

AKÜ FEMÜBİD 18 (2018) 011201 (103-111)

AKU J. Sci. Eng. 18 (2018) 011201 (103-111)

DOI: 10.5578/fmbd.66654

Asetil Benzofuran Metakrilat Kopolimerlerinin Termal Özelliklerinin ve Reaktivite Oranlarının İncelenmesi

Zülfiye İlter¹, Zehra Ergen², Serpil Yılmaz³^{1,2,3} Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ.

e-posta: zilter23@gmail.com

Geliş Tarihi:18.05.2017

; Kabul Tarihi:02.03.2018

Özet

Anahtar kelimeler

2-Asetil benzofuran metakrilat-ko-akrilonitril; Termal analiz; Reaktivite oranları.

2-asetil benzofuril metilmetakrilat (ABM) ve akrilonitril (AN), başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak 60°C'de 1,4-dioksan çözücüsünde serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. Kopolimer karakterizasyonu için ¹H-NMR spektrofotometresi kullanılmıştır. Kopolimerdeki monomer kompozisyonları elemental analiz ile belirlenmiş ve reaktivite oranları (r_1 ve r_2) Finemann-Ross (FR) ve Kelen-Tüds (KT) olmak üzere çeşitli doğrusal yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır. ABM (1) ve AN (2)'nin reaktivite oranları sırasıyla 6,67 ve 0,17 olarak tespit edilmiştir. Molekül ağırlığı jel permasyon kromatografisi (GPC) ile belirlenmiş, heterojendik indeksi (M_w/M_n) 1,13 olarak bulunmuştur. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı Shimadzu DSC-50 ile incelenmiş olup, camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g), kopolimerdeki polar monomer (ABM) konsantrasyonu arttıkça arttığı gözlenmiştir. Polimerlerin termal analizi, Shimadzu TG-50 ile incelenmiş ve kopolimerlerin yüksek sıcaklığa dayanıklı olmadığı görülmüştür.

Investigation of Thermal Properties and Reactivity Ratios of Acetyl Benzofuran Methacrylate Copolymers

Abstract

Keywords

2-Acetyl benzofuran methacrylate-co-acrylonitrile; Thermal analysis; Reactivity ratios

The 2-acetyl benzofuryl methyl methacrylate (ABM) and acrylonitrile (AN) were prepared by free radical polymerization using benzoyl peroxide as an initiator at 60°C in 1,4-dioxane solution. ¹H-NMR spectral studies were used the copolymer characterization. The monomer compositions in the copolymer were determined by elemental analyses and there activity ratios (r_1 and r_2) were calculated applying diverse linear methods, namely Finemann-Ross (FR) and Kelen-Tüdös (KT) as 6,67 and 0,17 for the system ABM (1) and AN(2), respectively. Molecular weights were determined by gel permeation chromatography (GPC). The polydispersity index of the polymers(M_w/M_n) was determined as 1,13. The glass transition temperature (T_g) of the polymers was investigated by Shimadzu DSC-50. T_g increases when the concentration of polar monomer (ABM) in the copolymer increases. Thermal analysis of the polymers was investigated by Shimadzu TG-50. It is understood that the copolymers are not resistant to high temperature.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Polimerler, günümüzde birçok sanayi ve teknolojik uygulama alanına sahip, insan hayatında her alanda kullanılabilen materyallerdir (Yoruç, 2017). Akrilik ve metakrilik polimerlerin optik özelliklere sahip oldukları, lineer olmayan materyaller, elektro fotoğrafik kaplama, mikro elektronik ve sıvı kristal;

sanayide çubuk boru, levha ve saydam levha gibi materyallerin yapımında kullanıldıkları bildirilmiştir (Ho, 1992; Zhang, 1999; Mizoguchi ve Hasegawa 1996; Song, 2002; Allen, 1998; Coşkun, 2016). Tıpta; ilaç salınımı, katkı maddesi, ilaç matriks maddesi; polimer kaplamalı ilaç kristallerinin sentezlenmesi, kemoterapi kombinasyonu için polimer ilaç

