



Studies on Methacrylamide Polymers Having Pendant Benzofurane Moieties: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties

Esra BARIM^{1,*}, Mustafa DEĞİRMENÇİ¹

¹Harran University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, 63300 Şanlıurfa, Turkey,
esrabarim@gmail.com
mustafa@harran.edu.tr

Abstract

In this study, a new methacrylamide monomer, N-[2-(4-bromo-benzoyl)-benzofuran-3-yl]-2-methacrylamide (NBBM) was synthesized by the reaction of (3-Amino-benzofuran-2-yl)-(4-bromophenyl)methanone (which was synthesized by the reaction of 2-cyanophenol with 2,4-dibromoacetophenone under basic conditions) with methacryloylchloride at 0-5°C temperature. The homopolymerization of NBBM and its copolymerization with methylmethacrylate (MMA) were carried out by free radical polymerization in 1,4-dioxane:THF solution at 70°C using azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator. The structure of homo and copolymers was characterized by FT-IR, ¹H and ¹³C-NMR techniques. The composition of the copolymers was calculated by ¹H-NMR spectra. The average-molecular weight of the polymers were investigated by Gel Permeation Chromatography (GPC). The monomer reactivity ratios were calculated according to the general copolymerization equation using Kelen-Tüdös (K-T) and Finemann-Ross (F-R) linearization methods. The effect of copolymer compositions on their thermal behavior were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) methods.

Keywords: Methacrylamide monomer, Benzofurane, Monomer reactivity ratio, Thermal properties.

* Corresponding Author

Yan Grubunda Benzofuran İçeren Metakrilamit Polimerleri zerine alışmalar: Sentez, Karakterizasyon, Monomer Reaktivite Oranları ve Termal zellikler

zet

Bu çalışmada, yeni bir metakrilamit monomeri olan, N-[2-(4-brombenzoil)-benzofuran-3-il]-2-metakrilamit (NBBM), (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon (bu bileşik 2-Siyanofenol ile 2,4-dibromoasetofenon'un bazik ortamdaki reaksiyonuyla hazırlandı) ile metakriloil klorürün 0-5°C'de ki reaksiyonuyla sentezlendi. NBBM monomerinin homopolimerizasyonu ve metil metakrilat (MMA) ile kopolimerizasyonu serbest radikalik polimerizasyon yöntemi ile başlatıcı olarak azobisizobütironitril (AIBN) kullanılarak, 1,4-dioxan:THF zeltisi içerisinde 70°C'de gerçekleştirildi. Homopolimer ve kopolimerlerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Kopolimerlerin bileşimi, ¹H-NMR spekturumlarından tayin edildi. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları GPC ölçümleriyle belirlendi. Monomer reaktivite oranları, Kelen-Tds (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) metodlarında kullanılan genel kopolimerizasyon eşitliğine göre hesaplandı. Kopolimer bileşimlerinin termal davranış üzerine etkisi diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) metodlarıyla çalışıldı.

Anahtar Kelimeler: Metakrilamit monomer, Benzofuran, Monomer reaktivite oranı, Termal zellik.

Giriř

Benzofuran, furan ve benzen halkalarının birleşmesinden meydana gelmiştir. Bu bileşiğin diğer bir adı ise 'kumaron' dur. Benzofuran içeren yapılar kuvvetli biyolojik aktiviteye sahiptir [1] ve ilaç kimyasında etkin maddelerdir. Biyolojik olarak yararlı birçok bileşiğin üretiminde ve organik sentezinde geniş uygulama alanları bulmuştur [2]. Benzofuranların biyolojik aktiviteleri araştırıldığında antibakteriyel, antimikrobiyal, antifungal, antitümör ve antiinflamatuvar (iltihap tedavisi) gibi birçok biyolojik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür [3]. Ayrıca Alzheimer hastalıklı beyinlerde benzofuran-2-il(fenil)metanon türevlerinin β -amiloid plakalarının, önemli bir etki

gösterdiği tespit edilmiş ve daha fazla araştırılması gerektiğine işaret edilmiştir [4]. Bunun yanı sıra güçlü π - π^* geçişlerinden dolayı optik özellikleride vardır [3, 5]. Ayrıca, intermoleküler yük transferleri halinde kısmi yük delokalizasyonu sayesinde yarı iletken sınıfında yer alırlar. Dolayısıyla bu yapıların polimer kimyası alanında, teknolojik uygulamalarda kullanımları ve endüstriyel anlamda da yeni gelişmeler sağlayabilir.

