | 136,14    | 0,9999   | 129,50    | 1,0000   |
| F <sub>1</sub>               | 57,89     | 0,9987   | 61,87     | 0,9997   | 68,32     | 0,9997   | 64,87     | 0,9999   |
| F <sub>2</sub>               | 3,62      | 0,9859   | 4,01      | 0,9811   | 4,74      | 0,9720   | 4,29      | 0,9748   |
| F <sub>3</sub>               | 11,72     | 0,9859   | 12,61     | 0,9811   | 14,14     | 0,9720   | 13,26     | 0,9748   |

**Tablo 3.22.** Van Krevelen Metoduna göre poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompozitinin aktivasyon enerjileri

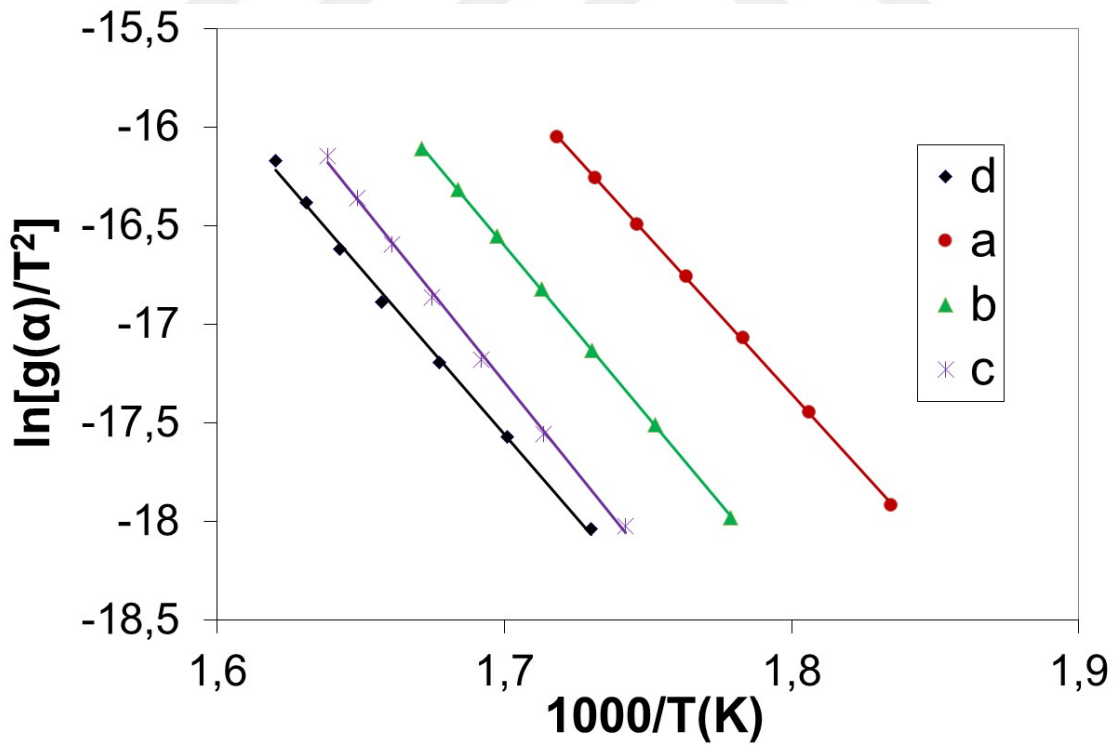
| g( $\alpha$ )<br>mekanizması | 5 °C/dak |        | 10 °C/dak |        | 15 °C/dak |        | 20 °C/dak |        |
|------------------------------|----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
|                              | Ea       | r      | Ea        | r      | Ea        | r      | Ea        | r      |
| A <sub>2</sub>               | 32,53    | 0,9999 | 35,66     | 0,9999 | 36,64     | 0,9986 | 33,89     | 0,9978 |
| A <sub>3</sub>               | 20,16    | 0,9999 | 22,20     | 0,9999 | 22,84     | 0,9986 | 20,99     | 0,9978 |
| A <sub>4</sub>               | 13,98    | 0,9999 | 15,47     | 0,9999 | 15,94     | 0,9986 | 14,54     | 0,9978 |
| R <sub>1</sub>               | 64,95    | 0,9996 | 70,94     | 0,9997 | 72,87     | 0,9992 | 67,75     | 0,9986 |
| R <sub>2</sub>               | 67,27    | 0,9998 | 73,46     | 0,9998 | 75,43     | 0,9989 | 70,14     | 0,9983 |
| R <sub>3</sub>               | 68,05    | 0,9998 | 74,32     | 0,9999 | 76,30     | 0,9988 | 70,95     | 0,9981 |
| D <sub>1</sub>               | 134,48   | 0,9996 | 146,61    | 0,9997 | 150,50    | 0,9992 | 140,31    | 0,9986 |
| D <sub>2</sub>               | 137,53   | 0,9997 | 149,93    | 0,9998 | 153,88    | 0,9990 | 143,47    | 0,9984 |
| D <sub>3</sub>               | 140,68   | 0,9998 | 153,35    | 0,9999 | 157,37    | 0,9988 | 146,72    | 0,9981 |
| D <sub>4</sub>               | 138,58   | 0,9998 | 151,07    | 0,9998 | 155,05    | 0,9990 | 144,55    | 0,9983 |
| F <sub>1</sub>               | 69,64    | 0,9999 | 76,04     | 0,9999 | 78,06     | 0,9986 | 72,60     | 0,9978 |
| F <sub>2</sub>               | 5,02     | 0,9794 | 5,72      | 0,9790 | 5,86      | 0,9643 | 5,11      | 0,9618 |
| F <sub>3</sub>               | 14,61    | 0,9794 | 16,15     | 0,9790 | 16,49     | 0,9643 | 15,03     | 0,9618 |



**Şekil 3.15.** Poli(DPMA)/OMMT:2% nanokompoziti için Coats Redfern metoduna göre muhtemel D<sub>1</sub> mekanizmaları: a) 5, b) 10, c) 15, d) 20 °C/dak



Şekil 3.16. Poli(DPMA)/OMMT:4% nanokompoziti için Coats Redfern metoduna göre muhtemel  $D_1$  mekanizmaları



Şekil 3.17. Poli(DPMA)/OMMT:7% nanokompoziti için Coats Redfern metoduna göre muhtemel  $D_1$  mekanizmaları