konjugatı, biyolojik aktif özellik amaçlı geniş kullanım alanlarına sahip oldukları belirtilmiştir (Wang, 2014; Chen Y., 2015; Vejani, 2015; Chen D., 2015; Darvishi, 2013; Taylor, 2004, Kawaguchi, 2000; İlter, 2015). Bir kopolimer çalışmasında, yarı geçirgen polimerik ağı poliüretan ve poli metil metakrilatın, farklı yüzde oranlarında 90/10, 70/30, 60/40 ve 50/50 sentezleri yapılmış; termal, morfolojik, yoğunluk, gerilme mukavemeti ve kopma uzaması gibi fiziko-mekanik özellikleri incelenmiştir. SEM incelemesi sonuçlarına göre iki yüzey morfolojisine sahip oldukları tespit edilmiş, TGA eğrilerinde ise 3 basamaklı termal bozunma (251-400; 378-508;445-664°C) olduğu bulunmuştur. İnterpenetrasyon polimer ağı (IPN) içindeki polimetakrilat (PMMA) yüzdesi arttıkça kopma uzamasının azaldığı görülmüştür. PMMA % 40'a çıkınca maksimuma ulaştığı tespit edilmiştir (Kumar, 2006). 2-hidroksietilmetakrilat (HEMA) ile N-ftalimido metil metakrilat'ın serbest radikal kopolimerleri yapılmış, termal analiz çalışmaları ve monomer reaktivite oranları araştırılmıştır. Kelen-Tüdös (K-T) ve Fineman-Ross (F-R) yöntemleri kullanılarak yapılan hesaplama sonuçlarına göre, 2-hidroksietil metakrilatın yüksek reaktivitesi ve kopolimer dizisinde daha fazla birime sahip olduğu bulunmuştur. HEMA'nın molar fraksiyonundaki artışı ile Tg değerlerinin azaldığı görülmüştür (Kaya, 2016). Poli[2-(p-bromfenil) 1, 3-dioksalan-4-il] metilakrilat kopolimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve monomer reaktivite oranları tespit edilmiş, monomer aktiflikleri, r_1, r_2 değerinin 0 ile 1 aralığında olması nedeni ile bu kopolimerlerin seçenekli ve alternatif kopolimerler arasında olduğu hesaplanmıştır (İlter, 2017).

Benzofuran içeren organik bileşikler tıpta geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Bazı kanser türlerinde ve mantar enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılan inhibitörlerin yapısında bulunmasının yanında depresyon tedavisinde kullanıldığı birçok çalışmada belirtilmiştir (Vinh, 1999; Masubuchi, 2003; Masubuchi, 2001). Bir çalışmada, 2-sübstitüeli üç farklı diasetil benzofuran maddelerinden iki seri sentezlenmiş ve benzofuran üzerindeki C-3-asetil grubunun önemli derecede antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Khan, 2005). Benzofuran

halkalı polimerlerle ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. 5,7-di-tert-butil-3-(3,4-dimetilfenil)-3H-benzofuran-2-on'un %90'ı ve 5,7-di-tert-butyl-3-(2,3-dimethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on'un %10'luk karışımı olan benzofuranların çözünürlüğü ve difüzyonunu polipropilen (PP) içinde 50-100°C sıcaklık aralığında ölçmüşlerdir. PP ortamındaki benzofuranın fiziksel davranışını, benzer molekül ağırlığına sahip olan 2,2'-metilen-bis (4-metil-6-tert-butil fenol)'e benzer bulmuşlardır (Mar'in, 2002). Poli(4,7-benzofuran vinilen ve poli(4,7-benzotiyofen vinilen) polimerleri elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. SEM yapılarının iki fazlı morfolojik sistemde olduğu gözlenmiştir (GruberveLi 1997). Banihashemi ve diğerleri Benzofuro-[2,3-b] benzofuran-2,3,8,9-tetrakarboksilik dianhidrit (BBTDA) monomeri kullanarak yüksek termal kararlılığa sahip polimerler sentezlemişlerdir. Bu polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (Tg) 296-308°C aralığında; degradasyon sıcaklıkları 455-597°C aralığında tespit edilmiştir. Ayrıca termal kararlı polimer yapıda oldukları ve ticari sahada geniş kullanım alanları bulunduğu tespit edilmiştir (Banihashemi ve Abdolmaleki 2004). Bor triflorür dietil eter içerisinde polietilen glikol oligomerlerini içeren poli-2,3-benzofuran'nın anodik oksidasyonu ile elektro sentezini gerçekleştirmişler, polimerlerin UV-Vis, IR ve SEM yöntemleri ile analizleri yapılmış ve çok yüksek termal kararlılığa sahip oldukları gözlenmiştir. Ayrıca, polibenzofuran(PBF) Langmuir film çalışmaları da ilk olarak literatürde çalışılmıştır (Xu, 2005). 7-metoksi-2-asetil benzofuril metil metakrilat-ko-stiren polimerinin sentezi, karakterizasyonu yapılmış, reaktivite oranları, heterojenlik indeksi (M_w/M_n), aktivasyon enerjisi ve termal özellikleri incelenmiştir (İlter, 2015).