Fonksiyonel bir monomer olan metakrilamit monomerleri ve polimerleri, organik polimer sentezinde önemli bir yere sahiptir. Radikalik N-mono sübtitue metakrilamit monomerleri ve kopolimerleri laboratuvarlarda çokça sentezlenen maddelerdendir. Polimetakrilamit türevleri biyomedikal gibi çeşitli uygulamalarda suda çözünen polimerler olarak bilinirler. Ayrıca N-(2-hidroksipropil)metakrilamit (HPMA) polimerleri antikanser ilaç yapımında kullanılırlar [6]. Metakrilamitler ve bunların N-monosübtitue türevleri asidik amit protonlarından dolayı yalnızca radikalik metotla polimerleştirilebilirler. Biyokimyasal uygunluğu sayesinde biyomedikal alanlarda da polimerlerin kullanımı ile metakrilamit ve akrilamit türevleri büyük bir ilgi görmüştür [7]. Bazı metakrilamit polimerleri ilaç yapımında kullanılmış ayrıca safra asidi gibi doğal bileşikler de yeni polimerlerin hazırlanmasında kullanılmış ve safra asit türevleri ile hazırlanan ısı hassasiyetli kopolimerler çok sayıda makalede yer almıştır [8]. Son yıllarda her alanda kullanılmaya başlanan metakrilamitlerden ilaç endüstrisi, inşaat, sanayi, biyosensör yapımı ve tıbbi malzeme yapımı gibi birçok alanda yararlanılmaktadır. Bu amaçla bu polimerlerin özellikleri her geçen gün daha da iyileştirilip geliştirilmektedir. Ayrıca yapısında aromatik grup bulunduran akrilat ve metakrilatlar aromatik halkanın varlığından dolayı yüksek reaktivlik gösteren monomerlerdir. Bu sebeple fotorezist [9], deri için yapıştırıcı [10-12], fotosensitif [13], biomateryal [14, 15] ve optikal telekomünikasyon malzemelerinin [16] hazırlanmasında geniş uygulama alanı bulurlar.

Bu nedenlerle, benzofuran yapısını içeren metakrilamitlerin üretimi ve bu yapının daha fazla incelenmesi ümit verici sonuçlar doğuracaktır.

Deneysel Çalışmalar

Kimyasal Maddeler

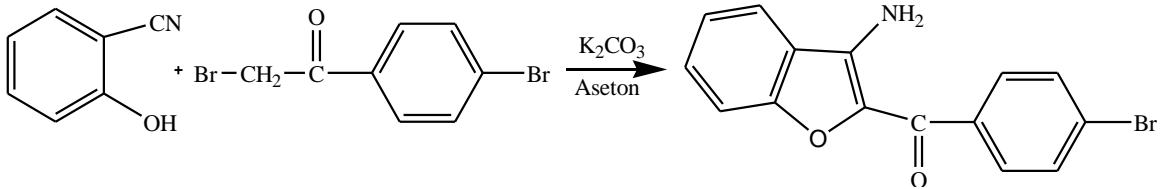
2-Siyanofenol, 2,4-dibromoasetofenon, K_2CO_3 , 1-4 dioksan, THF, mutlak etil alkol, mutlak aseton, trietilamin ve metakriloyl klorür Sigma-Aldrich firmasından hazır temin edildi. Metil metakrilat (MMA) monomeri polimerizasyon öncesi %5'lik NaOH çözeltisi ile ekstrakte edilerek saflaştırıldı. AIBN metil alkolde kristallendirildikten sonra polimerizasyonda başlatıcı olarak kullanıldı.

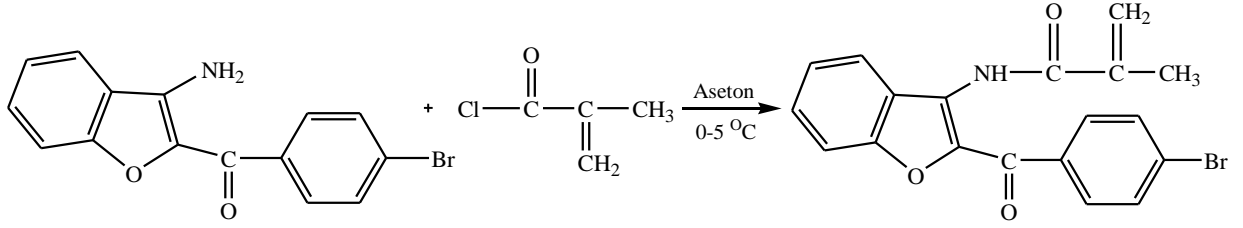
Enstrümental Teknikler

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında FT-IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum 100 Attenuated Total Reflectance, 1H ve ^{13}C -NMR spektrumları için ise 600 MHz Avance III HD 600 NMR cihazı kullanıldı. SEM görüntüleri ZEISS EVO LS 10 cihazı ile alındı. DSC ölçümleri için Perkin Elmer marka 8000 model Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), TGA eğrileri için Perkin Elmer marka SII 7300 model TGA/DTA, polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarının tayini için ise Agilent 1100 cihazı kullanıldı.

