

# ASETİL BENZOFURAN METAKRİLAT-KO-STİREN KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, TERMAL ÖZELLİKLERİ, AKTİVASYON ENERJİSİ ve REAKTİVİTE ORANLARININ HESAPLANMASI

Zülfıye İLTER\*<sup>1</sup>, Zehra ERGEN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ/TÜRKİYE

## ÖZET

2-Asetil benzofuran metakrilat (ABM) ve stiren (St) benzoil peroksit (Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) varlığında beş farklı yüzde oranlarında % (10, 30 50, 70, 90) kopolimerler serbest radikallik yoldan sentezlendi. Polimerler, dioksanda çözülüp petrol eterinde çöktürüldü. Kopolimerler, elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, DSC ve TGA, GPC ile karakterize edildi. Poli(ABM-ko-St) kopolimer serilerinde ABM oranı arttıkça bozunma sıcaklığının düştüğü, camsı geçiş sıcaklıkları ABM oranı artıkça (127-136 °C) yükseldiği gözlemlendi. Kopolimerdeki monomer reaktivite oranları. Kelen Tudos ve Fineman Ross metodlarından r<sub>1</sub>.r<sub>2</sub> değeri 0 ve 1 aralığında bulundu. Kopolimerlerin aktivasyon enerjileri Arrhenius denkleminde (23-30 Joule) bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** Benzofuran, aktivasyon enerjisi, metakrilat, reaktivite oranı, termal analiz

## ABSTRACT

Copolymers of five percentages (10, 30, 50, 70, 90) were synthesized from 2-acetyl benzofuran methacrylate (ABM) and styrene (St) in the presence of benzoyl peroxide (Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) by free radicals. The polymers were dissolved in dioxane and precipitated in petroleum ether. Copolymers were characterized by elemental analysis, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, DSC, TGA and GPC. It was observed that as the ABM ratio increased in the poly(ABM-co-St) copolymer series, the degradation temperature decreased and as the ABM ratio increased, the glass transition temperature also increased (127-136 °C). The monomer reactivity ratios in the copolymer were found to be between 0 and 1 at r<sub>1</sub>.r<sub>2</sub> values from Kelen Tudos and Fineman Ross methods. The activation energies of the copolymers were found in the Arrhenius equation (23-30 Joules).

**Keywords:** Benzofuran, activation energy, methacrylate, reactivity ratios, thermal analysis

\*corresponding author: zilter23@gmail.com

## 1.Giriş

Literatürde metakrilatların sentezi ve radikalik polimerizasyonu ile ilgili pek çok çalışma mevcuttur. [1-5]. Bu çalışmalar açıkça göstermiştir ki monomerde bulunan fonksiyonel yan grupların niteliği polimerlerin reaktivite oranları, camsı geçiş sıcaklıkları, antimikrobiyal özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Kopolimerizasyon kinetiğinin anlaşılması, polimerlere son yıllarda büyük önem kazandırdı. Kopolimerizasyonla elde edilen polimerler, camsı geçiş sıcaklığı, erime noktası, çözünürlük, kristallik, dayanıklılık, adezyon, elastikiyet gibi fiziksel özelliklere sahiptir [6]. Fenil metakrilatlar, aromatik halkadan dolayı reaktif monomerlerdir. Yüksek termal kararlılıklarından dolayı endüstride geniş kullanım alanlarına sahiptirler [7-10]. Reaktivite oranları liner least (LLS) ve non liner least (NLLS) hesaplamalarından LLS nin Fineman Ross ve Kelen Tüdös metotlarında daha kabul görülmüştür. Termogravimetrik analiz (TGA) bozunma sıcaklıkları, kinetik parametrelerin hesaplanması, aktivasyon enerjilerinin hesaplanması için bilgi verir [11-19]. Ana zincirinde furan halkası içeren termal kararlı polimerler sentezlenmiştir [20-26].

Chen ve arkadaşları tarafından 6-metoksi-3-fenilbenzofuran 16 saat ksilen içinde zeolit ile  $\alpha$ -ariloksi ketonların reaksiyonundan sentezlendi [27]. Bazı kanser türlerinde ve mantar enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılan inhibitörlerin yapısında bulunduğu ve depresyon tedavisinde kullanıldığı belirtilmiştir [28-30]. 7-metoksi-2-asetil benzofuril metil metakrilat-ko-stiren polimerinin sentez, karakterizasyon, reaktivite oranları, kinetik parametreleri ve termogravimetrik özellikleri incelenmiştir [26]. 7-metoksi-2-asetil benzofuril metil metakrilat oranı arttıkça camsı geçiş sıcaklıklarının arttığı gözlenmiş. TG bozunma sıcaklıklarında da liner artış gözlenmiş.

Bu çalışmada, literatürden farklı olarak beş farklı yüzde oranlarında (molce %10, %30, %50, %70, %90) kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmış, Kelen–Tüdös (K-T) ve Fineman-Ross (F-R) yöntemleri kullanılarak reaktivite oranları bulunmuş, camsı geçiş sıcaklığı ve sıcaklığa karşı bozunma gibi termal özellikleri ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

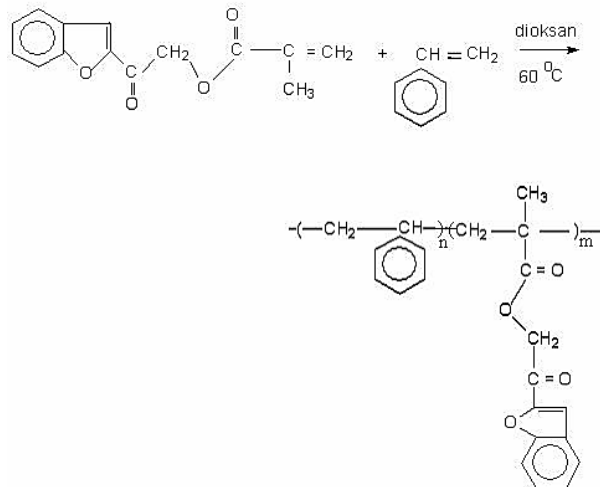
Bu çalışmada stiren ve 2-asetil benzofuran metakrilat monomerleri daha önceden laboratuvarında literatüre göre hazırlandı [31,32]. Salisil aldehit (Merck) ,monoklor aseton,(Merck) temin edildi.