Bu çalışmada; 2-asetil benzofuran metakrilat-ko-akrilonitril kopolimerleri sentezlenmiştir. Literatürden farklı olarak beş farklı yüzde oranlarında (molce %10, %30, %40, %50, %70) kopolimerlerin sentezi ve karakterizasyonu yapılmış, Kelen-Tüdös (K-T) ve Fineman-Ross (F-R) yöntemleri kullanılarak reaktivite oranları bulunmuş, termal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metod

Polimerlerin sentezinde; sodyum metakrilat, dioksan, potasyum karbonat, asetonytril, sodyum iyodür ve susuz magnezyum sülfat (Aldrich), benzoil peroksit, akrilonitril, etanol ve kloroform (Merck) firmalarından temin edilmiştir. Tüm kimyasallar analitik saflıkta ticari ürünler olduğu için saflaştırma yapılmadan kullanılmışlardır.

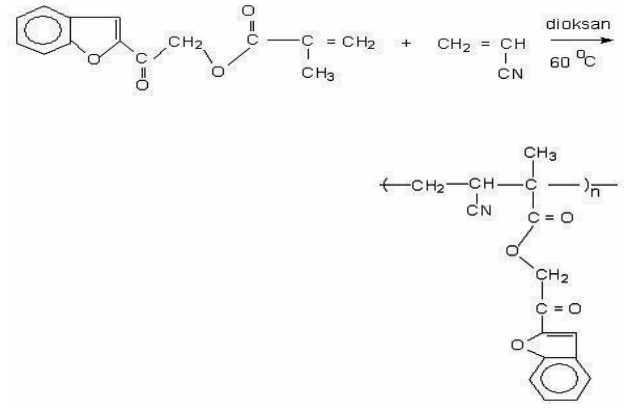
¹H-NMR spektrumları, 200 MHz NMR GEMINI VARIAN spektrofotometresinde kloroform-d çözücü, tetrametilsilan (TMS)'nin iç standart olarak kullanılmasıyla oda sıcaklığında çekilmiştir. DSC ve TGA ölçümleri 10°C/dakika hızla azot atmosferinde Shimadzu DSC-50 ve Shimadzu TGA-50'de çekilmiştir. Molekül ağırlığı ölçümleri (HP GPC-Addon) GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) kullanılarak yapılmıştır.

2.1. 2-Asetil Benzofuran Metakrilat (ABM) Monomeri ve Akrilonitril (AN) Kopolimeri Sentezi

2-Asetil benzofuran metakrilat monomeri ve akrilonitril kopolimerinin sentezi literatüre göre yapılmıştır (İlter, 2015; Çakmak, 2008).

2.2. 2-Asetil Benzofuran Metakrilat ile Akrilonitrilin Farklı Yüzde Oranlarında Kopolimerlerinin Sentezi (Poli(ABM-ko-AN))

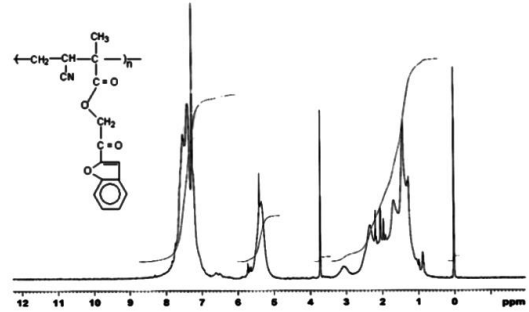
2-Asetil benzofuran metakrilat-akrilonitril kopolimerleri Poli(ABM-ko-AN); beş ayrı polimer tüpü içerisine akrilonitrile göre molce %10, %30, %40, %50, %70 oranlarında 2-asetil benzofuran metakrilat konularak hazırlanmıştır. Üzerine %2 radikalik başlatıcı benzoil peroksit ile toplam monomerin 3 katı oranında dioksan çözücüsü ilave edilmiş, polimer tüpleri argon gazından geçirilmiştir. Kapalı ortamda 60°C'de serbest radikalik yöntemle 4 saatte polimerleştirilmiş, kopolimerler dioksan içinde çözülüp petrol eterinde çöktürülmüştür. İşlem iki kez tekrarlanmış, daha sonra vakumlu etüvde 50°C'de kurutulmuştur. Reaktivite oranlarının hesaplanması için kopolimerler düşük verimde hazırlanmıştır. Kopolimer hazırlama reaksiyonu şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Poli (ABM-ko-AN) Sentezi

3. Bulgular

Sentezlenen Poli(ABM-ko-AN) polimerlerinin karakterizasyonu ve analizleri için ¹H-NMR, element analizi, DSC, TGA ve GPC yöntemleri kullanılmıştır. Kopolimerin ¹H-NMR spektrumu şekil2 ve spektrum sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.