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Pirazol gruplu polimerlerin, özellikle pirazol yan gruplu metakrilat polimerlerin sentezine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır. Literatür bilğimiz dahilinde, pirazol siklik polimer/silikat nanokompozitlerin sentezine ve ayrıca bunların özellikle de termal bozunma kinetiğinin araştırıldığı çalışmalar maalesef literatürde görülmemektedir. Bu kapsamda, mevcut çalışmanın temel amacı, farklı oranlarda organokil takviyesi ile elde edilen yeni pirazol polimer matrisli poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin hazırlanmasını ve kil ilavesine bağlı olarak nanokompozitlerin morfolojisi, termal özellikleri ve kinetik parametreler üzerindeki değişimi irdelemektir. Nanokompozit malzemelerin termal davranışı termogravimetrik analiz yöntemi (TGA) kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca literatürde bulunan farklı kinetik yöntemler kullanılarak malzemelerin termal bozunma kinetiği detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar katkılanırılan kil oranıyla nanokompozitlerin termal stabilitesi ve ayrıca termal bozunma aktivasyon enerjileri arasında pozitif bir korelasyon olduğunu göstermiştir.

Bu çerçevede, pirazol türevli bir monomer olan 1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat (DPMA) monomerinin sentezi önceki çalışmamız kapsamında bir seri benzer deneysel prosedürler takip edilerek yeniden başarılmıştır [39]. Bu amaçla, ilk olarak, 1,3-difenil-5-pirazolon bileşiği sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Şekil 3.1a, 1,3-difenil-5-pirazolon bileşiğinin FTIR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda gözlemlenen en karakteristik absorpsiyon bantları: aromatik C-H gerilmesi ( $3067 - 3044 \text{ cm}^{-1}$ ), alifatik C-H gerilmesi ( $2956 - 2911 \text{ cm}^{-1}$ ), pirazolon C=O gerilmesinden ( $1699 \text{ cm}^{-1}$ ) kaynaklanmaktadır. Pirazol türevli metakrilat monomeri olan DPMA monomerinin FTIR spektrumu Şekil 3.1b’de gösterilmiştir. Bu spektrumda, aromatik ve alifatik C-H gerilmelerinin sırasıyla  $3085 - 3036 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2987 - 2903 \text{ cm}^{-1}$ ’de soğurulduğu gözlemlenmiştir. Diğer önemli soğurum bantları ise metakrilat ester C=O gerilmesi için  $1744 \text{ cm}^{-1}$ , alifatik C=C gerilmesi için  $1635 \text{ cm}^{-1}$ , aromatik C=C gerilmesi için  $1596 \text{ cm}^{-1}$ , -COC- gerilmesi için  $1109 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlemlenmiştir. Şekil 3.1c, poli(DPMA)’ın FTIR spektrumunu göstermektedir. Bu şekilde en belirgin değişiklik, monomer biriminde yer alan vinil grubundaki C=C gerilmesi için karakteristik olan ve  $1635 \text{ cm}^{-1}$  bandında görülen sinyalin polimerizasyon neticesinde kaybolmasıdır. Bu absorbansın kaybolması, polimerizasyonun gerçekleştiğinin en bariz kanıtıdır, dolayısıyla polimerizasyonun gerçekleştiği FTIR tekniği ile kolayca tespit edilmiştir [49].

Tüm bileşiklerin spektral karakterizasyonu ayrıca  $^1\text{H-NMR}$  tekniği ile de başarılmıştır. Şekil 3.2(a-c), bu bileşiklere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarını göstermektedir. 1,3-difenil-5-pirazolon bileşiği için kaydedilen spektrumda (Şekil 3.2a), 7.4 ppm – 8.1 ppm aralığındaki çoklu (multiplet) sinyaller fenil halkaları protonlarından ve ayrıca 3.8 ppm’de gözlemlenen singlet ise pirazolon halkasındaki protonlardan kaynaklanmaktadır. Şekil 3.2b, pirazol türevli DPMA monomerine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda, 1,3-difenil-5-pirazolon bileşiğindeki pirazolon halkasındaki mevcut tautomerleşmeden dolayı ve sonrasında metakril grubunun bu taoter molekülüne bağlanması neticesinde, pirazol halkasındaki protonlar tek protona düşmüş; bu protonda düşük kimyasal kayma bölgesinde yani 6.8 ppm’de singlet olarak rezonansa girmiştir. Fenil halkasındaki protonların konumu önemli ölçüde değişmemiştir ve 7.4 ppm – 8.0 ppm’de sinyal vermiştir. Metakrilat grubunun pirazol molekülünde olduğunu kanıtlayan yeni sinyaller olan 5.8 ppm ve 6.4 ppm gözlemlenen iki singlet sinyali vinil grubundaki metilen protonlarına atfedilmiştir. Ayrıca, 2.0 ppm’de üç protona karşılık gelen singlet sinyali, vinil grubuna bitişik metil protonlar için karakteristiktir. Poli(DPMA) homopolimerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 3.2c’de gösterilmiştir. DPMA monomeri için en önemli iki karakteristik sinyal olan 5.8 ppm ve 6.4 ppm sinyalleri, polimerizasyonla beraber kaybolmuştur. Bu sinyaller yeni bir sinyal grubu olarak 1.8 ppm kimyasal kayma bölgesine değişmiş ve polimer ana zincirindeki metilen protonları olarak gözlemlenmiştir. Metakrilat metil protonları da 0.8 ppm’de rezonans olmuştur. 6.6 ppm’deki sinyal pirazol halkasındaki protona ve 7.7 ppm – 6.8 ppm sinyalleri de fenil halkasındaki protonlara atfedilmiştir [39].

Mevcut çalışmamızda, pirazol türevli polimer kil nanokompozitlerinin poli(DPMA)/OMMT(2-7%) sentez ve karakterizasyonu ilk olarak rapor edilmiştir. Bu nanokompozitler yerinde polimerizasyon tekniği kullanılarak farklı oranlarda organomodifiye kil (OMMT) katkılандırılmasıyla Şekil 2.3’de gösterildiği gibi bir seri deneysel prosedür takip edilerek hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin ve bu amaçla kullanılan girdilerin spektral karakterizasyonunda FTIR tekniği kullanılmıştır.