Sodyum metakrilat, 1,4-dioksan, potasyum karbonat, asetonitril, sodyum iyodür, susuz magnezyum sülfat Merck firmasından temin edildi. Benzoilperoksit etil alkolde kristallendirildi. Trietilbenzilamonyumklorür (TEBAC) amonyumklorür (2 mol) trietilbenzilamin'in (1 mol) reaksiyonundan hazırlandı. Stiren (ST) (Merk) alındı %5 NaOH sulu çözeltisinden yıkanarak hidrokinonu uzaklaştırıldı, susuz magnezyum sülfat üzerinden destillenerek 68 °C'de vakumda kurutuldu. Diğer bütün kimyasallar analitik saflıkta firmalardan temin edildi. IR spektrumları Perkin-Elmer FT-IR spektrometresi ile, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları, 200 MHz NMR GEMINI VARIAN spektrofotometresinde CDCl<sub>3</sub>'ün çözücü, tetrametil silan (TMS)'nin iç standart olarak kullanılmasıyla oda sıcaklığında çekildi. Element analizleri (C,H,O) LECO-932 element analiz cihazıyla ölçüldü. DSC ve TGA ölçümlerinde Shimadzu DSC-50 ve TGA-50, molekül ağırlıkları ölçümlerinde (HP GPC-Addon) GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) kullanıldı.

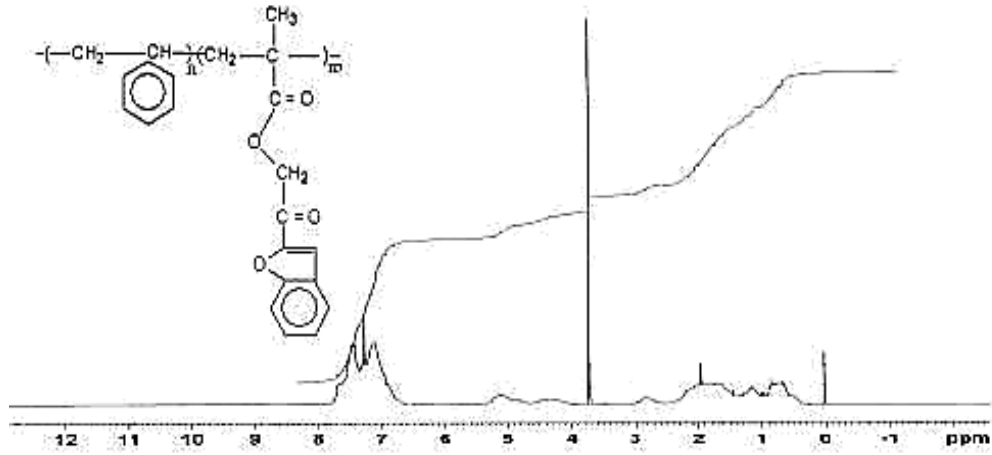
### 3. Bulgular ve Tartışma

2-Asetil benzofuran metakrilat monomeri(1 mol),sodyum metakrilat (1.1 mol) TEBAC(0.1 mol) ve NaI (0.1 mol) katalizörü asetonitril çözücüsünde 70 °C de riflaks edildi. 5% NaOH çözeltisiyle eter çözücüsünde yıkanarak hidrokinonu uzaklaştırıldı. Çözücüsü uçurulduktan sonra vakumlu etüvde kurutuldu [31,32]. Daha sonra ABM monomeri stirene göre 5 farklı % oranlarında benzoil peroksit başlatıcısıyla 60 °C de serbest radikalik yoldan polimerleştirildi. Kopolimerin reaksiyonu Şekil 1.'de <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 2. ve spektrum sonuçları Tablo 1.'de verilmiştir.

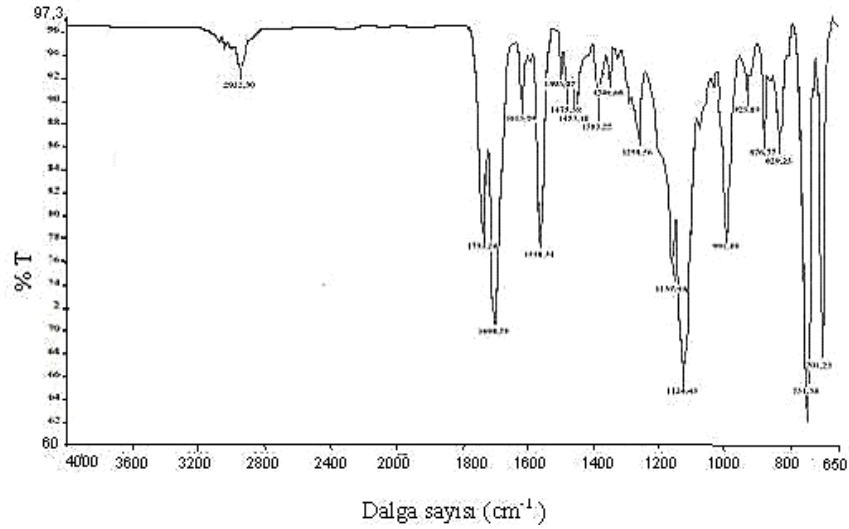
Kopolimerin FT-IR Spektrumu Şekil 3'te ve sonuçlar Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Poli(ABM-ko-St) Sentezi

Şekil 2. Poli(ABM0,64-ko-St)'nin <sup>1</sup>H-NMR SpektrumuTablo 1. Poli(ABM0,64-ko-St)'nin <sup>1</sup>H-NMR Sonuçları (ppm) CDCl<sub>3</sub>

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7,1-7,78	Aromatik halka protonları
1,1-2,3	-CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>
2,7	-CH <sub>(stiren)</sub>



Şekil 3. Poli(ABM0,64-ko-St)'nin FT-IR Spektrumu

**Tablo 2.** Poli(ABM0,64-ko-St)'nin FT-IR Sonuçları

Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim Türü
3020	Aromatik C-H gerilimi
2932	Alifatik C-H
1733	Ester Karbonilindeki C=O gerilmesi
1698	Keton C=O gerilmesi
1446-1612	aromatik C=C gerilmeleri

### 3.1. Polimerlerin GPC Değerlendirilmesi

Poli(ABM-ko-St)'nin GPC değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

**Tablo 3.** Polimerlerin GPC Değerlendirmesi

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mv (g/mol)	Mw/Mn
Poli(ABM)	21005	22470	22480	1,1
Poli(ABM0,16-ko-St)	21044	48699	48699	2,31
Poli(ABM0,47-ko-St)	18236	55431	55431	3,04
Poli(ABM0,64-ko-St)	17007	84522	84522	4,97
Poli(ABM0,87-ko-St)	22333	44842	44842	2,01

### 3.2. Poli(ABM-ko-St)'nin Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması

Farklı yüzde oranlarında hazırlanan kopolimerlere ait element analizlerinden hesaplanan sonuçlar Tablo 4-7 ile Şekil 4. ve Şekil 5.'te verilmiştir.

