

Metal Katalizör İçermeyen Azid-Alkin Çıt-Çıt Kimyası Aracılığıyla Polyester/Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması

Mehmet Atilla TAŞDELEN^{1*}, Reyhan ÖZDOĞAN TAŞCI^{1,2}

¹ Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Yalova Üniversitesi, Türkiye

² Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Yalova Üniversitesi, Türkiye

*tasdelen@yalova.edu.tr

Özet – Kil katkılı polimerik nanokompozitlerde kil katmanlarını eksfoliye etmek (tamamen dağıtmak) ve matriks içinde homojen bir şekilde dağılımı sağlamak için en etkin yöntem kil tabakalarına polimerler zincirlerinin kovalent olarak bağlanmasıdır. Projede, polimer zincirlerini kil tabakalarına kovalent olarak bağlamak için kullanacağımız reaksiyon çıt-çıt (klik) reaksiyondur. Çıt-çıt (klik) kimyası yüksek etkili kimyasal reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar, yüksek reaksiyon verimi, ılımlı reaksiyon şartları ve oluşan yan ürünlerin kolaylıkla kaldırılabilmesi, stereo-spesifik reaksiyon koordinatları ve fonksiyonel grup çeşitliliği gibi avantajlara sahiptir. Bu çalışmada öncelikle, organo-kilin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu yardımıyla trietilamin katalizörü varlığında sodyum azidle fonksiyonallitesi kazandırılacaktır. Daha sonra da farklı oranlarda asetilen dikarboksilik asit ile 1,4-bütandiolün polimerizasyonu ile elektronca eksik alkin grubu içeren polyester sentezlenecektir. Sentezlenen azit fonksiyonlu kilin farklı oranlarda beslenerek, alkin grubu içeren polyesterle metal içermeyen azid-alkin çıt-çıt kimyası reaksiyonu ile polimer/kil nanokompozitleri hazırlanacaktır. Elde edilen polimer/kil nanokompozitin morfolojik, yapısal ve termal özellikleri sırasıyla TEM, XRD, FT-IR, TGA ve DSC cihazlarıyla incelendi.

Anahtar Kelimeler – Çıt-Çıt Kimyası, Nanokil, Poliester, Polimer Nanokompozit, Yeşil Kimya

I. GİRİŞ

Poliesterlerin özellikleri bileşenlerin kimyasal kompozisyonu, moleküler ağırlığı ve ana zincir üzerindeki fonksiyonel grupları çeşitlendirilerek rahatlıkla değiştirilebilmektedir.[1,2] Örneğin, doymamış poliester çapraz bağlanabilir bir başlangıç polimeridir ve termoset kompozitlerin %80'ninden fazlasında matriks olarak kullanılmıştır.[3] Bununla birlikte zayıf kırılma ve darbe dayanımı gibi bazı özelliklerinden dolayı başka alanlarda kullanımını yaygınlaştırmak için hala geliştirilmesi gerekmektedir. Son dönemlerde, kil, fuleren, karbon nanotüp, grafen ve polihedral oligomerik silseskuioksan gibi nanopartiküllerle kombinasyonu üzerine yapılan çalışmalar, fiziksel özellikleri ve nihai ürünün işlenebilirliği arasında denge oluşturabilmek adına büyük önem arz etmiştir. [4, 5]

Dolguların boyutları nano seviyesine çekildiğinde malzemeye sağladıkları özellikler

mikro ve üstü seviyelerdeki dolgulara nazaran çok daha belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Kompozit malzemeyi oluşturan dolgu maddelerinin en az bir boyutu nanometre (10^{-9} m) seviyesinde olan malzemeler nanokompozit olarak tanımlanmaktadır. Nanokompozitlerin sentezinde kullanılan dolgu malzemeleri nanometrik düzeydeki boyut sayısına göre tek, iki ve üç boyutlu olarak sınıflandırılmaktadır.[6] Çalışmada kullanacağımız nanodolgu tek boyutlu nanodolgu grubundan olan organokil (montmorillonit (MMT)) nanodolgu, polimer matriks içine dahil edildiğinde mekanik ve termal özellikleri büyük ölçüde değiştiği için yaygın olarak araştırma konusu olmuştur. Ayrıca, polimerlerin MMT ile modifikasyonunda işleme özelliklerinin iyileştiği ve zorlu çevre koşulları altında daha iyi hizmet performansı sergilediği bilinmektedir.[7]