Şekil 3.3a, doğal montmorillonit kilinin (Na-MMT) FTIR spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumda gözlemlenen en karakteristik absorpsiyonlar:  $3624\text{ cm}^{-1}$  (O–H gerilmesi),  $1024\text{ cm}^{-1}$  (Si–O gerilmesi),  $916\text{ cm}^{-1}$  (Al-OH deformasyonu) ve  $623\text{ cm}^{-1}$  (Al-O-Si deformasyon) bantlarına karşılıktır [50]. VHAC organomodifiye edici ajanın

FTIR spektrumu, Şekil 3.3b'de gösterilmiştir. Bu spektrumdaki absorpsiyonlar 3086-2850  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik ve alifatik C-H gerilmesi), 1630  $\text{cm}^{-1}$  (alifatik C=C gerilmesi), 1612  $\text{cm}^{-1}$  (aromatik C=C gerilmesi) olarak kaydedilmiştir [28]. Organomodifiye kilin (OMMT) FTIR spektrumunda (Şekil 3.3c), hem saf Na-MMT kilinden (özellikle 3603  $\text{cm}^{-1}$ , 1014  $\text{cm}^{-1}$  bantları) hem de VHAC modifiye edici ajandan (3086-2850  $\text{cm}^{-1}$ , 1630  $\text{cm}^{-1}$ , 1612  $\text{cm}^{-1}$  bantları) kaynaklanan iki sinyal grubu mevcuttur. Bu sonuç, VHAC ve Na-MMT arasındaki katyon değişiminin iyi düzeyde gerçekleştiğini ve dolayısıyla organomodifikasyon işleminin başarıyla sonuçlandığını göstermektedir [29,51]. Polimer kil nanokompozitlerin spektral karakterizasyonu da FTIR tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Ancak, burada yalnızca poli(DPMA)/OMMT:%7) nanokompozitin FTIR spektrumu tartışılmıştır (Şekil 3.3d). Diğer nanokompozitlerin FTIR spektrumları da gösterilen bu spektruma benzer olduğundan ve yaklaşık aynı bölgelerde soğurumlar gösterdiğinden diğer spektrumları tekrar tartışmaya gerek duyulmamıştır. Katkısız polimere atfedilen absorpsiyon bantları (aromatik ve alifatik C-H gerilmesi için 3106-2856  $\text{cm}^{-1}$ , ester karbonil gerilmesi için 1765  $\text{cm}^{-1}$ , aromatik C=C gerilmesi için 1595  $\text{cm}^{-1}$ , -COC- gerilme için 1073  $\text{cm}^{-1}$ ) ve ayrıca organokil birimlerinden kaynaklı absorpsiyonlar (özellikle Si-O gerilmesi için 1027  $\text{cm}^{-1}$  ve Al-OH deformasyonu için 912  $\text{cm}^{-1}$ ), poli(DPMA)/OMMT:%7 nanokompozitin FTIR spektrumunda açıkça görülmektedir (Şekil 3.3d). Bu sonuçlar, organomodifiye kilin polimer matriks içinde var olduğunu kuvvetle önermektedir [52].

Polimerdeki kil dağılımının morfolojisi, kil galerilerinin d-aralığına bağlı olarak XRD analizi ile kolayca belirlenebilir. Polimer matriks içinde kil dispersiyonu genellikle iki şekilde meydana gelir; biri interkalasyon tip, diğeri ise exfoliye tip dispersiyondur [53]. İnterkale (aralanmış) tip dispersiyon durumunda, nanokompozitlerde bulunan kil galerilerinin d-aralığı ( $d_{001}$ ) saf kilin değerinden daha geniştir, öte yandan, XRD eğrilerinde 2-teta açısı bölgesinde herhangi bir pik noktası görülmezse dispersiyon exfoliye tip yani tamamen dağılmış tip olur [54]. Nanokompozitlerin XRD eğrileri Şekil 3.4(a-e)'de gösterilmiştir. Saf Na-MMT kilinin kırınım piki (Şekil 3.4a) yaklaşık 9.9°'dir ve bu değer 0.89 nm'lik bazal galeri aralığına karşılık gelmektedir. Bu kırınım açısı, katyon değişim işlemi ile daha düşük değerlere değişmiştir. Şekil 3.4b, organomodifiye OMMT kilinin XRD eğrisini göstermektedir. Bu eğride, 3.8° ve 8.7° açı değerlerinde iki kırınım piki görülmektedir. Organomodifiye OMMT kil galerilerinin bazal aralığı, saf MMT kilinden daha geniştir, bu da VHAC organo modifiye edici ajanın kil galerileri arasına

girdiğini yani organomodifikasyon işleminin başarıldığını kanıtlamaktadır [29]. Şekil 3.4(c-e)'den görülebileceği gibi, tüm polimer/kil nanokompozitlerin XRD eğrilerinde 3 teta – 10 teta açı aralığında OMMT'den kaynaklanan tüm pikler yok olmuştur. Bu sonuçlar, poli(DPMA)/OMMT:%2-7 nanokompozitlerindeki OMMT organokil katmanlarının tamamen ve rastgele dağıldığını yani nanokompozitlerin exfoliye tip dağılım sergilediğini güçlü bir şekilde desteklemektedir [29,52].

Nanokompozit örneklerinin termal davranışları termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile incelenmiştir. 10 °C/dak ısıtma hızındaki TGA termogramları, organokilin mevcut nanokompozitlerin ve saf poli(DPMA) polimerinin termal davranışları üzerindeki etkisini karşılaştırmak için seçilmiştir. Bu termogramlar Şekil 3.5'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. İlave olarak, Tablo 3.4 poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerin termal stabilitelerinin polimer matrisine organokil yüklenmesi neticesinde önemli düzeyde değişim sergilediğini göstermektedir. Karşılaştırma amacıyla 10 °C/dak ısıtma hızı ve ayrıca %5 kütle kaybı seçildiğinde, katkısız poli(DPMA) homopolimerinin ve ayrıca %2, %4 ve %7 oranlarındaki OMMT katkılı nanokompozitlerin başlangıç bozunma sıcaklıkları sırasıyla 243.29 °C, 257.14 °C, 270.32 °C ve 278.14 °C olarak ölçülmüştür. TGA sonuçları, kil miktarı ile bozunma sıcaklığı arasında pozitif bir korelasyon olduğunu göstermektedir. Poli(DPMA)/OMMT:%2-7 nanokompozitlerin termal stabiliteleri katkısız poli(DPMA) homopolimerinden yaklaşık 14 °C - 35 °C daha yüksek çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur. Buna yönelik kısaca iki örnek vermek gerekirse; daha önceki çalışmalarımızdan birinde [50], bir seri kumarin siklik polimer/montmorillonit temelli nanokompozitler hazırlanmış ve hazırlanan bu nanokompozitlerdeki kil katkısı %1'den %5'e çıkartıldığında saf kumarin polimerine göre termal stabilitelerin 9 - 17 °C'lik bir artışın varlığı tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada ise Krishna ve Pugazhenthı [52] polistiren-organosilikat bazlı nanokompozitleri hazırlamış ve ayrıca bu nanokompozitlerin termal kararlılıklarının, katkısız polistirenden 17 °C daha yüksek olduğunu rapor etmiştir.