**Tablo 4.** Poli(ABM-ko-St)'nin Element Analizi Sonuçları

Kopolimer	% C	%H	%O
%16 ABM	83,92	7,164	7,916
%47 ABM	76,17	6,173	17,657
% 64 ABM	72,71	6,164	21,126
% 72 ABM	69,83	5,689	22,481
% 87 ABM	70,27	5,050	24,680

**Tablo 5.** Poli(ABM ve St)'nin mol fraksiyonları

Başlangıç	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	%ABM	%St
%10 ABM	0,1	0,9	0,124	0,671	16	84
%30 ABM	0,3	0,7	0,276	0,314	47	53
% 50 ABM	0,5	0,5	0,332	0,187	64	36
% 70 ABM	0,7	0,3	0,35	0,137	72	28
% 90 ABM	0,9	0,1	0,385	0,057	87	13

M<sub>1</sub>= ABM'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu, M<sub>2</sub>=St'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu m<sub>1</sub>=ABM'ın kopolimerdeki mol sayısı, m<sub>2</sub>=St'in kopolimerdeki mol sayısı

Reaktivite oranları hesaplanırken element analiz sonuçlarında oksijen elementini göz önünde bulundurarak başlangıç ve kopolimer sonunda her bir monomerin mol oranları hesaplandı. Monomer reaktivite oranları geleneksel liner metodlar ile yaklaşık değerleri verir.

**Tablo 6** Poli(ABM-ko-St) Sistemlerinin Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri

Seri	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/(\alpha+H)$	$\xi=H/(\alpha+H)$
% 16 ABM	0,111	0,185	-0,489	0,067	-0,507	0,069
%47 ABM	0,428	0,879	-0,059	0,208	-0,053	0,188
% 64 ABM	1	1,779	0,436	0,563	0,298	0,385
%72 ABM	2,333	2,555	1,419	2,130	0,469	0,703
% 87 ABM	9	6,754	7,667	12,000	0,594	0,930

$$\alpha = (H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 0,896$$

Monomer reaktivite oranlarının hesaplanmasında Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross yöntemi kullanıldı. Kelen-Tüdös (K-T) yöntemi ile monomer reaktivite oranları bulunurken başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplandı [33].

Hesaplanan parametrelerden çizilen grafiklerin kayma ve eğimlerinden  $\eta$  ve  $\xi$  değeri bulundu. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri hesaplandı.

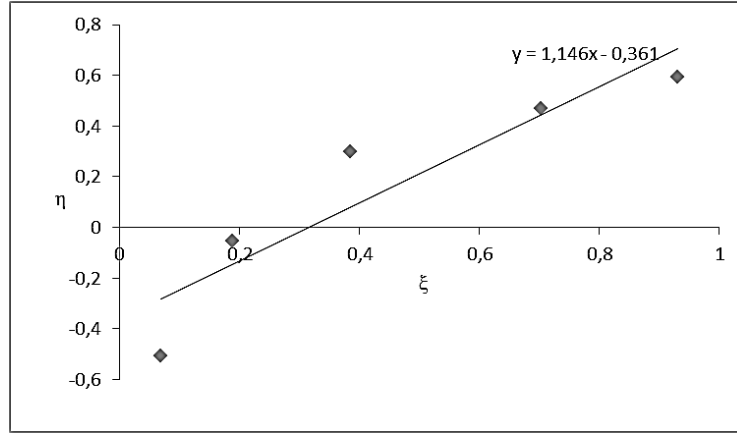
$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha) \xi - r_2/\alpha \quad (1)$$

Kelen-Tüdös parametrelerinden  $\eta$ 'ye karşı  $\xi$  grafiğe geçirildi (Şekil 3).

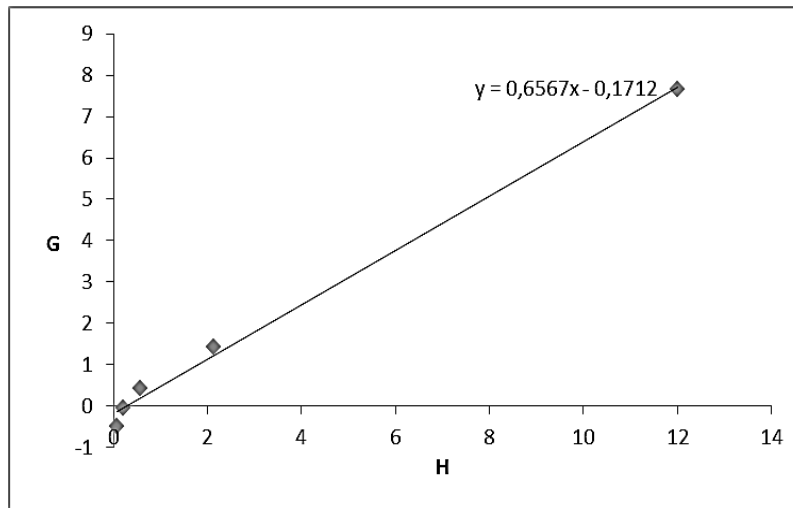
Bu grafik yukarıdaki eşitliğe göre bir doğrudur. Bu grafiğin eğimi  $r_1 + r_2/\alpha$ , kayması  $-r_2/\alpha$  değerini verir. Bu sonuçlardan  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri hesaplanmıştır.

Poli(ABM-ko-St) sistemi için Kelen-Tüdös (KT) metodundan reaktivite oranları hesaplanmış Şekil.4'teki grafik ve Tablo.7'deki sonuçlar elde edilmiştir. G değerlerine karşı H değerleri grafiğe alınarak (Şekil 5) Fineman-Ross (F-R) metodu ile reaktivite oranları hesaplandı [26,34].

$$G=r_1H-r_2 \quad (2)$$



Şekil 4. Poli (ABM-ko-St) Sistemi İçin Kelen Tüdös Yöntemiyle Hesaplanan Parametrelerden  $\eta$ - $\xi$  Grafığı



Şekil 5. Poli (ABM-ko-St) Sistemi İçin Fineman Ross Parametrelerinden Hesaplanan G-H Grafığı