Son zamanlarda, polimer/kil nanokompozitler, korozyona dayanıklı kaplamalar [8], malzeme reolojisinin değiştirilmesi ve dispersiyon ajanı olarak kullanılması [9], su absorpsiyonuna dirençli malzemeler [10], sentetik reçineler için kütleme ajanları[11] vb. gibi çeşitli uygulamalarda çalışılmıştır. Polimer / kil nanokompozitlerinin hazırlanması için temel olarak üç teknik vardır; (i) Çözelti yöntemi ile eksfoliasyon, (ii) eriyik interkalasyon ve (iii) yerinde polimerizasyon 'dur. Polimer matrisi içinde kil tabakalarını eksfoliye etmenin en iyi yolu, yerinde polimerizasyon tekniği kullanarak kil yüzeylerine polimer zincirlerini kovalent olarak aşlamaktır. Böylelikle, tüm kil tabakaları tamamen eksfoliye olarak yüzey alanının yüksek değerlere çıkmasıyla beraber mekanik ve termal özelliklerinde ciddi iyileşmelere ulaşılabilmektedir. Kil tabakalarının yüzeyine polimer zincirlerini aşlamak için çit-çit kimyasına uygun grupların etkili bir şekilde bağlanabilmesi, bu yöntemin uygulanabilirliğini daha da efektif hale getirmiştir.[12] Çit-çit (klik) kimyası, kantitatif verimliliğin yanı sıra, birçok fonksiyonel gruba ve reaksiyon koşullarına toleransının olması nanokompozitlerin hazırlanmasında oldukça ilgi çekici durumdadır. Bu reaksiyonlar, yüksek reaksiyon verimi, ılımlı reaksiyon şartları ve oluşan yan ürünlerin kolaylıkla kaldırılabilmesi, stereospesifik reaksiyon koordinatları ve fonksiyonel grup çeşitliliği gibi avantajlara sahiptir. Tamamlayıcı fonksiyonel grupların etkin bir şekilde birleştirilmesine izin vererek, çit-çit reaksiyonları sadece organik veya tıbbi kimyada değil aynı zamanda polimer bilimi ve malzeme mühendisliğinde kullanılıp, bu reaksiyonlar kolaylaştırılmış ve bunlar uygun, çok yönlü ve güvenilir birleştirme prosedürlerine dönüştürülmüştür. Genellikle bakır (I) katalizörlü alkin-azid halka katılması (CuAAC) ve katalizörsüz (metalsiz) versiyonu, Diels-Alder (DA) reaksiyonu, radikal ve nükleofilik tiol-en reaksiyonu nanokompozit hazırlanmasında kullanılan temel çit-çit kimyası reaksiyonlardır.[13]

MMT nanodolugusu içeren alkin gruplu polyester (poli (1,4-bütandiol asetilen dikarboksilat) (PBA) nanokompozitinin metal katalizörsüz elektronca eksik alkin-azit çit-çit reaksiyonu (MF-AAC) ile sentezlenmesi ve bu polimerin zayıf özelliklerinin güçlendirilip performansının incelenmesi amaçlanmaktadır. Hazırlanan nanokompozit

göreceli zayıf özellikler sergileyen PBA'nın mekanik ve termal özelliklerinin geliştirilmesinin yanında metal katalizörsüz olarak sentezlenecek olmasıda yöntemi toksisite açısından öne çıkarmaktadır.

MATERYAL VE YÖNTEM

A. Malzemeler

Cloisite® 30B nano kil Southern Clay ürünleri, Gonzales, TX, ABD'den satın alındı. Modifiye organo kil montmorillonitin organik içeriği TGA ile analiz edilmiş ve %21 organik içeriğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Kil, vakum altında 80°C'de 24 saat kurutuldu. Sodyum azid (NaN₃, %99.5, Fischer Scientific), Metan sülfonil klorür (%99,5, Across), etanol (%99, Merck), metanol (%99, Merck), trietilamin (%99, Sigma-Aldrich), tetrahidrofuran (%99, Sigma-Aldrich) alındığı gibi kullanıldı. Aldrich'ten temin edilen %99 saflıktaki asetilen dikarboksilik asit ve 1-4 bütandiol alındığı gibi kullanıldı.