Poli(DPMA)/OMMT:%2-7 nanokompozitlerin belirtilen ısıtma periyotlarındaki TGA eğrileri Şekil 3.(6-8)'de, termal karakteristikleri ise sırasıyla Tablo 3.(5-7)'de özetlenmiştir. Bu şekil ve tablolardan görüldüğü gibi, tüm nanokompozitler için termal bozunma sıcaklıkları ve ısıtma hızları arasında pozitif bir varyasyon vardır. Isıtma hızına bağlı olarak poli(DPMA)/OMMT:%2 nanokompozitin termal bozunma sıcaklığı 246.85 °C'den 280.23 °C'ye artış göstermiştir. Bu davranış, poli(DPMA)/OMMT:%4

nanokompoziti için 256.33 °C'den 286.35 °C'ye ve son olarak poli(DPMA)/OMMT:%7 nanokompoziti için 261.24 °C'den 292.26 °C'ye değişmiştir. Literatürde pek çok polimerik sistem için artan ısıtma hızına bağlı olarak bozunma sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara değiştiği görülmektedir [39,49,55].

Genel olarak, polimerik sistemlerin termal bozunma kinetiği incelendiğinde, bozunma prosesinin sigmoidal veya yavaşlama proseslerinden biriyle ilerlediği görülmektedir. Bu bozunma mekanizmalarını saptamak için literatürde iyi bilinen ve termal bozunma mekanizmaları için farklı dönüşümlerde önerilen bazı integral fonksiyonlar yaygın olarak kullanılmaktadır [39,49,56]. Bu mekanizmaları termogravimetriye uygulayarak, polimerik malzemelerin termal bozunma mekanizmaları veya muhtelif kinetik parametreleri başarıyla belirlenebilir [57]. Bu çerçevede, poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin termal bozunma kinetiği literatürde daha önceden rapor edilmiş kinetik modeller kullanılarak dinamik deneylerle incelenmiştir.

Bu kinetik modellerden Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger modelleri diğer yöntemlerden farklılık göstermektedir. Zira bu yöntemler proses sırasında reaksiyon mertebesi ve bozunma mekanizması bilgisi gerektirmez. Dolayısıyla aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde doğrudan kullanılabilir. Flynn-Wall-Ozawa yöntemi aşağıdaki denklemle ifade edilir:

$$\log \beta = \log \left[ \frac{AE}{g(\alpha)R} \right] - 2.315 - \frac{0.457 E}{RT} \quad (1)$$

burada  $g(\alpha)$ : integral fonksiyon,  $\beta$ : ısıtma hızı, A: üstel faktör, E: aktivasyon enerjisi, R: ideal gaz sabiti ve T: sıcaklıktır.  $\log \beta$  değerlerine karşı  $1000/T$  değerlerinin grafiğe alınması sonrası elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi, E, belirlenebilir. Tüm nanokompozitler için bu metoda göre elde edilen doğrular sırasıyla Şekil 3.(9-11)'de verilmiştir. Her bir ısıtma hızı için %7, %9, %11, %13, %15, %17, %19 dönüşümlerindeki ayrışma sıcaklıkları ölçülmüş ve Eşitlik 1'e uyarlanarak aktivasyon enerjileri ve lineer regresyon değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Şekillerdeki tüm doğrular neredeyse birbirine paraleldir. Bu durum ve yüksek lineer regresyon değerleri, bu yöntemin nanokompozitlerin aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında güvenilir olduğunu göstermektedir. Her bir poli(DPMA)/OMMT nanokompoziti için termal bozunma aktivasyon enerji değerleri yukarıdaki analiz edilen dönüşümlerde sırasıyla Tablo 3.(8-10)'da verilmiştir. Daha önceki

çalışmamızda bu metoda göre poli(DPMA) homopolimerinin ortalama aktivasyon enerjisinin 79.49 kJ/mol olduğunu bildirmiştik [39]. Oysaki, mevcut tezde katkısız poli(DPMA) polimer içerisine kil yüklenmesine bağlı olarak aktivasyon enerji değerlerinde önemli bir artış gözlenmiştir. %2, %4 ve %7 kil takviyeli nanokompozitlerin enerjileri sırasıyla 88.69, 109.50 ve 103.11 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin termal bozunmaya karşı katkısız poli(DPMA)'dan önemli ölçüde daha dirençli olduğu görülmektedir.

Kissinger yöntemi, reaksiyon derecesinden bağımsız olarak aktivasyon enerjisini belirlemenin bir başka yöntemidir. Bu yöntem aşağıdaki denklemi kullanır:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \left\{ \ln \frac{AR}{E} + \ln \left[ n(1 - \alpha_{\max})^{n-1} \right] \right\} - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (2)$$

burada  $T_{\max}$ : maksimum reaksiyon hızındaki sıcaklık,  $\alpha_{\max}$ :  $T_{\max}$  sıcaklığındaki maksimum dönüşüm,  $n$ : reaksiyon derecesidir.  $T_{\max}$  değerleri türev termogravimetrisinden (DTG) ölçülmüştür. 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarındaki  $T_{\max}$  değerleri; %2 OMMT nanokompozit için sırasıyla 257.20 °C, 268.88 °C, 277.22 °C ve 287.08 °C olarak; %4 OMMT nanokompozit için sırasıyla 274.10 °C, 278.76 °C, 286.93 °C ve 289.53 °C olarak; %7 OMMT nanokompozit için sırasıyla 276.82 °C, 294.59 °C, 300.83 °C ve 306.03 °C olarak ölçülmüştür. Tüm nanokompozitler için DTG sonuçları ısıtma hızındaki artışa bağlı olarak  $T_{\max}$  sıcaklıklarında da bir artışın varlığını doğrulamaktadır. Kissinger yöntemi,  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$  değerlerine karşı  $1000/T_{\max}$  değerlerinin grafiğe geçirilmesini baz almaktadır ve aktivasyon enerjisi bu grafikteki doğrunun eğiminden hesaplanmaktadır. Kissinger yöntemine göre çizilen grafikler her bir nanokompozit örneği için sırasıyla Şekil 3.(12-14)'de gösterilmiştir. Poli(DPMA)/OMMT nanokompozit örnekleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri: %2, %4 ve %7 kil içeren nanokompozitler için sırasıyla 106.92 kJ/mol, 121.70 kJ/mol ve 114.34 kJ/mol değerlerine karşılıktır. Bu değerler Flynn-Wall-Ozawa sonuçlarını desteklemektedir ve birbirine yakın düzeydedir.