Tablo 7. Poli (ABM-ko-St) Monomer Reaktiflik Oranları

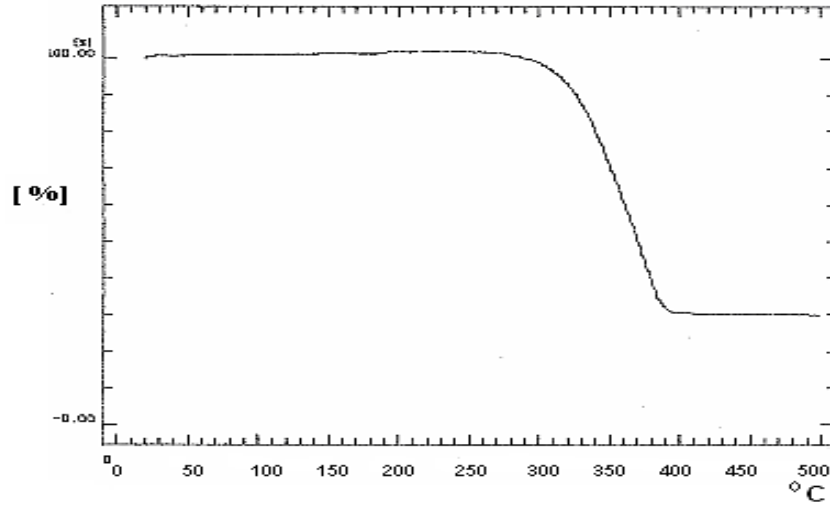
Sistem	Metod	$r_1$	$r_2$
Radikalik	Kelen Tüdös	0.75	0.32
	Fineman Ross	0.65	0.18

Vinilik monomerlerde reaktiflik oranlarına; sübstitüentin vinil çift bağa olan uzaklığı, konumu ortaklanmamış elektron çifti etki eder. ABM birimleri St birimlerinden daha büyük olmasına rağmen daha reaktif olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ester gruplarının elektron çekici ve konjuge çift bağa sahip olmasından dolayıdır [35, 36].

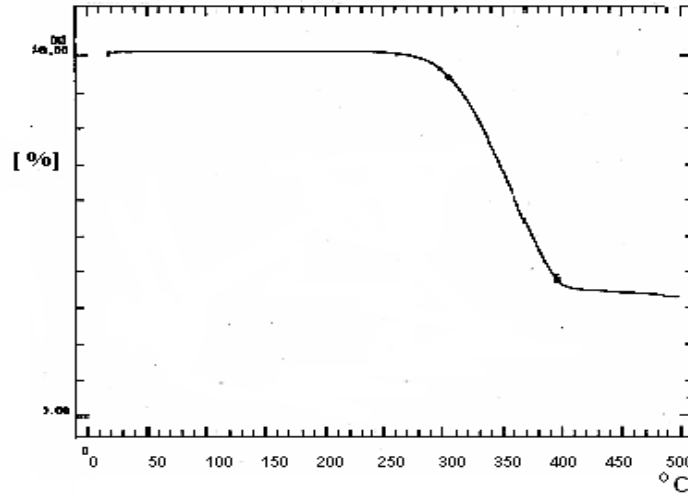
### 3.3. Termal Analizler

#### Polimerlerin TGA Ölçümleri

Shimadzu TGA-50 oda sıcaklığından 500°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızı ile azot atmosferinde kopolimerlerin termogravimetrik eğrileri alındı. Bunlara ait ölçüm sonuçları Şekil 6-9 ve değerlendirmesi Tablo 8 ile Tablo 9'da polimerlerin farklı ısıtma hızlarındaki %50 kütle kayıpları verilmiştir.

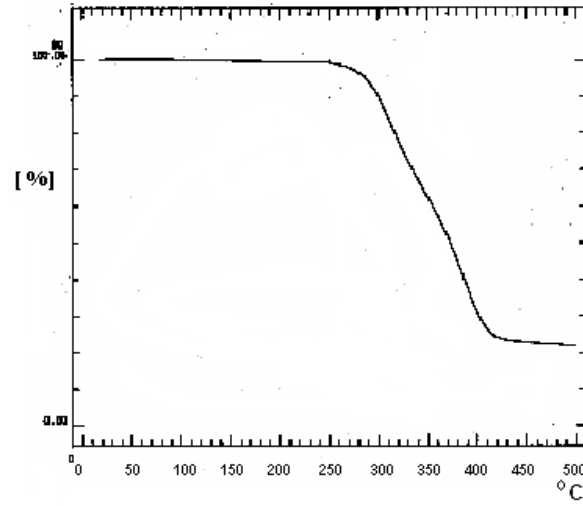


Şekil 6. Poli(ABM 0,16-ko-St) TGA Eğrisi

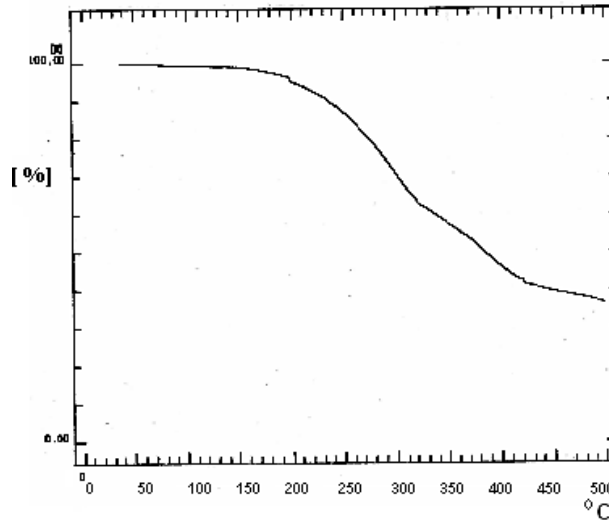


Şekil 7. Poli(ABM 0,47-ko-St) TGA Eğrisi





Şekil 8. Poli(ABM 0,64-ko-St) TGA eğrisi



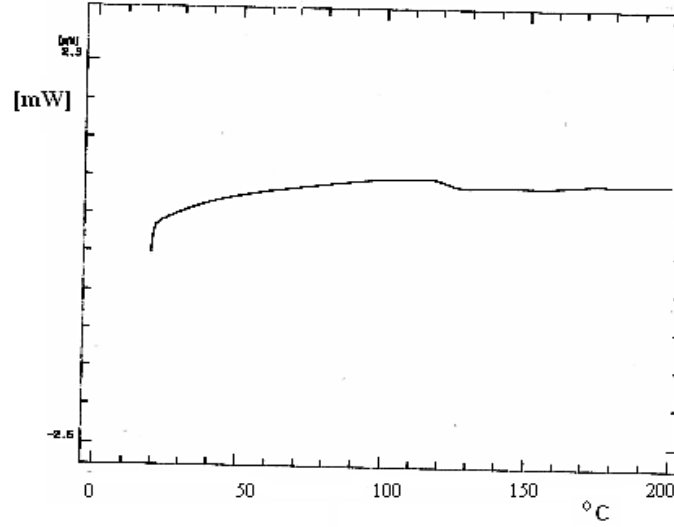
Şekil 9. Poli(ABM 0,87-ko-St) TGA eğrisi