B. Karakterizasyon

FT-IR spektrumları, ATR aparatlı bir Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR cihazında 4 cm⁻¹ çözünürlükte ve 650-4000 cm⁻¹ spektral aralıkta 16 tarama taranarak elde edildi. Varolan standart olarak tetrametilsilan (Si(CH₃)₄) ile CDCl₃ içindeki ara ürünlerin ve nihai polimerlerin ağırlıkça %5-10 çözeltilerinin ¹H NMR spektrumları, oda sıcaklığında 250 MHz'de bir Bruker DPX 250 spektrometresinde kaydedildi. Sentezlenen poli (1-4 bütandiolasetilen dikarboksilik asit)'in moleküler ağırlığı, üç adet ViscoGEL GPC kolonu (G2000HHR, G3000HHR ve G4000HHR), bir pompa, bir Viscotek diferansiyel kırılma indeksi (RI) dedektörü ile donanımı sağlanmış bir Viscotek GPCmax otomatik örnekleyici sistemi ile karakterize edildi. Numunelerin ısı dayanımı, 10 ° C / dk ısıtma hızıyla N₂ akışı (200 ml / dk) altında 20 ° C ila 700 ° C sıcaklıkları arasında EXSTAR S II 6300 TG / DTA cihazı ile analiz edilmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri analizi, EXSTAR SII DSC 7020 marka cihazla inert atmosferde, 20°C ila 300°C arasında 10°C/dk ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Tamamıyla dağıtılmış PBA-MMT örneklerini analiz etmek amacıyla, grafit-monokromatize Cu Ka radyasyonu (k = 1.5418 Å) donanımlı Shimadzu 6000 marka X-ray

difraktometresi kullanılmıştır. TEM görüntüleri, 300 kV voltajlı JEOL- JEM 2100 UHR geçirimli elektrom mikroskobu ile elde edilmiştir. PBA/MMT ince filmler, karbon kaplı Cu ızgaralar üzerinde tetrahidrofuran (THF) içinde çözülerek “çözültiden dökme” metoduyla imal edildi.

C. Azid fonksiyonlitesine sahip organomodifiye MMT kilin sentezi ve karakterizasyonu

Organo-modifiye kil üzerine azit gruplarının bağlanması için sodyum azit ile reaksiyona girecek uygun bir fonksiyonel gruba ihtiyaç vardır. İlk olarak Cloisite® 30B, (4.50 g, 5.3 mmol -OH grupları) 250 mL'lik cam balona eklendi ve ultrasonik karıştırıcı yardımıyla THF içinde dağıtıldı. Karışıma trietilamin (TEA, 3.7 mL, 26.5 mmol) ilave edildi ve karışımın sıcaklığı 0°C'ye düşürüldü. Daha sonra reaksiyon karışımına metan sülfonil klorür (2.1 mL, 26.5 mmol) damlatıldı, sıcaklığın oda sıcaklığına kadar ısıtılmasına izin verildi ve bir gece boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Süre sonunda döner buharlaştırıcı ile reaksiyon karışımından çözücü buharlaştırıldı. Elde edilen mesillenmiş MMT, 200 mL etanol içinde dağıtıldı. Bunu takiben MMT/etanol karışımına sodyum azit (1.72 g, 26.5 mmol) ilave edildi ve gece boyunca 70°C'de geri akıtıldı. Reaksiyondan sonra oda sıcaklığına soğutuldu, vakumlu süzme ile süzüldü ve üç kez tuzlu su ile yıkandı. Son olarak süzüntü vakum etüvünde 80 °C'de 24 saat kurutuldu. Kimyasal yapı FT-IR ile belirlendi.