Genel olarak, malzemelerin termal bozunma kinetik analizinde, termal ayrışma mekanizmasını belirlemek amacıyla kullanılan tüm  $g(\alpha)$  integral fonksiyonları reaksiyon mertebesine bağlıdır. Bu nedenle, bozunma süreçlerini takip etmek için reaksiyon mertebesinden bağımsız uygun bir kinetik yöntem kullanılmalıdır. Bu amaçla, Ozawa

yöntemi referans yöntem olarak yaygın olarak tercih edilmektedir ve yüksek doğrulukta sonuçlar verebilmektedir [57]. Buna göre, Coats Redfern, Tang, Madhusudanan ve Van Krevelen yöntemlerine göre her bir mekanizma için bozunma enerjileri ayrı ayrı hesaplanır ve referans yöntem ile karşılaştırılır. Referans yönteme en yakın aktivasyon enerjisine karşılık gelen mekanizma, bozunma mekanizması olarak kabul edilmektedir [29,49,56]. Bu yöntemler kısaca aşağıdaki eşitlikleri ve hesaplama prosedürlerini takip eder.

Coats Redfern yöntemi aşağıdaki denklemi kullanır:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Bu yönteme göre her bir  $g(\alpha)$  mekanizması için  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  ve  $1000/T$  değerlerinin grafiği çizilir ve elde edilen doğruların eğimlerinden aktivasyon enerjileri belirlenir.

Diğer bir yöntem olan Tang yöntemi şu şekilde ifade edilir:

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^{1.89466100}} \right] = \left[ \ln \frac{AE}{\beta R} + 3.63504095 - 1.89466100 \ln E \right] - 1.00145033 \frac{E}{RT}$$

(4)

Tang metoduna göre her  $g(\alpha)$  fonksiyonu için aktivasyon enerjisi,  $\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$  ve  $1000/T$  grafiklerinin eğimlerinden belirlenir.

Madhusudanan yöntemi aşağıdaki denklemi kullanır:

$$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^{1.921503}} \right] = \left[ \ln \frac{AE}{\beta R} + 3.772050 - 1.921503 \ln E \right] - 1.000955716 \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Bu yönteme göre  $\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}]$  ve  $1000/T$  grafikleri her mekanizma için ayrı ayrı grafiğe alınır ve elde edilen doğruların eğimlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanır.

Son bir yöntem olarak Van Krevelen yöntemi kullanılmıştır ve bu yöntem aşağıdaki denklemle önerilmiştir:

$$\log g(\alpha) = \log B + \left( \frac{E}{RT_r} + 1 \right) \log T \quad (6)$$

burada  $T_r$ : referans sıcaklık -  $T_{max}$  değerleri olarak kullanılır. Aktivasyon enerjileri her  $g(\alpha)$  mekanizması için  $\log g(\alpha)$ 'ya karşı  $\log T$  grafiklerinin eğiminden hesaplanır.

Bu çalışmada, poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerin kinetik mekanizmalarını saptamak amacıyla Flynn-Wall-Ozawa yönteminden elde edilen aktivasyon enerji değerleri referans alınarak her bir  $g(\alpha)$  mekanizmasına karşılık gelen aktivasyon enerjileri belirlendi. Bu amaçla, ilk olarak Coats-Redfern yöntemi kullanılarak %7 - %19 dönüşüm aralığındaki her bir ısıtma hızı için ayrıntılı kinetik analiz gerçekleştirildi. Tablo 3.(11-13), belirtilen koşullar altında Coats Redfern kinetik yöntemine göre hesaplanan tüm nanokompozitlerin (%2, %4, %7 OMMT) aktivasyon enerjilerini göstermektedir. İntegral fonksiyonların ( $g(\alpha)$ ) analizi neticesinde tüm poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerinin aktivasyon enerjilerinin Flynn-Wall-Ozawa sonuçlarına en yakın mekanizmalar olan, özellikle,  $D_n$  - yavaşlama tipi mekanizmalar aracılığıyla ilerlediği sonucuna varılmıştır. Poly(DPMA)/OMMT:%2 nanokompozitinin 10 °C/dak ısıtma hızında  $D_1$  mekanizmasına karşılık gelen aktivasyon enerjisi 100.44 kJ/mol'dür (Tablo 3.11). Bu değer, aynı nanokompozit için Flynn-Wall-Ozawa yönteminden tespit edilen 88.69 kJ/mol değerine en yakın olanıdır. Diğer ısıtma hızları ve  $D_n$  mekanizmaları için de benzer sonuçlar belirlenmiştir. 10 °C/dak ısıtma hızında  $D_1$  mekanizması için belirlenen bu değer Flynn-Wall-Ozawa yöntemine en yakın olduğundan, %2 OMMT katkılı nanokompozitin en olası bozunma mekanizmasının  $D_1$  mekanizması yani tek boyutlu difüzyon tipi yavaşlama mekanizmasıdır. Öte yandan, Tablo 3.12, poli(DPMA)/OMMT:%4 nanokompozit için kaydedilen sonuçları göstermektedir; burada, 5 °C/dak ısıtma hızında,  $D_1$  mekanizması için elde edilen 112.80 kJ/mol enerji değeri Flynn-Wall-Ozawa yöntemi ile oldukça uyumludur ( $E=109.50$  kJ/mol). Poli(DPMA)/OMMT:%7 nanokompozit için Tablo 3.13'den elde edilen sonuçlar, bu nanokompozitin de diğer nanokompozitler gibi aynı bozunma mekanizmasını takip ettiğini göstermektedir. Zira,  $D_1$  mekanizması için aktivasyon enerjisi değeri 133.06 kJ/mol olarak hesaplanmıştır ki bu değer %7 katkılı nanokompozit için Flynn-Wall-Ozawa yönteminden elde edilen değere ( $E=103,11$  kJ/mol) en yakın olanıdır. Tablo 3.(11-13) detaylı olarak incelendiğinde, belirtilen ısıtma hızları ve  $D_n$  mekanizmaları için tüm nanokompozitlerin lineer regresyon değerlerinin çok iyi seviyelerde (en düşük değer %2 OMMT için 0,9975'dir) olduğu görülmektedir. Özetle, Coats Redfern yöntemine göre, tüm nanokompozitlerin termal bozunma mekanizmasının  $D_1$  yavaşlama tipi - tek boyutlu difüzyon mekanizmasını güçlü bir şekilde takip ettiğini göstermiştir.