Tablo 8. Polimerlerin TGA Eğrisinden Hesaplanan Sonuçlar

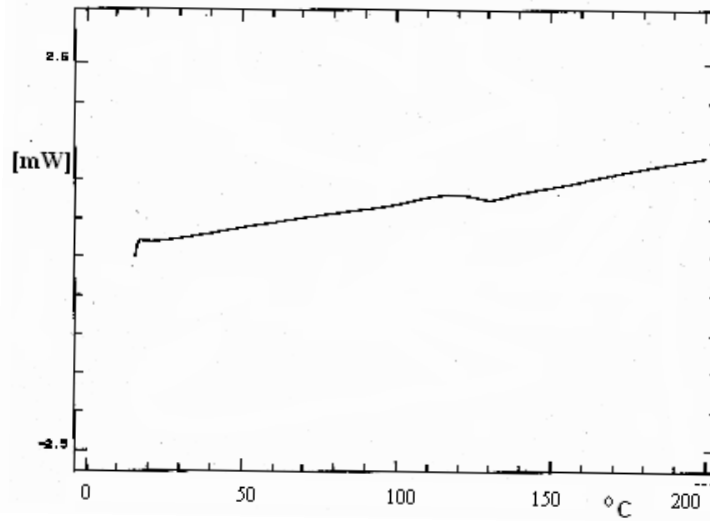
Polimerler	Bozunma. Başlama °C	%20 Kütle Kaybı °C	%30 Kütle Kaybı °C	%40 Kütle Kaybı °C	% 50 Kütle Kaybı °C	Bozunma Bitiş °C	% Artık Madde
%16 ABM	283	340	350	361	371	398	31
%47 ABM	289	331	347	359	376	428	34
%64 ABM	275	318	333	355	373	439	22
%72 ABM	270	300	320	349	372	440	29
%87 ABM	200	273	300	340	383	451	38

### 3.4. Polimerlerin DSC Eğrileri

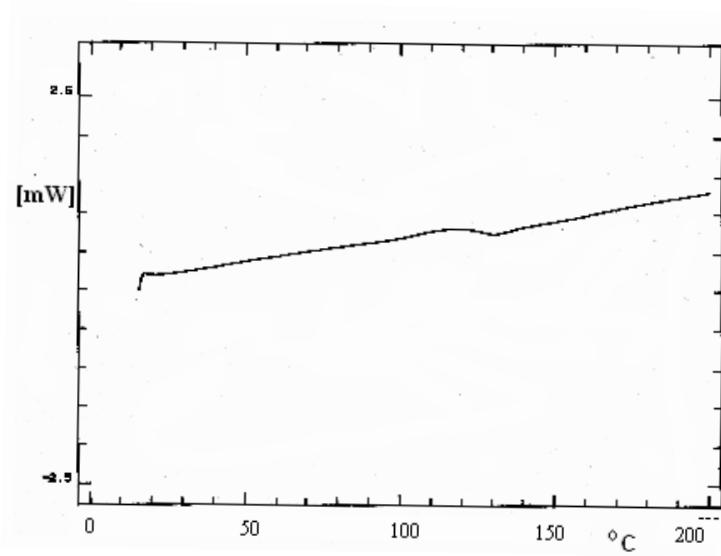
ABM-ko-St kopolimerlerinin DSC eğrilerinden camsı geçiş sıcaklıkları tespit edildi. Kopolimer örnekleri 20 °C/dak ısıtma hızı ile azot atmosferinde 250 °C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedildi. Bunlara ait ölçüm sonuçları Şekil 10-12 ve değerlendirmesi olan T<sub>g</sub> camsı geçiş sıcaklıkları Tablo 9'da verilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığına karşı kopolimer bileşimi Şekil 13'de verilmiştir.



Şekil 10. Poli(ABM0,16-ko-St)'nin DSC Eğrisi



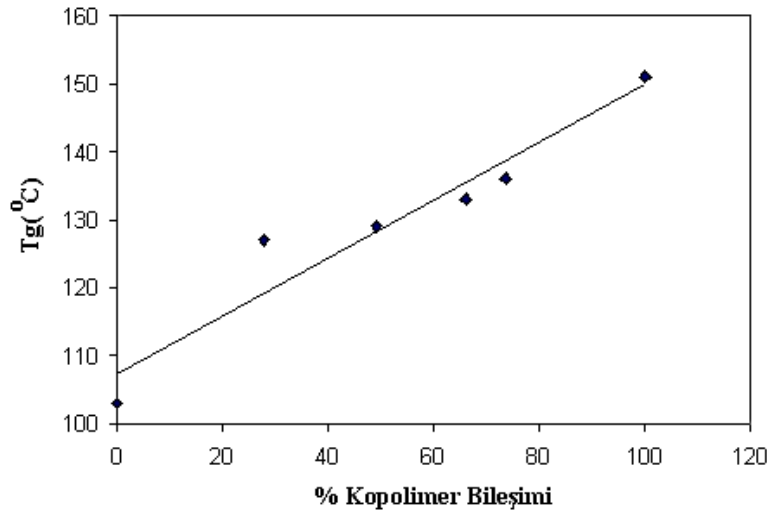
Şekil 11. Poli(ABM0,64-ko-St)'nin DSC Eğrisi



Şekil 12. Poli(ABM0,64-ko-St)'nin DSC Eğrisi

Tablo 9. Kopolimerlerin Tg değerleri

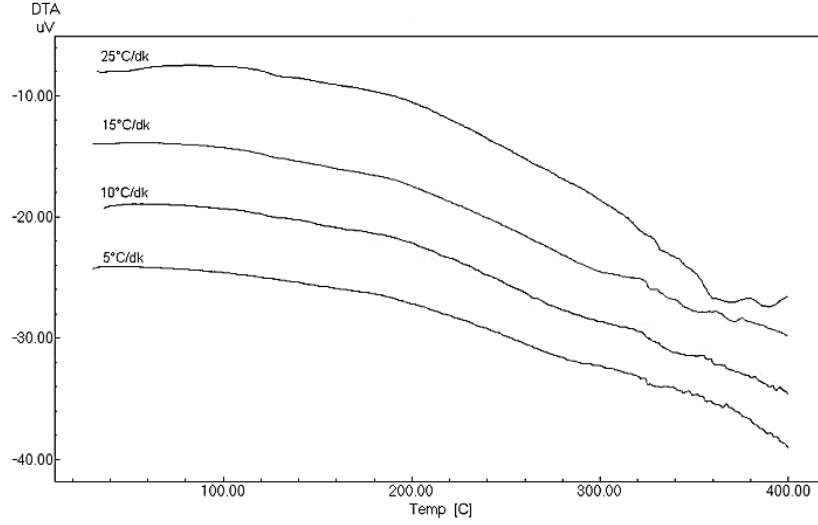
Poli(ABM-ko-St) için % ABM						
Örnek No	PS	% 16	% 47	% 64	% 72	PABM
Tg(°C)	103	127	129	133	136	151