D. Poli (1-4 bütandiol asetilen dikarboksilik asit) 'in sentezi ve karakterizasyonu

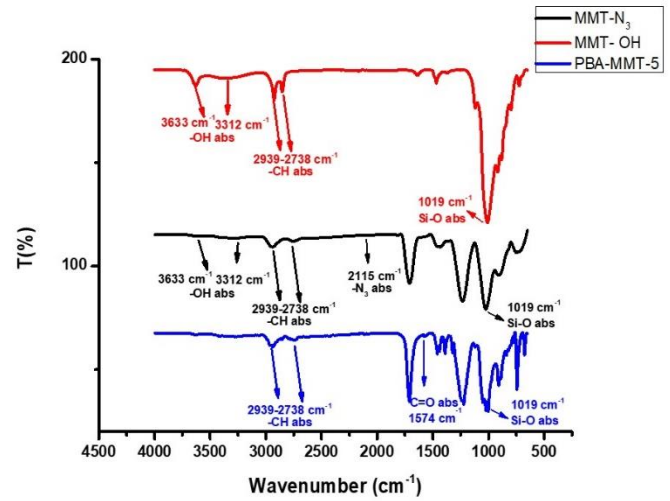
Poli(1-4 bütandiol asetilen dikarboksilik asit)'in sentezi literatüre bağlı kalarak sentezlenmiştir.[14] Aldrich'ten temin edilen %99 saflıktaki asetilen dikarboksilik asit (0.1 g, 0.6 mmol of alkin,) 40 mL benzende azot altında karıştırıldı. 1-4 Bütandiol (Sigma Aldrich, %99, 1,2 mmol) ve p-toluen sülfonik asit monohidrat (Sigma Aldrich, %99, 0,12 mmol) sırasıyla çözültüye eklenerek aşamalı olarak 100 °C 'de kadar ısıtılıp bir gece boyunca karıştırıldı. Bir gecenin sonunda reaksiyon çözültüsinden benzen, döner buharlaştırıcı yardımıyla uçuruldu. Kalan kısım THF ile seyreltilip metanolde çöktürüldü. Bu işlem 2 kez tekrarlandı. Elde edilen ürün 40 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. Elde edilen ürünün yapısal karakterizasyonu NMR ve GPC ile yapıldı.

E. Poli(1-4 bütandiol asetilen dikarboksilik asit) (PBA)/MMT nanokompozitinin metal katalizörsüz azit-alkin çit-çit reaksiyonu ile hazırlanması

0,3 gr (0,00586 mmol) PBA, 5 mL THF içinde çözüldü. Homojen polimer çözültüsü elde edildikten sonra farklı oranlarda MMT-N₃ eklenerek [(0,0016 gr, 0,02 mmol, %1 mol/mol), (0,0083 gr, 0,1 mmol %5 mol/mol), (0,016 gr, 0,2 mmol, %10 mol/mol)] oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırıldı. Reaksiyon çözültüsü 50 mL metanol içerisinde çöktürülerek vakumlu filtrasyon aracılığıyla filtre edildi. Süzüntü oda sıcaklığında bir gün boyunca vakum etüvünde kurutuldu.

II. BULGULAR VE TARTIŞMA

Ticari olarak temin edilen Cloisite 30B (MMT-OH) sodyum azitle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuna tabi tutulduktan sonra aşağıdaki spektrumda gösterildiği gibi 2115 cm⁻¹'de -N₃ piki görülmektedir (Şekil 1). MMT-OH'a ait diğer -OH absorpsiyonu 3633 cm⁻¹ ve 3312 cm⁻¹ 'de görülmektedir.



Şekil 1: MMT-OH, MMT-N₃ FT-IR ve PBA-MMT-5 'e ait FT-IR spektrumları

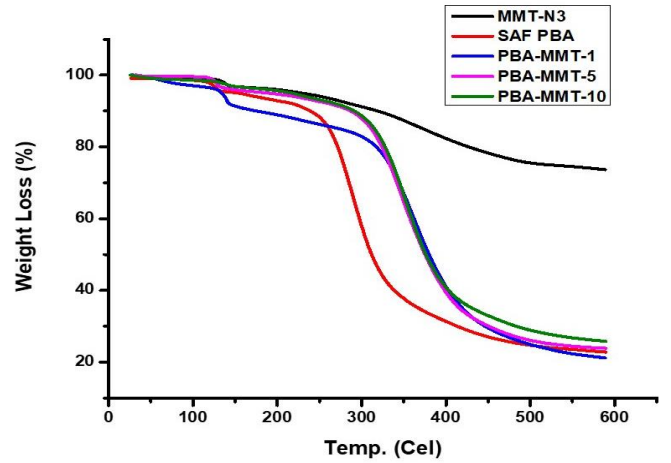
Silikat tabakalarına ait Si-O absorpsiyonu belirgin bir şekilde 1019 cm⁻¹ 'de kendini göstermektedir. PBA-MMT-5'e ait FT-IR spektrumunda ise PBA'dan gelen karbonil pikinin absorpsiyonu 1574 cm⁻¹'de görülmekle beraber MMT-N₃'ten gelen azit piki ve 2120 cm⁻¹'deki PBA'dan gelen dahili alkin pikinin tamamen kaybolduğu ve MMT'den gelen karakteristik Si-O absorpsiyonunun görülmesi PBA-MMT

nanokompozitinin oluştuğunu ispatlar niteliktedir.[15]