Coats Redfern yönteminden elde edilen sonuçları doğrulamak için başka bir kinetik yöntem olan Tang yöntemi kullanıldı. Bu yönteme göre diğer tüm mekanizmalar arasında özellikle  $D_n$  mekanizmaları dikkat çekmektedir. Tablo 3.(14-16), Tang yöntemine göre elde edilen kinetik sonuçları göstermektedir. Tüm bu  $D_n$  mekanizmalarının içinde  $D_1$  mekanizmaları, tüm nanokompozitler için Flynn-Wall-Ozawa yönteminden elde edilen sonuçlar ile uyumludur. %2 katkılı nanokompozit için, 10 °C/dak ısıtma hızında  $D_1$  mekanizmasına karşılık gelen enerji değeri yüksek regresyon değeri ( $R=0.9975$ ) ile  $E = 100.79$  kJ/mol'dür. Ayrıca, tabloların analizinden %4 ve %7 katkılı nanokompozitler için optimum ısıtma hızının 5 °C/dak olduğu görülmektedir. Bu iki nanokompozitin belirtilen optimum ısıtma hızındaki ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemine en yakın enerji değerleri  $D_1$  mekanizması için sırasıyla 115.12 kJ/mol ( $R=0.9985$ ) ve 133.36 kJ/mol ( $R=0.9998$ )'dir. Tang yöntemi, poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerin termal ayrışma mekanizmalarının  $D_1$  mekanizması yoluyla ilerlediğini doğrulamaktadır.

Öte yandan, Tablo 3.(17-19) farklı ısıtma hızlarında Madhusudanan yöntemine göre tüm nanokompozitlerin aktivasyon enerjilerini özetlemektedir. Özellikle  $D_1$  mekanizmaları için aktivasyon enerjileri, yukarıda bahsedildiği gibi Flynn-Wall-Ozawa yöntemi ile uyumludur. %2, %4 ve %7 katkılı nanokompozitler için bu değerler sırasıyla 100.71 kJ/mol (10 °C/dak,  $R=0.9975$ ), 113.06 kJ/mol (5 °C/dak,  $R=0.9985$ ) ve 133.30 kJ/mol (5 °C/dak,  $R=0.9998$ ) olarak belirlenmiştir. Yukarıda belirtilen her iki yöntem gibi Madhusudanan yöntemi de poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerin termal bozunma mekanizmalarının  $D_1$  mekanizması olduğunu göstermektedir.

Son bir yöntem olarak Van Krevelen yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen kinetik veriler Tablo 3.(20-22)'de özetlenmiştir. Tüm mekanizmalar arasında özellikle  $D_1$  mekanizmasının aktivasyon enerji değerlerinin referans metot olarak kabul edilen Flynn-Wall-Ozawa metodundan elde edilen aktivasyon enerji değerleriyle en iyi uyumun gözlemlendiği mekanizma olduğu görülmektedir. %2, %4 ve %7 OMMT takviyeli nanokompozitlerin  $D_1$  mekanizması için belirlenen enerji değerleri sırasıyla 100.66 kJ/mol (10 °C/dak,  $R=0.9968$ ), 112.35 kJ/mol (5 °C/dak,  $R=0.9979$ ) ve 134.48 kJ/mol (5 °C/dak,  $R=0.9996$ ) olarak belirlenmiştir. Reaksiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla kullanılan tüm kinetik modellerden elde edilen sonuçlara ek olarak, Van Krevelen modeli de poli(DPMA)/OMMT nanokompozitlerin termal bozunma mekanizmalarının  $D_1$  mekanizması olduğunu desteklemektedir [58].

Sonuç olarak, tüm kinetik modeller, pirazol yan grup taşıyan polimer/silikat nanokompozitlerin [poli(DPMA)/OMMT:%2-7] termal bozunma mekanizmasının  $D_1$  tek boyutlu difüzyon tipi yavaşlama mekanizması üzerinden ilerlediğini göstermiştir.



## KAYNAKÇA

- [1] Valapa, R.B., Loganathan, S., Pugazhenth, G., Thomas, S., & Varghese, T.O. (2017). "An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites". In Jlassi K., Chehimi, M.M., & Thomas, S. (Eds). Clay-Polymer Nanocomposites (pp. 29-81), Elsevier.
- [2] Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., & Kamigaito, O. (1993). "Sorption of Water in Nylon 6-Clay Hybrid". *Journal of Applied Polymer Science*, 49(7), 1259-1264.
- [3] Sahoo, N.G., Rana, S., Cho, J.W., Li, L., & Chan, S.W. (2010). "Polymer Nanocomposites Based On Functionalized Carbon Nanotubes". *Progress in Polymer Science*, 35(7), 837-867.
- [4] Zhang, J., Manias, E., & Wilkie, C.A. (2008). "Polymerically Modified Layered Silicates: An Effective Route To Nanocomposites". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(4), 1597-1615.
- [5] Ray, S.S., & Okamoto, M. (2003). "Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review From Preparation To Processing". *Progress in Polymer Science*, 28(11), 1539–1641.
- [6] Saharudin, M.S., Hasbi, S., Nazri, M.N.A., & Inam, F. (2020). "A Review of Recent Developments in Mechanical Properties of Polymer–Clay Nanocomposites. In: Emamian, S.S., Awang, M., & Yusof, F. (eds). *Advances in Manufacturing Engineering. Lecture Notes in Mechanical Engineering* (pp. 107-129), Springer, Singapore.
- [7] Panwar, A., Choudhary, V., & Sharma, D.K. (2011). "Review: A Review: Polystyrene/Clay Nanocomposites". *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30(5), 446-459.
- [8] Lai, S.M., Chen, W.C., & Zhu, X.S. (2009). "Melt Mixed Compatibilized Polypropylene/Clay Nanocomposites: Part 1 – The Effect Of Compatibilizers On Optical Transmittance And Mechanical Properties". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6-7), 754-765.
- [9] Mrah, L., & Meghabar, R. (2021). "In Situ Polymerization Of Styrene–Clay Nanocomposites And Their Properties". *Polymer Bulletin*, 78(7), 3509–3526.
- [10] Mohapi, M., Sefadi, J.S., Mochane, M.J., Magagula, S.I., & Lebelo, K. (2020). "Effect Of Ldhs And Other Clays On Polymer Composite In Adsorptive Removal Of Contaminants: A Review". *Crystals*, 10(11), 957.
- [11] Pavlidou, S., & Papaspyrides, C.D. (2008). "A Review On Polymer–Layered Silicate Nanocomposites". *Progress in Polymer Science*, 33(12), 1119-1198.