***N*-[2-(4-brombenzoil) – benzofuran – 3-il]-2-metakrilamit (NBBM) Monomerinin Sentezi**

2-Siyanofenol, K_2CO_3 ve 2,4-dibromoasetofenon'un mutlak aseton içerisindeki reaksiyonuyla, monomer sentezinde kullanılacak olan (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon elde edildi. Sonra yine mutlak aseton içerisinde (3-Amino-benzofuran-2-il)-(4-bromofenil)metanon, trietilamin ve metakriloyl klorür'ün 0-5°C'de ki reaksiyonuyla *N*-[2-(4-brombenzoil)-benzofuran-3-il]-2-metakrilamit(NBBM) monomeri aşağıda gösterildiği gibi sentezlendi (Şekil 1). Verim: % 63, Erime Noktası: 143°C.

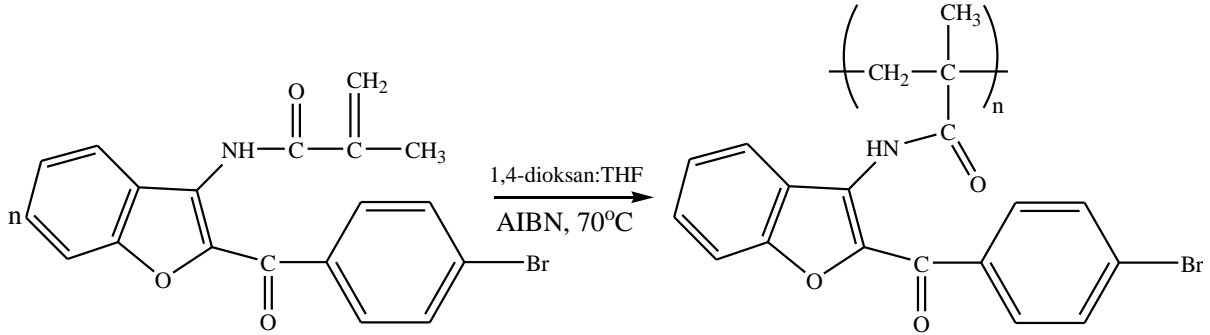




Şekil 1. *N*-[2-(4-brombenzoil)-benzofuran-3-il]-2-metakrilamit (NBBM)' nın Sentezi

NBBM Homopolimerinin Sentezi

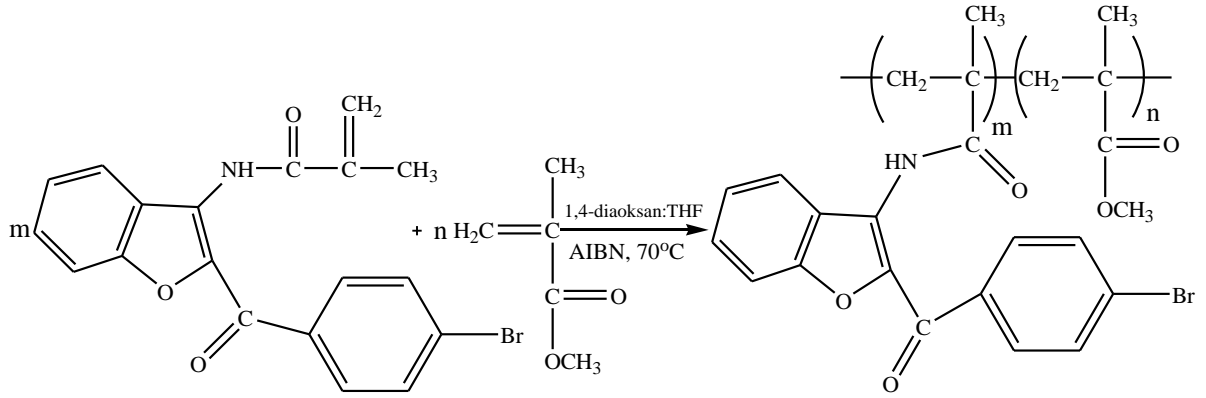
Sentezlenen NBBM monomerinin homopolimerizasyonu, serbest radikalik katılma polimerizasyonu yöntemi ile azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı varlığında 70°C'de ve 1,4-dioksan:THF çözücü karışımı içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 2).