Poli(1-4 bütandiol asetlen dikarboksilik asit)'in sentezi literatüre bağlı kalarak sentezlenmiştir.[14] ¹H-NMR spektrumuna göre, 1,4-bütandiol ve asetlen dikarboksilikasitin esterleşme reaksiyonundan sonra meydana gelen polimerde H protona sahip karbonların pikleri 4,3 ve 1,82 ppm'de kendini göstermiştir. ¹³C-NMR spektrumunda asetlen karboksilik asitten gelen C=O 'ya ait protonlar ve alkin grubuna ait protonlar sırasıyla 151,6 ve 74,7 ppm de belirlemiştir. Elde edilen sonuçlara göre PBA'nın başarıyla sentezlendiği doğrulanmıştır. GPC sonuçlarına göre ağırlıklı moleküler ağırlığı ortalaması (Mw) 1037,6 g/mol, sayıca moleküler ağırlık ortalaması (Mn) 5590,4 g/mol polidispersite indeksi (PDI) ise 1,85 değerinde çıkmıştır. GPC grafikleri tek pikli moleküler ağırlık dağılımı göstermiştir.

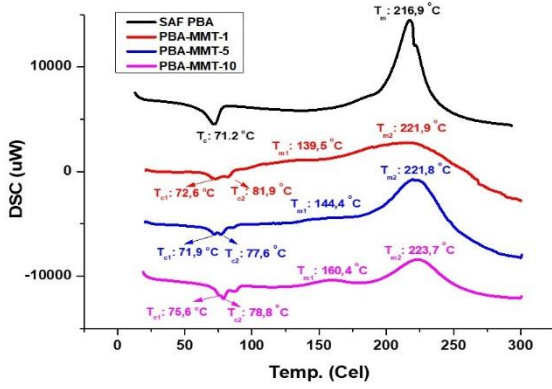
MMT-N₃, Saf PBA, PBA-MMT-1, 5 ve 10 nanokompozit örneklerinin termal stabilitesinin gösterildiği TGA grafikleri Şekil 2'deki gibidir. Saf PBA ve PBA-MMT nanokompozitlerinde iki farklı bozunma piki görülmektedir. İlk bozunma pikinde 116 -131 °C arasında PBA'nın tutmuş olduğu nemden kaynaklandığı daha sonrasında ise 220-410 °C arasında polimer zinciri üzerinde bulunan karbonil ve asetlenik bağlar bozulmuştur. Nanokompozit numunelerde ise 120-147 °C arasında yine nanokompozit numunelerinin absorpladığı nemden kaynaklandığı, ikinci bozunma adımı is 270-475 °C arasında ise MMT kil tabakalarının dağıtıldığı polimerlerin termal bozunma eğrileri göstermektedir.[16] PBA zincirlerine MMT-N₃ eklenmesiyle nanokompozit numunelerin tamamında termal bozunma direncinde önemli bir artış gözlemlenmiş ve saf PBA ya göre termal bozunma ve kütle değişim hızının daha dirençli olduğu görülmüştür.

MMT konsantrasyonunun erime ve kristallenme sıcaklığına etkisi DSC analizi ile karakterize edilmiştir. Şekil 3'te gösterildiği gibi kil miktarı arttıkça kristallenme sıcaklıklarında (T_c) bir artış trendi gözlemlenmiştir. Şekil 3'te görüldüğü üzere nanokompozit örneklerinde iki farklı kristallenme sıcaklığı ve erime sıcaklığı gözlemlenmiştir.