Şekil 2. Poli(ABM(%84)-ko-AN)'in¹H-NMR spektrumu

Çizelge 1. Poli(ABM(%84)-ko-AN)'in ¹H NMR sonuçları

Kimyasal Kayma (ppm)	Proton Türü
7,1-7,6	Aromatik halka protonları
5,5	-CH ₂ O(furan)
3,1	-CH-CN
2,2	-CH ₂ (alifatik)
0,9	-CH ₃ (alifatik)

3.1. Polimerlerin GPC Değerlendirilmesi

Poli(ABM-ko-AN)'nin GPCdeğerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge2. Polimerlerin GPC değerlendirmesi

Polimer	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _v (g/mol)	M _w / M _n
Poli(ABM0,84-ko-AN)	8350	10500	10500	1,3
Poli(ABM0,85-ko-AN)	4040	5150	5150	1,3

3.2. Poli (ABM–ko–AN)'nin Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması

Farklı yüzde oranlarında hazırlanan kopolimerlere ait element analizlerinden hesaplanan sonuçlar Çizelge 3-6 ile şekil 3 ve 4'de verilmiştir.

Çizelge 3. Poli (ABM–ko–AN)'in element analiz sonuçları

% C	%H	%N
67,460	5,188	6,245
65,189	4,908	2,108
66,670	5,499	1,069
67,970	5,401	0,971
67,280	4,840	0,350

Çizelge 4. Polimerdeki ABM ve AN'in mol fraksiyonları

ABM başlangıç yüzdesi	M ₁	M ₂	m ₁	m ₂	%ABM	%AN
%10	0,10	0,90	0,313	0,446	41	59
%30	0,30	0,70	0,372	0,151	71	29
%40	0,40	0,60	0,393	0,076	84	16
%50	0,50	0,50	0,395	0,069	85	15
%70	0,70	0,30	0,410	0,025	94	06

M₁= ABM'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu

M₂=AN'in başlangıçta alınan mol fraksiyonu

m₁= Kopolimerdeki ABM'nin mol sayısı

m₂=Kopolimerdeki AN'nin mol sayısı

% ABM ve %AN kopolimer sonlandıktan sonraki monomer yüzdeleri

Çizelge 5. Poli(ABM–ko–AN) 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	η=G/(α+H)	ξ=H/(α+H)
%41 ABM	0,111	0,702	-0,047	0,018	-0,499	0,186
%71 ABM	0,428	2,464	0,254	0,074	1,680	0,491
%84 ABM	0,666	5,171	0,537	0,086	3,300	0,527
% 85ABM	1,000	5,725	0,825	0,175	3,279	0,694
%94 ABM	2,330	16,400	2,188	0,331	5,362	0,811

$$\alpha=(H_{\max}H_{\min})^{1/2}=0,077$$

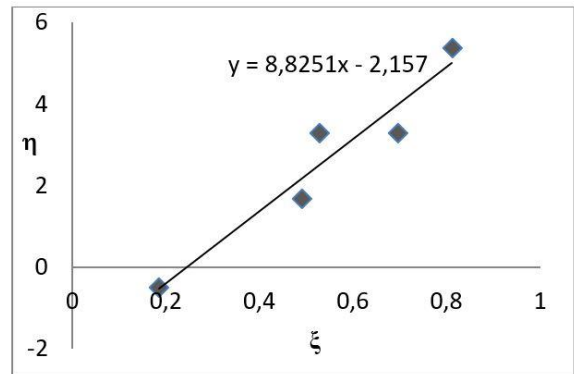
Kelen-Tüdös (K-T)yöntemi ile monomer reaktivite oranları bulunurken başlangıç monomer oranlarından ve kopolimerdeki monomer oranlarından faydalanarak K-T parametreleri hesaplanır (Tüdös, 1981). Hesaplanan bu parametrelerden η ve ξ değerleri ve ξ=0 için de η değeri bulunur. Bu değerler yukarıdaki formülde yerine konarak r₁ ve r₂ değerleri hesaplanır.

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

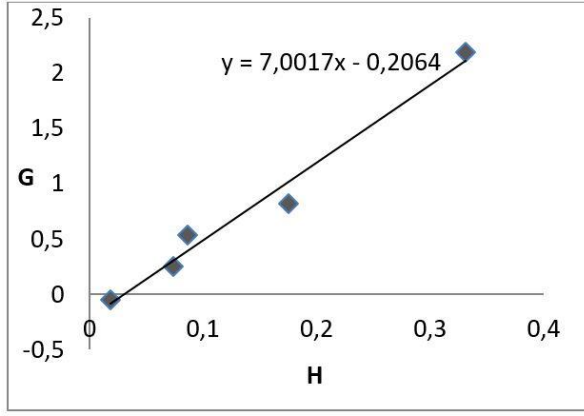
Kelen-Tüdös parametrelerinden η'ye karşı ξ grafiğe geçirilmiştir (şekil3). Bu grafik yukarıdaki eşitliğe göre bir doğrudur. Bu grafikten elde edilen doğrunun eğimi r₁ + r₂/α, kayması -r₂/α değerini verir. Bu sonuçlardan r₁ ve r₂ değerleri hesaplanmıştır. Poli(ABM-ko-AN) sistemi için reaktiflik oranları hesaplanmış, şekil 3'deki grafik ve Çizelge 5'deki sonuçlar elde edilmiştir.