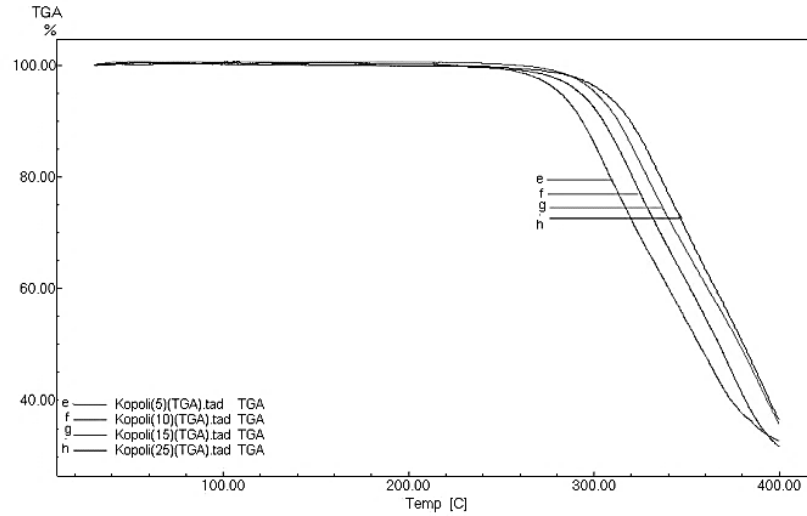
Şekil 13. Poli(ABM-ko-St) Sisteminde ABM Bileşiminin Bir Fonksiyonu Olarak Tg Değişimini Gösteren Grafik

### 3.5. Poli(ABM0,64-ko-St)'nin Farklı Isıtma Hızlarında Çekilmiş DTA ve TGA Eğrileri

Poli(ABM0,64-ko-St)'nin 5, 10, 15, 25 derece ısıtma hızlarındaki DTA ve TGA grafikleri aşağıda Şekil 14 ve Şekil 15'de verilmiştir.



Şekil 14. Poli(ABM0,64-ko-St)'nin Farklı Isıtma Hızlarındaki DTA Grafiği

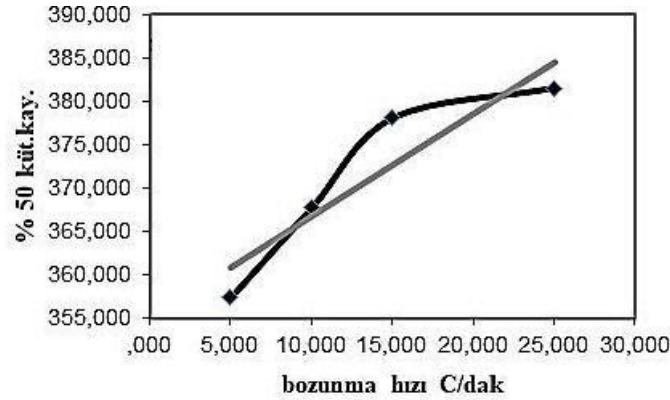


Şekil 15. Poli(ABM0,64-ko-St)'nin Farklı Isıtma Hızlarındaki TGA Grafiği

poli(ABM0,64-ko-St)'nin ısıtma hızına karşılık gelen %50 kütle kaybı değerleri Tablo 10'da, grafiği Şekil 16'da verilmiştir.

**Tablo 10.** Poli (ABM0,64-ko-St) Polimerlerin Farklı Isıtma Hızlarındaki Kütle Kayıpları

Isıtma Hızı(°C/dak)	% 50 Kütle Kaybı (°C)
5	357,39
10	357,39
15	378,04
25	381,49

**Şekil 16.** Isıtma Hızının Bir Fonksiyonu Olarak poli(ABM0,64-ko-St)'nin %50 Kütle Kaybı Grafiği

### 3.6. Poli(ABM0,64-ko-St)'nin Farklı Isıtma Hızında Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Polimerlerin aktivasyon enerjilerinin hesaplanması için öncelikle farklı ısıtma hızlarında alınan TGA eğrilerinden, bozunma sıcaklıklarına t (°C) karşılık gelen kütle kaybı değerleri (W) ile dw/dt değerleri tablo haline getirildi.

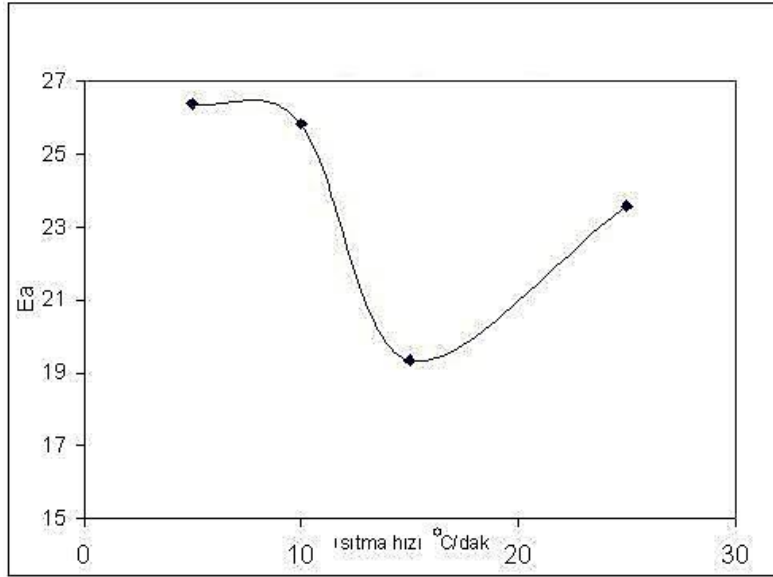
Arrhenius denklemi dikkate alınarak;

$$\log \left[ \frac{dw/dt}{w} \right] = \log Ar - \frac{E}{2.303RT}$$

Log(dw/dt)/w değerlerine karşı 1/T değerleri grafiği çizildi. Grafiğin ortalama eğimi E/2,303 R'ye eşitlenerek aktivasyon enerjisi hesaplandı. Bozunma verileri Tablo 11 de bozunma verilerinden hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 12'de verilmiştir. Isıtma hızının bir fonksiyonu olarak aktivasyon enerjisinin değişim grafiği Şekil 17'de verilmiştir.