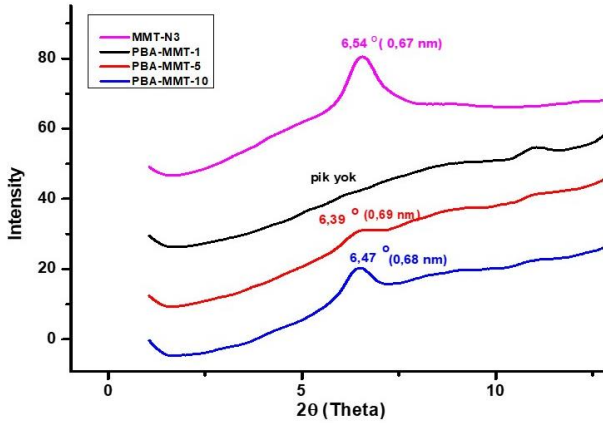
Şekil 2: MMT-N₃, Saf PBA, PBA-MMT-1,5 ve 10 nanokompozitlerinin TGA grafikleri

Bu durum, nanokompozit malzemelerin hazırlanması sırasında tamamlanamayan reaksiyonlar sonucu serbest kalan polimer zincirleri ile kil tabakalarına bağlanmış polimer zincirlerinin farklı sıcaklık değerlerinde kristallenme ve erime davranışı sergilemesiyle açıklanabilir. Bilindiği üzere, artan kil miktarı ile kristallik derecesinin ve kristallenme hızı artış göstermektedir. Bu davranış, daha yüksek seviyedeki kil konsantrasyonunun çekirdeklenmeyi etkili bir şekilde geliştirmesi ve sonuç olarak kristallenme davranışını teşvik etmesiyle açıklanmaktadır. [17-20] Diğer taraftan PBA-MMT-5 ve PBA-MMT-10 için kristallenme sıcaklığında düşük kil konsantrasyonlu nanokompozit örneklerine göre hafif bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum, kil tabakalarının yüzeyindeki aktif gruplar ile polimer zincirleri üzerindeki fonksiyonel grup arasındaki güçlü etkileşimin, tabakalara bağlı polimer zincirlerinin hareketliliklerinin, diğer polimer zincirleri üzerinden akmasını ve dolayısıyla kristalleşme sürecine katılımını engellenmesiyle açıklanabilir.[21, 22] PBA-MMT nanokompozit örneklerinin erime sıcaklıklarında ise MMT konsantrasyonunun artışıyla beraber saf PBA'nın erime sıcaklığına (216,9 °C) göre önemli bir artış gözlemlenmiştir (PBA-MMT-1, 5 ve 10 numunelerinin T_{m1} ve T_{m2} erime sıcaklıkları sırasıyla, 139,6 °C, 144,4 °C ve 160,4 °C ; 216,9 °C, 221,9 °C, 221,8 °C, 223,7 °C'dir).



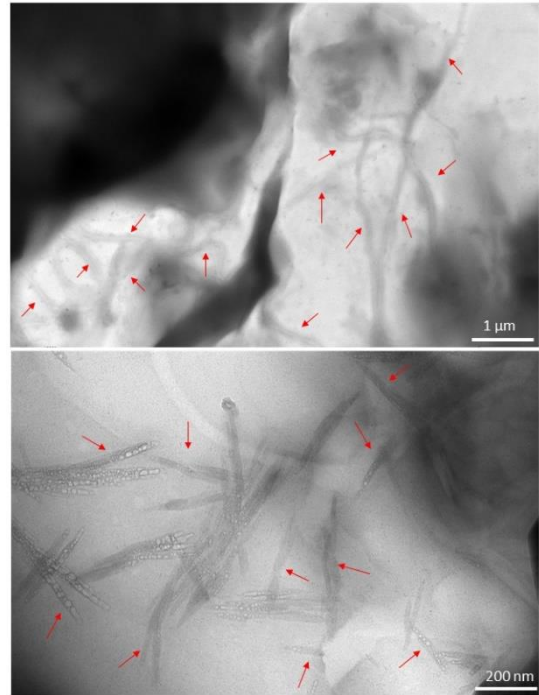
Şekil 3: Saf PBA, PBA-MMT-1, -5 ve -10 nanokompozitlerinin DSC grafikleri