Şekil 2. NBBM Homopolimerinin Sentezi

NBBM-*ko*-MMA Polimerlerinin Sentezi

NBBM monomerinin metilmetakrilat (MMA) monomeri ile kopolimerizasyonu, serbest radikalik katılma polimerizasyonu ile AIBN varlığında 70°C'de ve 1,4-dioksan:THF çözücüsü içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 3). Bunun için NBBM' nin MMA ile beş farklı mol yüzdesinden oluşan bir seri kopolimeri hazırlandı. Kopolimerizasyon için kullanılan monomer ve başlatıcı miktarları Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 3. Poli(NBBM-ko-MMA) Sentezi

Tablo 1. Poli(NBBM-ko-MMA) İçin Kullanılan Monomer ve Başlatıcı Miktarları

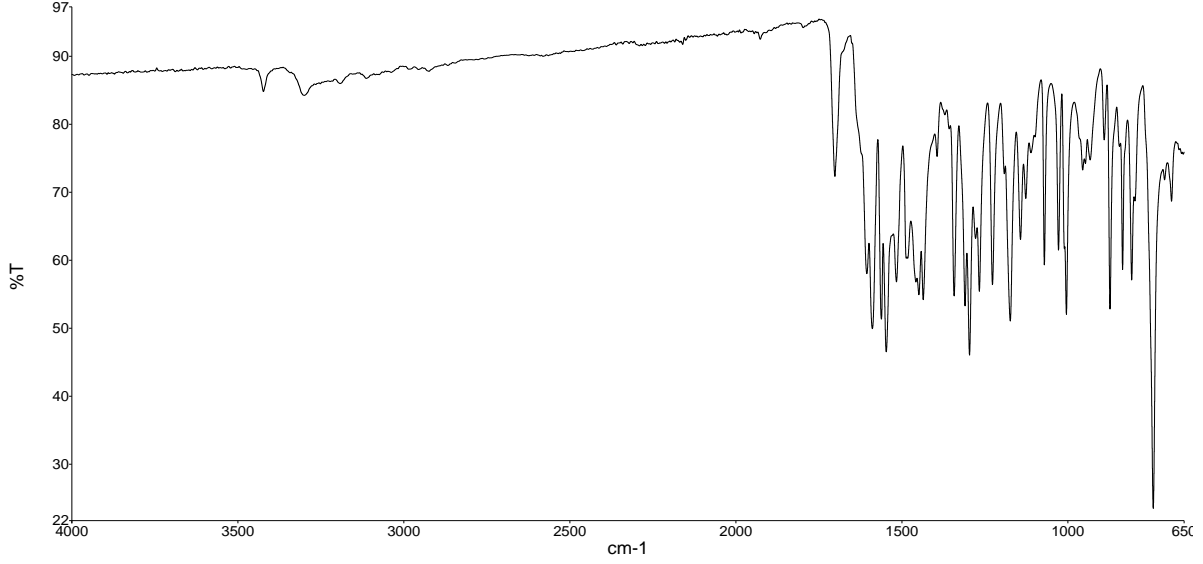
Örnek No	NBBM (mol)	MMA (mol)	AIBN (gr)	NBBM (% mol)	MMA (% mol)
1	5.70×10^{-4}	2.27×10^{-3}	0.0045	20	80
2	5.83×10^{-4}	1.07×10^{-3}	0.0034	35	65
3	6.24×10^{-4}	6.19×10^{-4}	0.0031	50	50
4	6.48×10^{-4}	3.49×10^{-4}	0.0029	65	35
5	7.26×10^{-4}	1.89×10^{-4}	0.0030	80	20