Ayrıca G değerlerine karşı H değerleri grafiğe alınarak (şekil 4) Fineman-Ross (F-R) metodu ile reaktiflik oranları hesaplanmıştır (Finemann, 1950).

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



Şekil 3. Poli(ABM-ko-AN) sistemi için K-T parametrelerinden hesaplanan η-ξ grafiği



Şekil 4. Poli(ABM-ko-AN) sistemi için F-R parametrelerinden hesaplanan G-H grafiği

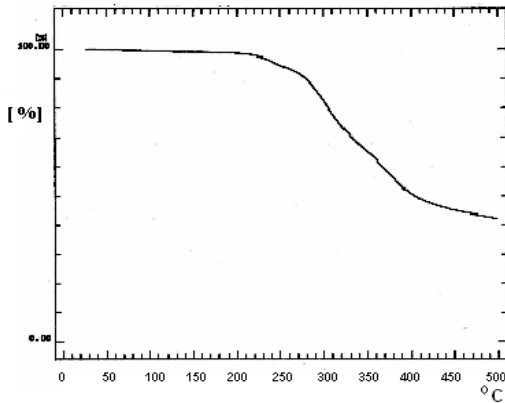
Çizelge 6. Poli(ABM-ko-AN) kopolimerdeki monomer reaktivite oranları

Metod	r ₁	r ₂	r ₁ . r ₂
Kelen-Tüdös	6,67	0,17	1,13
Fineman-Ross	7,00	0,20	1,40

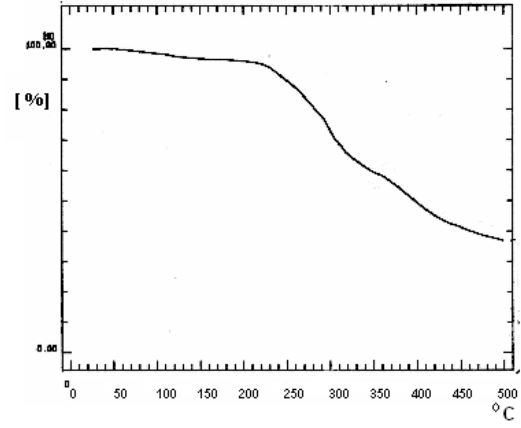
3.3. Termal Analizler

3.3.1. Polimerlerin TGA Ölçümleri

Oda sıcaklığından 500°C'ye kadar 10°C/dakika ısıtma hızı ile azot atmosferinde kopolimerlerin termogravimetrik eğrileri alınmıştır. Ölçümlere ait sonuçlar şekil 5 ile şekil 6'da ve değerlendirmeler ise Çizelge 7'de verilmiştir.



Şekil 5. Poli(ABM 0,71-ko-AN) TGA Eğrisi



Şekil 6. Poli(ABM 0,94-ko-AN) TGA Eğrisi

Çizelge 7. Polimerlerin TGA eğrisinden hesaplanan sonuçlar

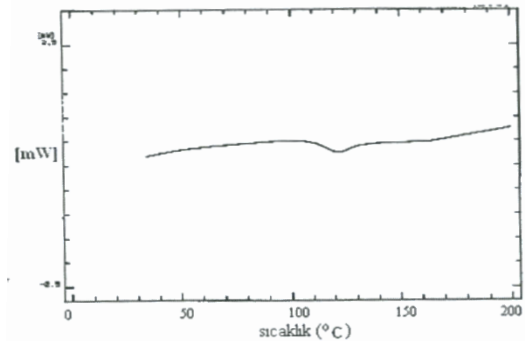
Polimer	Bozunma Başlangıcı (°C)	% 20 Kütle Kaybı (°C)	% 30 Kütle Kaybı (°C)	% 40 Kütle Kaybı (°C)	% 50 Kütle Kaybı (°C)	Bozunma Sonu (°C)	% Artık madde
Poli(ABM0,71-ko-AN)	257	305	332	368	402	480	44
Poli(ABM0,84-ko-AN)	255	319	346	360	372	483	36
Poli(ABM0,94-ko-AN)	223	281	307	349	396	478	37