**Tablo 11.** Poli (ABM0,64-ko-St) Farklı Isıtma Hızlarındaki Bozunma Verileri

Isıtma hızı (°C)	Bozunma Başlama (°C)	%20 Kütle Kaybı (°C)	%30 Kütle Kaybı (°C)	%40 Kütle Kaybı (°C)	% 50 Kütle Kaybı (°C)	Bozunma Bitiş (°C)	% Artık Madde
5	252,41	309,21	322,97	340,18	357,39	380,28	32,36
10	267,90	321,25	336,74	352,23	367,72	392,85	32,51
15	273,75	328,13	345,34	362,55	378,04	396,80	36,15
25	288,21	336,74	350,51	366,00	381,49	396,29	36,88

**Şekil 17.** Poli(ABM0,64-ko-St)'nin Isıtma Hızının Bir Fonksiyonu Olarak Aktivasyon Enerjisinin Değişim Grafiği**Tablo 12.** Poli (ABM0,64-ko-St)'nin Isıtma Hızlarına Karşılık Gelen Ea Değerleri

Isıtma hızı (°C/dak)	Ea (J)
5	30,44
10	25,85
15	23,83
25	23,51

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada 2-asetil benzofuran metakrilat monomerinin stiren ile kopolimeri literatüre göre hazırlandı [31,32]. Stiren ile farklı yüzde% (10, 30 50, 70, 90) oranlarında kopolimerleri serbest radikalik yoldan elde edildi. Kopolimerlerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize edildi. IR de 1733 cm<sup>-1</sup> ve 1698 cm<sup>-1</sup> de iki karbonil pikinin varlığı 1630 cm<sup>-1</sup> deki C=C bağının ortadan kaybolması polimerleşmenin olduğunu gösterir. <sup>1</sup>H-NMR'da aromatik bölgeye ait pik 7.1 ve 7.8 ppm'de, alifatik protonlar 1.1 ve 2.3 ppm'de ve stirene bağlı -CH protonu 2.7ppm'de çıkmıştır. Ayrıca piklerin yayvan oluşu polimerleşmenin bir göstergesidir. Poli(ABM-ko-St) kopolimer serilerinde St oranı arttıkça % O (oksijen) miktarının azaldığı element analizi sonuçlarından anlaşılmaktadır. St birimlerinde oksijen elementinin olmamasından dolayı azalma olmuştur.

Polimerlerin ısıya karşı dirençlerinin bir ölçüsü olarak termal bozunma sıcaklığı göz önüne alınabilir. Poli(ABM-ko-St) kopolimer serilerinde ABM oranı arttıkça bozunma sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. TGA eğrilerinde tek basamaklı bozunmanın gerçekleştiği görülmüştür.

ABM birimlerinin yan daldaki benzofuran halkası daha az hareketlidir. ABM birimleri arttıkça yan dal çevresinde daha az serbest hacim oluştururlar. Buda camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) artmasına sebep olur. Camsı geçiş sıcaklıkları 127'den 136 °C'ye doğru arttığı görülmüştür.

Kopolimerlerin molekül ağırlıkları ölçüldü. Heterojenlik indisleri serbest radikal polimerizasyon aralığında olduğu gözlendi [37]. Reaktivite oranları kopolimerizasyonda monomerlerin hızlarında önemli farklılıklar gösteren bir özelliktir. Monomerlerin hem yüzde bileşimi hem de polimer içerisindeki dizilimi, reaktiviteye bağlıdır [38]. Kopolimerdeki monomer reaktivite oranları Kelen Tudos ve Fineman Ross metodları kullanılarak hesaplandı ve r<sub>1</sub>.r<sub>2</sub> değeri 0 ve 1 aralığında bulundu. ABM birimlerinin kendini katma eğilimi St birimlerini katma eğiliminden daha fazla olduğu görüldü. Buda kopolimerin ABM tarafından daha fazla beslendiğini gösterir. Genellikle, serbest radikal polimerizasyonlarda aktivasyon enerjilerinin düşük aralıklarda sonuç verdiği gözlenmiştir [26]. Poli(ABM<sub>0,64</sub>-ko-St) polimerlerinin farklı ısıtma hızlarında Tg değerleri alınarak ağırlık azalmalarına karşılık gelen aktivasyon enerjileri hesaplandığında literatüre uygun olarak aktivasyon enerjisinin düşük olduğu tespit edildi.

## KAYNAKLAR

- [1]. Soykan, C., Erol, I., Synthesis, spectral and thermal properties of homo-and copolymers of 2-[(5-methylisoxazol-3-yl)amino]-2-oxo-ethyl methacrylate with styrene and methyl methacrylate and determination of monomer reactivity ratios, *Eur. Polym. J.*, 39, 2261-2270, 2003.
- [2]. Erol, I., Soykan, C., Ahmedzade, M., Monomer reactivity ratios of the 2-(3-mesityl-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl methacrylate and styrene system from  $^1\text{H}$  NMR, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40, 1756-1763, 2002.
- [3]. Delibas, A., Soykan, C., Novel copolymers of N-(4-bromophenyl)-2-methacrylamide with 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, *J. M. S.-Pure and Appl. Chem.*, 44(9), 969-975, 2007.
- [4]. İlter, Z., Coşkun, M., Erol, I., Copolymers of (2-cyclohexylidene-1,3-dioxolane-4-yl) methyl methacrylate with acrylonitrile and styrene: Synthesis, characterization, and monomer reactivity ratios, *J. of Polymer Science Par A Polymer Chemistry*, 39 232-331, 2001.
- [5]. Soykan, C., Erol, I., Radical copolymerization of N-(4-acetyl phenyl)-maleimide and styrene: Monomer reactivity ratios and thermal properties, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 91(2), 964-970, 2004.
- [6]. Fernandez-Garcia, M., Torrado, M. F., Martinez, G., Sanchez-Chaves, M., Madruga, E. L., Free radical copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with butyl methacrylate: determination of monomer reactivity ratios and glass transition temperatures, *Polymer*, 41(22), 8001-8008, 2000.
- [7]. Mageswari, S., Subramanian, K., Synthesis, characterization and study of antibacterial activity of methacrylic copolymer, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 51, 1296-1302, 2012.
- [8]. Helaly, F.M., Essawy, H.A., Shabana, M.A., Elastic polymeric network structure for slow release drug delivery systems, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 50, 438-441, 2011.
- [9]. Senthilkumar, H., Balaji, R., Nanjundan, S., Copolymerization of 2-(N-phthalimido)ethyl methacrylate with glycidyl methacrylate: Synthesis, characterization, and monomer reactivity ratios, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81(1), 96-103, 2001.
- [10]. Coskun, M., Demirelli, K., Ersöz, M., Synthesis, characterization, and thermal stability