Sonuçlar ve Tartışma

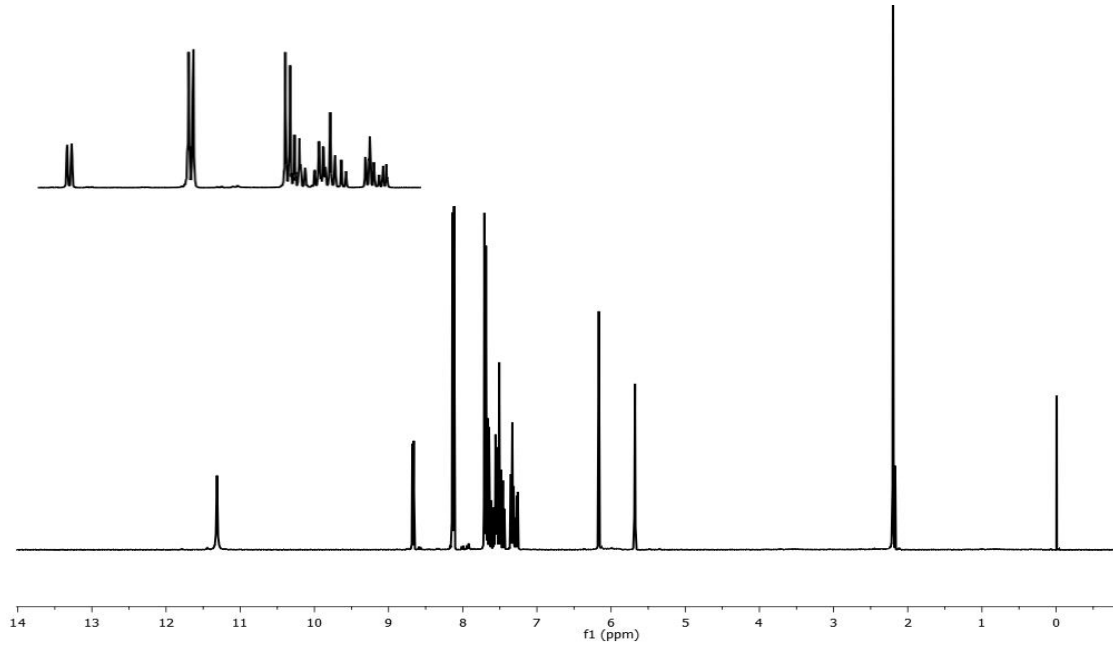
Monomer ve Polimerlerin Karakterizasyonu

Bu çalışmada sentezlenen NBBM monomeri FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleriyle karakterize edildi. IR spektrumunda gözlemlenen 1703 cm^{-1} 'de amit karboniline ait (NHC=O) gerilme titreşimi, 1627 cm^{-1} 'de keton karboniline ait (C=O) gerilme titreşimi, 3422 cm^{-1} 'de NH gerilme titreşimi ve 1075 cm^{-1} 'de benzofuran halkasındaki C-O-C eğilme titreşimleri monomerin sentezlendiğine dair karakteristik piklerdir (Şekil 4.). Yanı sıra $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumunda CH_2 'ye ait olan 6.17 ve 5.68 ppm'de; $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda NH-C=O 'e 166.09 ppm'de ki pikler monomerin yapısını tayin eden karakteristik piklerdir. Diğer pikler ise $^1\text{H-NMR}$ için (δ , ppm); 11.31

(s, 1H, NH), 8.70-7.1 (m, 8H, Ar-H), 6.17 ve 5.68 (s, 2H, =CH₂), 1.62 (s, 3H, CH₃) (Şekil 5.) ve ¹³C-NMR için sırasıyla (δ, ppm); 184.35, 166.09, 154.90, 139.34, 138.15, 135.44, 133.73, 131.35, 122.92, 121.80, 111.59, 130.10, 128.19, 120.42, 112.74 ve 18.65 ppm'de gözlenmiştir.