PBA matrisinde fonksiyonel MMT dağılımı XRD analizi ile karakterize edildi. PBA-MMT (MMT oranı % 1, 5 ve 10) numunelerinin ve MMT- N₃ XRD desenleri karakterize edildi. MMT- N₃ ara katman alanı (*d*₀₀₁), Bragg Yasası ile 0,67 nm olarak belirlenmiştir: “ $d = \lambda / 2 (\sin\theta)$ ” ($\lambda = 0,154 \text{ \AA}$). %5 ve %10 PBA-MMT numunelerinin bazal aralığın (*d*₀₀₁) aralığı sırasıyla 0,69 nm ve 0,68 nm olarak tanımlandı (Şekil 4). Literatürde, nanokompozit içeriğindeki kil tabakaları arasındaki iyonik etkileşimin parçalanması zordur çünkü kil miktarı arttıkça kil tabakalarının interkelyasyonu zorlaşır.[23,24] Bu bilgilerden hareketle kil tabakaları arasındaki *d*₀₀₁ boşluğunun, Şekil 4'te %5 ve %10 PBA-MMT nanokompozit örneklerinde kil miktarının artması nedeniyle azaldığı ve katmanlar arasında daha güçlü iyonik etkileşime neden olduğu gösterilmiştir. Ayrıca, ağırlıkça PBA-MMT %1'in XRD desenini, *d*₀₀₁ değeri tamamen görünmez olduğunu göstermektedir, bu da katmanların tamamen dağıtıldığını işaret etmektedir.



Şekil 4: MMT-N₃, PBA-MMT-1, 5 ve 10 nanokompozit numunelerinin XRD grafikleri

Metal katalizörsüz azit-alkin halka katılması reaksiyonu aracılığıyla üretilen kısmen tamamıyla dağıtılmış/ arası açılmış PBA-MMT nanokompozit yapıları, Şekil 5'te gösterildiği gibi TEM aracılığıyla doğrulanmıştır. TEM görüntüsüne göre kil katmanları PBA matrisinde rastgele dağılmış olarak görülmektedir. Koyu ve parlak bölgeler sırasıyla kil katmanlarını ve PCL matrisini temsil eder. Şekilde açıkça görüldüğü üzere kil tabakaları tamamen açılmış nanometre mertebesinde bir dağılım göstermiştir. Kil tabakaları polimer matris içerisinde 200 -500 nm civarında iyi dağılım sergilemişlerdir. Mikron boyutunda kil kümeleri bulunmamasına rağmen, Van Der Waals kuvvetleri ve kolumbik etkileşimler nedeniyle farklı nano ölçekli kil galerilerinin birbirine tutunduğu bulunmuştur. Ayrıca kil miktarı arttıkça silikat tabakaları polimer matris içinde homojen olarak dağılmak yerine topaklanma eğilimindedir. Bu nedenle kil tabakalarının tamamen tamamıyla dağıtılmış olması zordur.[25]



Şekil 5: PBA-MMT-1 'e ait TEM görüntüsü

III. SONUÇLAR

Elektronca eksik azid-alkin klik reaksiyonuyla sentezlenecek olan PBA-MMT nanokompozitler için gereken organo kil başarıyla modifiye edilerek azid fonksiyonlitesi kazandırılmıştır ve alkin içeren PBA ((Poli(asetilen dikarboksilik asit)) başarıyla sentezlenmiştir. Ek olarak,