- of homopolymer and copolymer of some 3-aryl-2-hydroxypropyl methacrylates, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 41(4), 691-701, 2002.
- [11]. Ozawa, T., A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38(11), 1881-1886, 1965.
- [12]. Doyle, C.D., Kinetic analysis of thermogravimetric data, *J. Appl. Polym. Sci.*, 5, 285-292, 1961.
- [13]. Doyle, C.D., Estimating isothermal life from thermogravimetric data, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 639-642, 1962.
- [14]. Flynn, J.H., Wall, L.A., A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4(5), 323-328, 1966.
- [15]. Reich, L., A rapid estimation of activation energy from thermogravimetric traces, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 2(6), 621-623, 1964
- [16]. Simha, R., Wall, L.A., Kinetics of chain depolymerization, *The Journal of Physical Chemistry A*, 56, 707-715, 1952.
- [17]. Flynn, J.H., Wall, L.A., General treatment of the thermogravimetry of polymers, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 70(A),487-523, 1966.
- [18]. Ichihara, S., Nakagawa, H., Tsukazawa, Y., Thermal-decomposition behaviors of polymers analyzed with thermogravimetry, *Kobunshi Ronbunshu*, 51(7), 459-465, 1994.
- [19]. Soykan, C., Erol, I., Türkmen, H., Akçamur, Y., New poly(methacrylate)s containing benzylpiperazine and methylpiperidine moieties, *J. of Polym. Res.*, 11(3), 181-187, 2004.
- [20]. Banihashemi, A., Pourabbas, B., Synthesis and properties of novel aromatic polyamides derived from benzofuro[2,3-b]benzofuran-2,9-dicarboxylic acid and aromatic diamines *Eur. Polym. J.*, 34(12), 1809-1815, 1998.
- [21]. Banihashemi, A., Pourabbas, B., New thermally stable polyamides derived from 2,9-diamino benzofuro[2,3-b]benzofuran, a new monomer *Eur. Polym. J.*, 36(9), 2031-2038, 2000.
- [22]. Banihashemi, A., Akhlaghinia, B., New heat stable polyethers, polyketones and polysulfones, *Macromol. Chem. Phys.*, 200(10), 2284-2293, 1999.
- [23]. Banihashemi, A., Firoozifar, S.H., Synthesis and characterization of some new

- polyarylates derived from two heterocyclic monomers, Iran Polym. J., 9(2), 111-116, 2000.
- [24]. Pourabbas, B., Banihashemi, A., Polymers with benzofuro-benzofuran structures, Polym. Int., 51(10), 1086-1099, 2002.
- [25]. Coleman, M.M., Skrovanek, D.J., Painter, P.C., Hydrogen-bonding in polymers 3. Further infrared temperature studies of polyamides, Makromol. Chem. Macromol. Sympos., 5, 21-33, 1986.
- [26]. İlter, Z., Soykan, C., Solmaz, A., Copolymers of 7-methoxy-2-acetyl benzofuryl methylmethacrylate with styrene: synthesis, characterization, reactivity ratios and determination of kinetic parameters with thermogravimetric analysis, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 52, 175-185, 2015.
- [27]. Chen, Z., Wang, X., Lu, W., Yu, J., Facile cyclodehydration of  $\alpha$ -aryloxyketones with zeolites, Synlett., 121-122, 1991.
- [28]. Vinh, T.K., Ahmedi, M., Delgado, P.O.L., Perez, S.F., Waters, H.M., et al., 1-[(Benzofuran-2-yl)phenylmethyl]-triazoles and tetrazoles-potent competitive inhibitors of aromatas, Biyoorganic&Medicinal Chemistry Letters, 9, 2105-2108, 1999.
- [29]. Masubuchi, M., Eblike, H., Kawasaki, E., Sogabe, S., Morikami, K., et al., Synthesis and biological activities of benzofuran antifungal agent targeting fungal N-myristoyl transferase, Biyoorganic&Medicinal Chemistry, 11, 4463-4478, 2003.
- [30]. Masubuchi, M., Kawasaki, K., Eblike, H., İkedo, Y., Tsuji, S., et al., Design and synthesis of novel benzofurans as a new class of antifungal agent targeting fungal N-myristoyltransferase. Part 1, Biyoorganic&Medicinal Chemistry Letters, 11, 1833-1837, 2001.
- [31]. Ergen, Z., Asetil benzofuran metakrilat, homo ve kopolimerlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 64. 2006.
- [32]. Çakmak, İ., İlter, Z., Örek, C., 2-Asetil benzofuran-metakrilat kopolimerinin sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal etkilerinin araştırılması, Science J of Bingöl Univ., 1(2), 17-23, 2011.
- [33]. Tüdös, F., Kelen, T., Turcsanyi, B., Kennedy, J.P., Analysis of the linear methods for

- determining copolymerization reactivity ratios. VI. A comprehensive critical reexamination of oxonium ion copolymerizations, *J. Polym. Sci.*, 19, 1119-1132, 1981.
- [34]. Finemann, M., Ross, S.D., Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization, *J. Polym. Sci.*, 5, 259-262, 1950.
- [35]. Walling, C., Briggs, E., Wolfstirn, K., Mayo, F., Copolymerization X. The effect of meta- and para-substitution on the reactivity of the styrene double bond, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1537, 1948.
- [36]. Katz, D., Polymerization and copolymerization of 1-and 9-vinyanthracenes and 9-vinylphenanthrene, *J. Polym. Sci. Part A:Polym.Chem.*, 1, 1635, 1963.
- [37]. Balaji, R., Subramanian, K., Nanjundan, S., Rami Reddy, A. V., Copolymers of 4-(4'-chlorocinnamoyl)phenyl methacrylate and methyl methacrylate: Synthesis, characterization and determination of reactivity ratios, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 1412-1418, 2000.
- [38]. Aguilar, M. R., Gallardo, A., del Mar Fernandez, M., San Roman, J., Cifuentes, A., Micellar electrokinetic chromatography: A powerful analytical tool to study copolymerization reactions involving ionic species, *Macromolecules*, 35(6), 2036-2041, 2002.