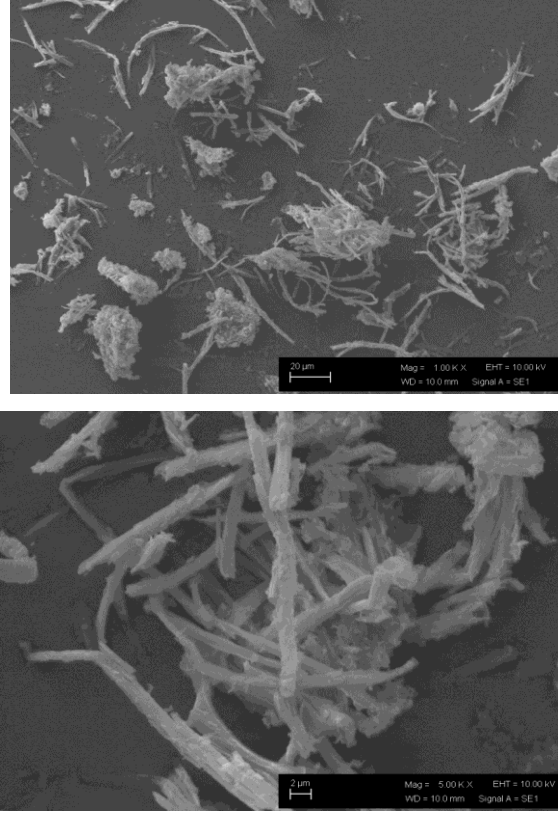


Şekil 4. NBBM Monomerinin FT-IR Spektrumu



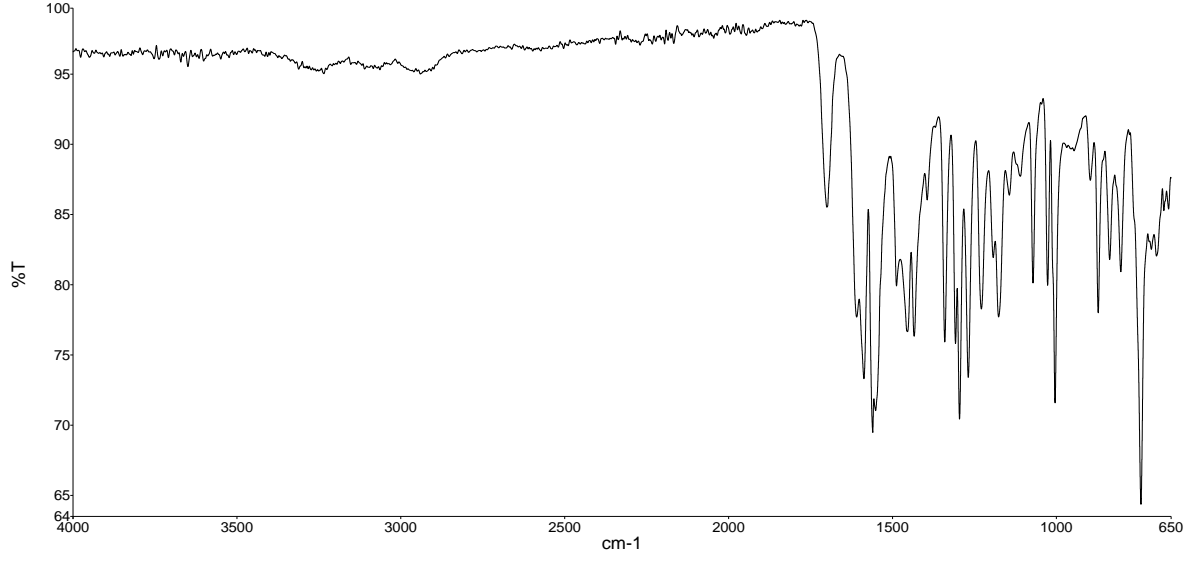
Şekil 5. NBBM Monomerinin ¹H-NMR Spektrumu

Şekil 6’da NBMM monomerine ait farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri verilmiştir. Yüzey morfolojisi incelendiğinde ip gibi bir yapıda olup genellikle yumak gibi içiçe geçtiği görülmüştür.