3.3.2. Polimerlerin DSC Eğrileri

Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC eğrilerinden bulunmuştur. Örnekler 10°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde 250°C'ye kadar ısıtılarak eğriler kaydedilmiş ve DSC eğrisi şekil 7'de sonuçlar Çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 8. Kopolimerlerin Tg değerleri

Kopolimerdeki % ABM oranı	%71	%84
Camsı geçiş sıcaklığı Tg (°C)	124	132



Şekil 7. Poli(ABM 0,71-ko-AN) DSC Eğrisi

4. Tartışma

2-asetil benzofuran metakrilat monomeri akrilonitril ile kopolimeri literatüre göre hazırlanmıştır (İlter, 2015; Çakmak, 2011). Asetil benzofuran metakrilatın akrilonitril ile kopolimerleri serbest radikalik yöntemle farklı yüzde oranlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen Poli(ABM_{0,84}-ko-AN)'nin ¹H-NMR spektrumundaki pikleri yapıyı desteklemektedir (şekil 2). ¹H-NMR'a göre; 7,1-7,6 ppm değerindeki pikler kopolimerdeki aromatik halkadaki hidrojenleri göstermektedir. 5,5 ppm'de gözlenen pik furan halkasındaki (-CH₂-O) hidrojenlere aittir. 3,1 ppm'deki (-CH-CN) nitrile bağlı hidrojen piki polimerleşmenin olduğunu kanıtlamaktadır. 2,2 ppm'deki pik grubu (-CH₂-) alifatik grubu göstermektedir. NMR spektrumunda piklerin yayvanlığı da polimerleşmenin olduğunu delilidir. Bu veriler literatürle eşleşmektedir (Çakmak, 2011). Poli(ABM-ko-AN) kopolimer serilerinde AN oranı arttıkça %N miktarının arttığı element analizi sonuçlarından anlaşılmaktadır. % azot miktarlarının varlığı da NMR'a destek olarak karakterizasyonda önemli veridir. Polimerlerin ısıya karşı dirençlerinin bir ölçüsü olarak termal bozunma sıcaklığı göz önüne alınır. Poli(ABM-ko-AN) polimerlerine ait TGA sonuçları Çizelge 7'de verilmiştir. Poli(ABM-ko-AN) kopolimer serilerinde ABM oranı arttıkça bozunma sıcaklığı 257, 255, 223°C'e düşmektedir. Buna göre, kopolimerlerin yüksek sıcaklığa dayanıklı olmadığı anlaşılmaktadır. Çizelge 7'de görüldüğü gibi Poli(ABM-ko-AN) serisinde AN birimleri arttıkça artık yüzdesi artmıştır. AN birimlerinin artması ile birlikte kararlılığın artmasının sebebi polimerin yapısındaki siyanür gruplarının ısının etkisi ile halkalaşarak poliimin yapısına dönüşmesidir (Xue et al. 1997).

Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları 10°C/dakika hızla azot atmosferinde ölçülmüş ve sonuçlar Çizelge 8'de verilmiştir. Buna göre kopolimerlerde ABM birimleri arttıkça camsı geçiş sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. Bu artışın sebebi, ABM'deki benzofuran halkasının daha az hareketli olmasıdır. Bundan dolayı, yan dal çevresinde daha az serbest hacim oluştururlar. Bu özellik camsı geçiş sıcaklığının artışı gerektirir. Buna benzer çalışmalarda serbest hacim ve camsı geçiş sıcaklığı ilişkisini gösteren sonuçlar bulunmuştur. Ayrıca polimerleşmenin

olduğunu gösteren başka bir kanıt da şekil 7'de verilen DSC eğrisindeki yayvan pikin gözlenmesidir (Kaya, 2016; İlter, 2015). Hazırlanan kopolimerlerde heterojenlik indisleri Çizelge 2'de verildiği gibi 1,3 bulunmuştur. Mw/Mn oranı serbest radikalik polimerizasyon aralığında çıkmıştır. Serbest radikalik polimerizasyonunda 1-20 aralığına gözlenmiştir (Baysal, B., 1994). Monomer reaktivite oranları, kopolimerlerin ortalama bileşimindeki reaktif veya fonksiyonel monomerlerin belirlenmesi için kullanılır. Reaktivite oranı değerleri önemlidir, çünkü bir kopolimerin yüzde bileşimi, mevcut olan iki monomere ait başlangıç miktarına bağlı değildir. Reaktivite oranları kopolimerizasyonda monomerlerin hızlarında önemli farklılıklar gösteren bir özelliktir. Monomerlerin hem yüzde bileşimi hem de polimer içerisindeki dizilimi reaktiviteye bağlıdır (Aguilar, 2002).