- [12] Ogata, N., Kawakage, S., & Ogiwara, T. (1997). "Poly(Vinyl Alcohol)-Clay And Poly(Ethylene Oxide)-Clay Blends Prepared Using Water As Solvent". *Journal of Applied Polymer Science*, 66(3), 573-581.
- [13] Wang, K.H., Choi, M.H., Koo, C.M., Choi, Y.S., Chung, I.J. (2001). "Synthesis And Characterization Of Maleated Polyethylene/Clay Nanocomposites". *Polymer*, 42(24), 9819-9826.
- [14] Li, X., Kang, T., Cho, W.J., Lee, J.K., & Ha, C.S. (2001). "Preparation And Characterization Of Poly(Butyleneterephthalate)/Organoclay Nanocomposites". *Macromolecular Rapid Communications*, 22(16), 1306-1312.
- [15] Maji, P.K., Guchhait, P.K., & Bhowmick, A.K. (2009). "Effect Of Nanoclays On Physicomechanical Properties And Adhesion Of Polyester-Based Polyurethane Nanocomposites: Structure-Property Correlations", *Journal of Materials Science*, 44(21), 5861-5871.
- [16] Datta, H., Singha, N.K., & Bhowmick, A.K. (2008). "Beneficial Effect Of Nanoclay In Atom Transfer Radical Polymerization Of Ethyl Acrylate: A One Pot Preparation Of Tailormade Polymer Nanocomposite". *Macromolecules*, 41(1), 50-57.
- [17] Sadhu, S., & Bhowmick, A.K. (2005). "Effect Of Nanoclay On The Dynamic Mechanical Properties Of Styrene Butadiene And Acrylonitrile Butadiene Rubber Vulcanizates". *Rubber Chemistry and Technology*, 78(2), 321-335.
- [18] Bhattacharya, M., & Bhowmick, A.K. (2010). "Correlation Of Vulcanization And Viscoelastic Properties Of Nanocomposites Based On Natural Rubber And Different Nanofillers, With Molecular And Supramolecular Structure". *Rubber Chemistry and Technology*, 83(1), 16-34.
- [19] Sadhu, S., & Bhowmick, A.K. (2003). "Effect Of Chain Length Of Amine And Nature And Loading Of Clay On Styrene-Butadiene Rubber-Clay Nanocomposites". *Rubber Chemistry and Technology*, 76(4), 860-875.
- [20] Mitra, S., Chattopadhyay, S., & Bhowmick, A.K. (2010). "Preparation And Characterization Of Elastomer-Based Nanocomposite Gels Using A Unique Latex Blending Technique". *Journal of Applied Polymer Science*, 118(1), 81-90.
- [21] Gilman, J.W., Kashiwagi, T., Nyden, M., Brown, J.E.T., Jackson, C.L., Lomakin, S., Gianellis, E.P., & Manias, E. (1998). "Flammability Studies Of Polymer Layered Silicate Nanocomposites: Polyolefin, Epoxy, And Vinyl Ester Resins". In: Al-Maliaka, S., Golovoy, A., & Wilkie C.A. (Eds). *Chemistry and Technology of Polymer Additives* (pp. 249-265), London, Blackwell Scientific.
- [22] Rama, M.S., & Swaminathan, S. (2010). "Polycarbonate/Clay Nanocomposites Via In Situ Melt Polycondensation". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(5), 2217-2227.

- [23] Naveau, E., Dominkovics, Z., Detrembleur, C., Jerome, C., Harim, J., Renner, K., Alexandre, M., & Pukanszky, B. (2011). "Effect Of Clay Modification On The Structure And Mechanical Properties Of Polyamide-6 Nanocomposites". *European Polymer Journal*, 47(1), 5-15.
- [24] Mansoori, Y., Atghia, S.V., Zamanloo, M.R., Imanzadeh, G., & Sirousazar, M. (2010). "Polymereclay Nanocomposites: Free-Radical Grafting Of Polyacrylamide Onto Organophilic Montmorillonite". *European Polymer Journal*, 46(9), 1844-1853.
- [25] Modesti, M., Besco, S., Lorenzetti, A., Causin, V., Marega, C., Gilman, J.W., Fox, D.M., Trulove, P.C., Long, H.C.D., & Zammarano, M. (2007). "ABS/Clay Nanocomposites Obtained By A Solution Technique: Influence Of Clay Organic Modifiers". *Polymer Degradation and Stability*, 92(12), 2206-2213.
- [26] Kurt, A., Yavuz, R., & Bozdağ, G. (2013). "Synthesis of Polystyrene-Clay Nanocomposites, Investigation of Thermal and Optical Properties". *Adıyaman University Journal of Science*, 3(2), 58-70.
- [27] Kurt, A., Çağlayan, Z., & Bektaş, H.S. (2014). "Poli(Metil Metakrilat)/Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması Ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin Araştırılması", *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 32(1), 71-80.
- [28] Kurt, A., & Koca, M. (2015). "Optical Properties of Poly(2-(5-bromo benzofuran-2-yl)-2-oxoethyl methacrylate)/Organoclay Nanocomposites". *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 40(10), 2975–2984.
- [29] Kurt, A., & Yılmaz, P. (2016). "Thermal Decomposition Kinetics Of Benzofuran Derived Polymer/Organosilicate Nanocomposites". *Kuwait Journal of Science*, 43(2), 172-184.
- [30] Kurt, A., Kaya, M., & Koca, M. (2016). "Synthesis and Characterization of Coumarin Derived Surface Active Monomer". *Adıyaman University Journal of Science*, 6(1), 110-121.
- [31] Kurt, A., Kaya, M., & Koca, M. (2017). "Kumarin Modifiyeli Organokilin PMMA Nanokompozitlerinin Hazırlanmasındaki Rolü". *TÜBAV Bilim Dergisi*, 10(4), 11-20.
- [32] Kurt, A., & Koca, M. (2016). "Synthesis, Characterization And Thermal Degradation Kinetics Of Poly(3-Acetylcoumarin-7-Yl-Methacrylate) And Its Organoclay Nanocomposites". *Journal of Engineering Research*, 4(4), 46-65.
- [33] Schmidt, A., & Dreger, A. (2011). "Recent Advances in the Chemistry of Pyrazoles. Properties, Biological Activities, and Syntheses". *Current Organic Chemistry*, 15(9), 1423-1463.