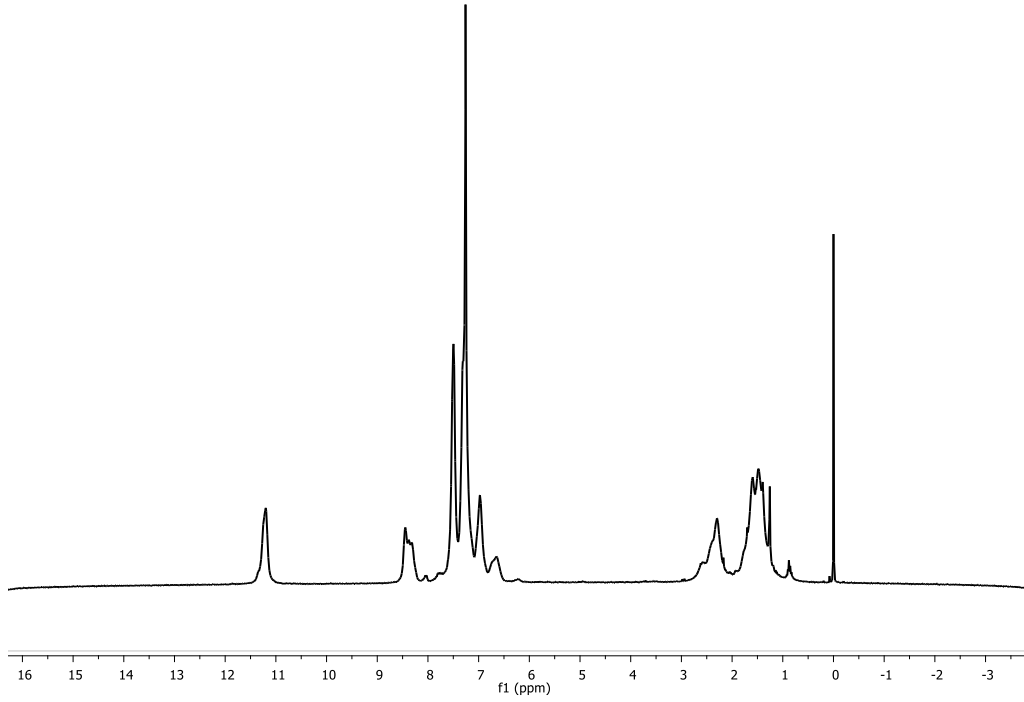


Şekil 6. NBMM monomerinin a)1000X b)5000X’de SEM görüntüleri

Homopolimerin IR spektrumunda, konjugasyonun ortadan kalkmasından dolayı, amit ve keton’a ait karbonil piklerinin sırasıyla 1700 cm^{-1} ve 1612 cm^{-1} ’e kayması (Şekil 7.), ayrıca $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 5.68 ve 6.17 ppm’de CH_2 ’ye ait piklerin yok olması polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda NH protonuna ait pik 11.20 ppm’de, aromatik protonlara ait piklerin 8.30-6.22 ppm’de ve alifatik protonlara ait pikler 2.60-0,87 ppm’de gözlemlenmiştir (Şekil 8). $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise 184.2 ppm’de C=O karbonuna ait karakteristik pik yapıyı desteklemektedir..



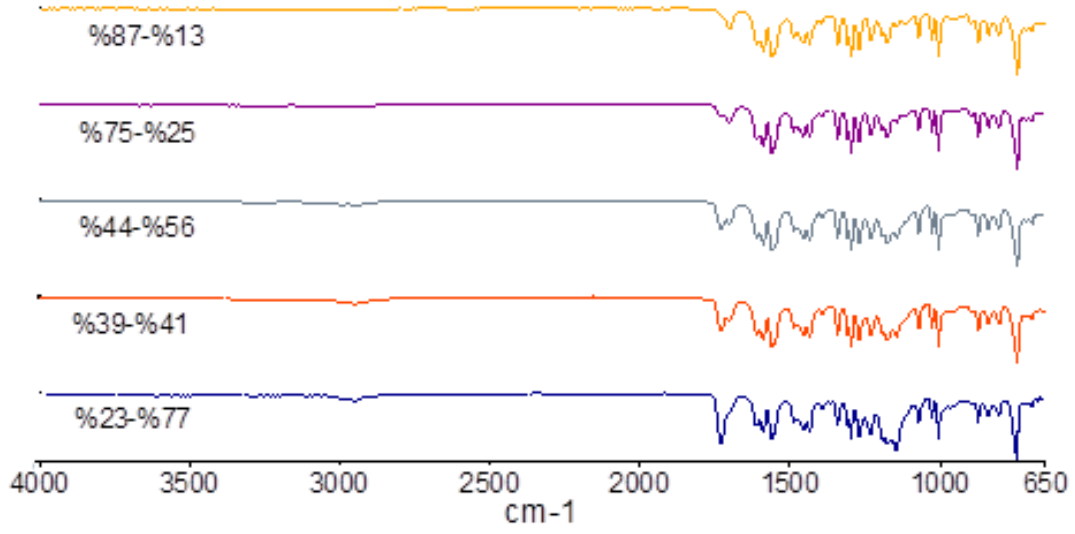
Şekil 7. NBBM Homopolimerinin FT-IR Spektrumu