Kopolimerlerin reaktivite oranları Kelen-Tüdös ve Fineman-Ross yöntemleri ile hesaplanmıştır. Kopolimerlerdeki monomer reaktivite oranları Çizelge 6'da verilmiştir. Her iki yöntemde $r_1 \cdot r_2$ değerleri birden büyük bulunmuştur. Bu sonuca göre monomerin kendisini katma eğiliminin, akrilonitrili katma eğiliminden daha büyük olduğu görülmüştür. ABM'nin değeri (r_1 değeri) 1'den büyük ve AN'nin değeri (r_2 değeri) 1'den küçük olduğu için, kopolimerde besleme içerisinde daha az AN birimi bulunduğunu gösterir. ABM, elektron çeken asetil benzofuril ester grubu ve bir olefin molekülüne bağlı bir elektron verici metil grubundan oluşur. Fakat AN molekülündeki net yük ABM ile karşılaştırıldığında daha azdır ve bu nedenle ABM'nin reaktivitesi AN'ninkinden fazladır.

5. Sonuçlar

Poly(ABM-ko-AN) kopolimeri serbest radikalik yoldan 1,4 dioksan çözücüsünde polimerleştirilmiştir. Bu çalışmada kopolimerlerin reaktivite oranları Kelen Tüdös ve Fineman-Ross metodlarıyla hesaplanmıştır. Her iki metottan bulunan sonuçlar birbiriyle uyumlu çıkmıştır. TG sonucundan bozunma sıcaklığının 250°C olduğu belirlenmiştir. Bundan sonraki çalışmalar da ABM monomerinin farklı monomerler ile kopolimerleri ve

blendleri elde edilerek, daha üstün özelliklere sahip kopolimerlerin sentezlenmesi amaçlanmaktadır.

6. Kaynaklar

- Aguilar, M. R., Gallardo, A., del Mar Fernandez, M., San Roman, J., Cifuentes, A., 2002. Micellar electro kinetic chromatography: a powerful analytical tool to study copolymerization reactions involving ionic species. *Macromolecules*, **35(6)**, 2036–2041.
- Allen, N.S., Khan, L., Edge, M., Billings, M., Verco, J., 1998. Studies on UV and thermally radical induced cross-linked polymer networks as charge-transport layers in electro photographic coating applications. *Journal of Photo chemistry and Photobiology A: Chemistry*, **116**, 235-244.
- Banihashemi, A. and Abdolmaleki, A., 2004. Novel aromatic polyimides derived from benzofuro (2,3-b) benzofuran-2,3,8,9-tetracarboxylic dianhydride (BBTDA). *European Polymer Journal*, **40**, 1629-1635.
- Baysal, B., 1994. *Polimer Kimyası*, ODTÜ, ANKARA, 9-12.
- Chen, D., Singh, D., Sirkar, K.K., Pfeffer, R., 2015. Continuous synthesis of polymer-coated drug particles by porous hollow fiber membrane-based anti solvent crystallization. *Langmuir*, **31(1)**, 432-41.
- Chen, Y., Liu, C., Chen, Z., Su, C., Hageman, M., Hussain, M., Haskell, R., Stefanski, K., Qian, F., 2015. Drug-polymer-water interaction and its implication for the dissolution performance of amorphous solid dispersions. *Molecular Pharmaceutics*, **12(2)**, 576-89.
- Coşkun, M. F., Şentürk, A., Coşkun, D., 2016. Synthesis, characterization of chalcone containing methacrylate polymers: investigation of fluorescence, thermal and dielectric properties. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, **16**, 230-238.
- Çakmak, İ., İlter, Z., Örek, C., 2011. 2-Asetil benzofuran-metakrilat kopolimerinin sentezi, karakterizasyonu ve anti mikrobiyal etkilerinin araştırılması. *Science Journal of Bingöl University*, **1(2)**, 17-23.
- Darvishi, A., Mohammad, J., Mehr, Z., Marandi, G. B., Kabiri, K., Bouhendi, H., Bakhshi, H., 2013. Copolymers of glycidyl methacrylate and octadecylacrylate: synthesis, characterization, swelling properties, and reactivity ratios. *Designed Monomers and Polymers*, **16(1)**, 79–88.
- Ergen, Z., 2006. Asetil benzofuran metakrilat, homo ve kopolimerlerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 64.
- Finemann, M., Ross, S.D., 1950. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization. *Journal of Polymer Science*, **5**, 259–262.
- Gruber, J. And Li, R.W.C., 1997. Electrochemical syntheses of poly(4,7-benzofuran vinylene) (PBFV) and poly(4,7-benzothiophene vinylene) (PBTV). *Synthetic Metal*, **88**, 201-204.
- Ho, B.C., Lee, Y.D. and Chin, W.K., 1992. Thermal degradation of polymethacrylic acid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **30**, 2389-2397.
- İlter, Z., Alhanlı, F., Yılmaz, S., 2017. Poli[2-(p-brom fenil) 1,3-dioksalan-4-il] metil akrilat kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve fiziksel özellikleri. *Erzincan Üniversitesi Journal of Science and Technology*, **10(1)**, 23-37.
- İlter, Z., Soykan, C., Solmaz, A., 2015. 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.
- Kawaguchi, H., 2000. Functional polymer microspheres. *Progress In Polymer Science*, **25**, 1171–1210.