nanokompozitlerin termal kararlılığının TGA ve DSC analizleri ışığında, saf PBA 'ya göre artma eğiliminde olduğu gösterilmiştir. Modifiye edilmiş kilin polimer matriks içindeki dağılımı TEM ve XRD analizi ile doğrulanmıştır. Bu sonuçlara göre, MMT'nin tamamen dağıtılması/arasının açılması, Metal katalizörsüz azit-alkin halka katılması reaksiyonu aracılığıyla PBA zincirlerinin kil tabakalarına kovalent olarak bağlanması yoluyla net bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (Proje No: 2021/AP/0006) tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Woodruff, M.A. and D.W.J.P.i.p.s. Hutmacher, The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century. 2010. **35**(10): p. 1217-1256.
- [2] Yousefi, A., P. Lafleur, and R.J.P.C. Gauvin, Kinetic studies of thermoset cure reactions: a review. 1997. **18**(2): p. 157-168.
- [3] Penczek, P., P. Czub, and J.J.C.i.m.s. Pielichowski, Unsaturated polyester resins: chemistry and technology. 2005: p. 1-95.
- [4] Bordes, P., E. Pollet, and L.J.P.i.P.S. Avérous, Nanobiocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. 2009. **34**(2): p. 125-155.
- [5] Bharadwaj, R., et al., Structure–property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites. 2002. **43**(13): p. 3699-3705.
- [6] Joshi, M. and B.S. Butola, Polymeric Nanocomposites—Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) as Hybrid Nanofiller. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2004. **44**(4): p. 389-410.
- [7] Rahman, M.R., *Silica and Clay Dispersed Polymer Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications*. 2018: Woodhead Publishing.
- [8] Lima, A.C., et al., Montmorillonite as corrosion protective pigment. *Corrosion Science*, 2018. **141**: p. 182-194.
- [9] Tsai, Y.-T., et al., Organically modified clays as rheology modifiers and dispersing agents for epoxy packing of white LED. *Composites Science and Technology*, 2016. **132**: p. 9-15.
- [10] Kojima, Y., et al., Sorption of water in nylon 6-clay hybrid. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993. **49**(7): p. 1259-1264.
- [11] Lipińska, M. and M. Imiela, Morphology, rheology and curing of (ethylene-propylene elastomer/hydrogenate acrylonitrile-butadiene rubber) blends reinforced by POSS and organoclay. *Polymer Testing*, 2019. **75**: p. 26-37.
- [12] Arslan, M. and M.A. Tasdelen, Polymer Nanocomposites via Click Chemistry Reactions. *Polymers*, 2017. **9**(10): p. 499.
- [13] Arslan, M. and M.A. Tasdelen, Click Chemistry in Macromolecular Design: Complex Architectures from Functional Polymers. *Chemistry Africa*, 2019. **2**(2): p. 195-214.
- [14] Cetin, M., et al., 1,3-Dipolar and Diels–Alder cycloaddition reactions on polyester backbones possessing internal electron-deficient alkyne moieties. *Polymer Chemistry*, 2016. **7**(46): p. 7094-7100.
- [15] R. Ozdogan, O. Daglar, H. Durmaz, M.A. Tasdelen, "Aliphatic polyester/polyhedral oligomeric silsesquioxanes hybrid networks via copper-free 1, 3-dipolar cycloaddition click reaction", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 57, no. 22, pp. 2222-2227, 2019.
- [16] M.A. Tasdelen, W. Van Camp, E. Goethals, P. Dubois, F. Du Prez, Y. Yagci, "Polytetrahydrofuran/clay nanocomposites by in situ polymerization and "click" chemistry processes", *Macromolecules*, vol. 41, no. 16, pp. 6035-6040, 2008.
- [17] L.N. Luduena, V.A. Alvarez, A. Vazquez, "Processing and microstructure of pcl/clay nanocomposites", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 460, no. pp. 121-129, 2007.
- [18] M. Kennedy, G. Turturro, G. Brown, L. St-Pierre, "Silica retards radial growth of spherulites in isotactic polystyrene", *Nature*, vol. 287, no. 5780, pp. 316-317, 1980.
- [19] M. Kennedy, G. Brown, L. St-Pierre, "Crystallization of isotactic (d, l) poly (propylene oxide) in the presence of fine-particle silica. I: Radial growth rates of spherulites", *Polymer engineering and science*, vol. 30, no. 13, pp. 769-775, 1990.
- [20] M. Kennedy, G. Brown, L. St-Pierre, "The effect of silica on the crystallization of isotactic poly (propylene oxide)", *Polymer Composites*, vol. 5, no. 4, pp. 307-311, 1984.
- [21] Y. Di, S. Iannace, E. Di Maio, L. Nicolais, "Nanocomposites by melt intercalation based on polycaprolactone and organoclay", *Journal of polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 41, no. 7, pp. 670-678, 2003.
- [22] X. Liu, Q. Wu, "Pp/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation", *Polymer*, vol. 42, no. 25, pp. 10013-10019, 2001.
- [23] B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jérôme, P. Dubois, "Poly(ε-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: Mechanical, thermal and rheological properties", *Polymer*, vol. 43, no. 14, pp. 4017-4023, 2002.
- [24] C. Altinkok, T. Uyar, M.A. Tasdelen, Y. Yagci, "In situ synthesis of polymer/clay nanocomposites by type ii photoinitiated free radical polymerization", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 49, no. 16, pp. 3658-3663, 2011.
- [25] M. Arslan, M.A. Tasdelen, T. Uyar, Y. Yagci, "Poly(epsilon caprolactone)/clay nanocomposites via host–guest chemistry", *European Polymer Journal*, vol. 71, no. pp. 259-267, 2015.