- [34] Marzouk, M.I., Sayed, G.H., Abd ElHalim, M.S., & Mansour. S.Y. (2014). "Synthesis And Characterization Of Novel Pyrazolone Derivatives". *European Journal of Chemistry*, 5(1), 24-32.
- [35] Mojtahedi, M.M., Javadpour, M., & Abaee. M.S. (2008). "Convenient Ultrasound Mediated Synthesis Of Substituted Pyrazolones Under Solvent-Free Conditions". *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(5), 828–832.
- [36] Cetin, A., Gündüz, B., Menges, N., & Bildirici, I. (2017). "Unsymmetrical Pyrazole-Based New Semiconductor Oligomer: Synthesis And Optical Properties". *Polymer Bulletin*, 74(4), 2593–2604.
- [37] Koca, M., & Kurt, A. (2022). "Investigation Of Optical Properties Of A Novel Pyrazole Containing Polymer Poly(1,3-Diphenyl-1h-Pyrazol-5-Yl Methacrylate) Thin Film". *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 96(13), 2967–297.
- [38] Kurt, A., & Koca, M. (2022). "Blending of Poly(methyl methacrylate) with Poly(1,3-diphenyl-1H-pyrazol-5-yl methacrylate): Investigation of its Optical Properties". *Adıyaman University Journal of Science*, 12(2), 177-192.
- [39] Kurt, A., & Koca, M. (2022). "Synthesis, Characterization and Thermal Degradation Kinetics of a New Pyrazole Derived Methacrylate Polymer, Poly(1,3-Diphenyl-1H-Pyrazol-5-Yl Methacrylate)". *Acta Chimica Slovenica*, 69(2), 466-477.
- [40] Connell, J.W., Bass, R.G.M., Sinsky, S., Waldbauer, R.O., & Hergenrother, P.M. (1987). "Polypyrazoles From Aromatic Dipropynones And Aromatic Dihydrazines". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 25(9), 2531–2542.
- [41] Moore, J.A., & Meththa, P.G. (1995). "Synthesis And Characterization Of Novel Thermally Stable Polypyrazoles". *Macromolecules*, 28(2), 444–453.
- [42] Flynn, J.H., & Wall, L.A. (2003). "Initial Kinetic Parameters From Thermogravimetric Rate And Conversion Data". *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 5(2), 191-196.
- [43] Ozawa, T. (1986). "Applicability of Friedman Plot". *Journal of Thermal Analysis*, 31(3), 547-551.
- [44] Kissinger, H.E. (1957). "Reaction Kinetics In Differential Thermal Analysis". *Analytical Chemistry*, 29(11), 1702-1706.
- [45] Coats, A.W., & Redfern, J.P. (1964). "Kinetic Parameters From Thermogravimetric Data". *Nature*, 201(4914), 68-69.
- [46] Tang, W., Liu, Y., Zhang, H., & Wang, C. (2003). "New Approximate Formula For Arrhenius Temperature Integral". *Thermochimica Acta*, 408(1-2), 39-43.

- [47] Madhusudanan, P.M., Krishnan, K., & Ninan. K.N. (1993). "New Equations For Kinetic Analysis Of Non-isothermal Reactions". *Thermochimica acta*, 221(1), 13-21.
- [48] VanKrevelen, D.W., VanHerrden, C., & Hutjens, F.J. (1951). "Kinetics Study By Thermogravimetry", *Fuel*, 30, 253-258.
- [49] Kurt, A. (2009). "Thermal Decomposition Kinetics of Poly(nButMA-b-St) Diblock Copolymer Synthesized by ATRP". *Journal of Applied Polymer Science*, 114(1), 624-629.
- [50] Kurt, A., & Topsoy, O.K. (2017). "Preparation of Novel Coumarin Cyclic Polymer/Montmorillonite Based Nanocomposites". *Russian Journal of Applied Chemistry*, 90(12), 2019–2027.
- [51] Zhang, W.A., Chen, D.Z., Xu, H.Y., Shen, X.F., & Fang, Y.E. (2003). "Influence Of Four Different Types Of Organophilic Clay On The Morphology And Thermal Properties Of Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared By Using The Gamma-Ray Irradiation Technique". *European Polymer Journal*, 39(12), 2323-2328.
- [52] Krishna, S.V., & Pugazhenti, G. (2011). "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(3), 1322-1336.
- [53] Fu, X., & Qutubuddin, S. (2001). "Polymer-Clay Nanocomposites: Exfoliation Of Organophilic Montmorillonite Nanolayers In Polystyrene". *Polymer*, 42(2), 807-813.
- [54] Fan, X.W., Xia, C.J., & Advincula, R.C. (2003). "Intercalation Of Polymerization Initiators Into Montmorillonite Platelets: Free Radical vs. Anionic Initiator Clays". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 219(1-3), 75-86.
- [55] Vyazovkin, S., Dranca, I., & Fan, X., & Advincula, R. (2004). "Kinetics Of The Thermal And Thermo-Oxidative Degradation of a Polystyrene-Clay Nanocomposites". *Macromolecular Rapid Communications*, 25(3), 498-503.
- [56] Nunez, L., Fraga, F., Nunez, M.R., & Villanueva, M. (2000). "Thermogravimetric Study of The Decomposition Process of The System BADGE (n=0)/1,2 DCH". *Polymer*, 41(12), 4635-4641.
- [57] Yılmaz, P. (2015). *Benzofuran Yan Gruplu Polimer-Kil Nanokompozitlerin Sentezi ve Termal Davranışlarının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi)*. Adıyaman: Adıyaman Üniversitesi.
- [58] Kurt, A., Avcı, S., & Koca, M. (Ocak 2024). Determination of Thermal Degradation Mechanism of Organoclay Reinforced Pyrazole Polymer Matrix Nanocomposites Using Van Krevelen Kinetic Method [orally, full text]. 5th International Azerbaijan

Congress on Life, Engineering, Mathematical, and Applied Sciences, Bakü,  
Azerbaijan.