- Kaya, E., 2016. 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) ile n-ftalimidometil metakrilat (PHMMA) 'in serbest radikal kopolimerizasyonu: termal analiz çalışmaları ve monomer reaktivite oranlarının belirlenmesi. *Journal of Anatolian Chemistry and Chemical Education Research*, **1(1)**, 30-43.
- Khan, M.W., Alam, M.J., Rashid, M.A., Chowdhury, R., 2005. A new structural alternative in benzo[b] furans for antimicrobial activity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **13**, 4796-4805.
- Kumar, H., Kumar, A., Siddaramaiah., 2006. Physico-mechanical, thermal and morphological behaviour of polyurethane / poly(methylmethacrylate) semi-interpenetrating polymer Networks. *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1097-1104.
- Mar'in, A., Greci, L., Dups, P., 2002. Antioxidative activity of 3-aryl-benzofuran-2-one stabilizers (Irganox® HP-136) in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, **76**, 489-494.
- Masubuchi, M., Eblike, H., Kawasaki, E., Sogabe, S., Morikami, K., 2003. Synthesis and biological activities of benzofuran antifungal agent star getting fungal N-myristoyl transferase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **11**, 4463-4478.
- Masubuchi, M., Kawasaki, K., Ebiike, H., Ikeda, Y., Tsujii, S., Sogabe, S., Fujii, T., Sakata, K., Shiratori, Y., Aoki, Y., Ohtsuka, T., Shimma, N., 2001. Design and synthesis of novel benzofurans as a new class of antifungal agent star getting fungal N-myristoyl transferase. Part 1 *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **11(14)**, 1833-1837.
- Mizoguchi, K., Hasegawa, E., 1996. Photo active polymers applied to advanced micro electronic devices. *Polymers for Advanced Technologies*, **7**, 471-477.
- Song, D.M., Jung, K.H., Moon, J.H., Shin, D.M., 2002. Photo chemistry of chalcone and the application of chalcone-derivatives in photo-alignment layer of liquid crystal display. *Optical Materials*, **21**, 667-671.
- Taylor, J. W., Winnik, M. A., 2004. Functional latex and thermoset latex films. *Journal of Coating Technology and Research*, **1**, 163-193.
- Tüdös, F., Kelen, T., Turcsanyi, B., Kennedy, J. P., 1981. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. VI. A comprehensive critical examination of oxonium ion copolymerizations. *Journal of Polymer Science*, **19**, 1119-1132.
- Vejadi, C., Bellantone, R.A., 2015. An in situ method to quantitatively determine dissolved free drug concentrations in vitro in the presence of polymer excipients using pulsatile microdialysis (PMD). *International Journal of Pharmaceutics*, **496 (2)**, 275-81.
- Vinh, T.K., Ahmadi, M., Delgado, P.O.L., Perez, S.F., Walters, H.M., Smith, H.J., Nicholls, P.J., Simons, C., 1999. 1-[(Benzofuran-2-yl) phenylmethyl]-triazoles and -tetrazoles-potent competitive inhibitors of aromatase. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **9(14)**, 2015-2108.
- Wang, E., Xiong, H., Zhou, D., Xie, Z., Huang, Y., Jing, X., Sun, X., 2014. Co-delivery of oxaliplatin and demethylcantharidin via a polymer-drug conjugate. *Macromolecular Bioscience*, **14(4)**, 588-96.
- Xu, J.K., Nie, G.M., Zhang, S.S., Han, X.J., Pu, S.Z., Shen, L., Xiao, Q., 2005. Electro syntheses of poly(2,3-benzofuran) films in boron trifluoride diethylether ate containing poly(ethyleneglycol) oligomers. *European Polymer Journal*, **41(7)**, 1654-1661.
- Xue, J.T., McKinney, M. A., Wilkie, C. A., 1997. The thermal degradation of poly acrylonitrile. *Polymer Degradation and Stability*, **58**, 193-2002.
- Yoruç, A.B.H., Uğraşkan, V., 2017. Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. Afyon Kocatepe Üniversitesi *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, **17**, 318-337.

Zhang, L.Z., Li, Y., Liang, Z.X., Yu, Q.S., Cai, Z.G., 1999.
New cross linked polymer systems with high
and stable optical non linearity. *Reactive and
Functional Polymer*. **40**, 255-262.