Şekil 8. NBBM Homopolimerinin ¹H-NMR Spektrumu

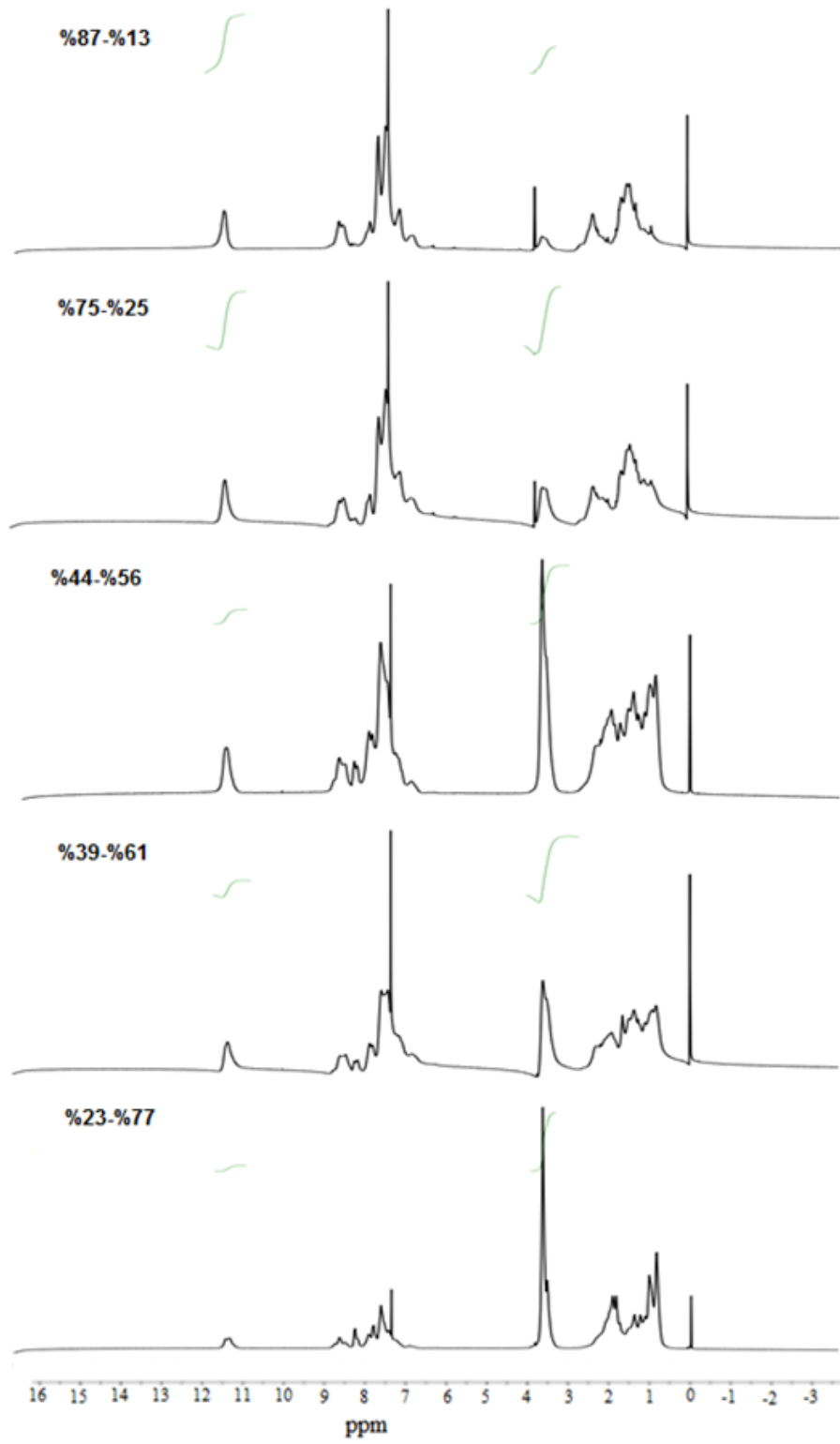
Çalışmada, NBBM monomerinin, MMA monomeriyle beş farklı oranda kopolimeri hazırlandı. Şekil 9’da kopolimerlerin FT-IR spektrumunda MMA’ya ait olan ester karbonili 1731 cm⁻¹’de NBBM’ya ait olan amit karbonil piki ise 1699 cm⁻¹’de

gözlenmiştir. MMA'nın kopolimer içerisindeki artan oranına göre 1731 cm^{-1} deki ester karboniline ait olan pikin şiddeti de bağıl olarak artmıştır.



Şekil 9. Poli(NBBM-ko-MMA) Sisteminin FT-IR Spektrumları

NBBM-*ko*-MMA kopolimer sisteminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (CDCl_3) Şekil 10'da verilmiştir. Spektrumda MMA monomerine ait O- CH_3 protonları 3.56 ppm'de, aromatik protonlar 6.62-8.69 ppm'de, alifatik protonlar 2.42-0.78 ppm'de ve NH protonu 11.25 ppm'de gözlenmiştir.



Şekil 10. Poli(NBBM-*ko*-MMA) Sisteminin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

NBBM ile MMA'ın Monomer Reaktivlik Oranlarının Belirlenmesi

Serbest radikalik yöntemle çalışılan NBBM ve MMA kopolimerlerinin % bileşimleri ¹H-NMR spektrumlarından (Şekil 10), reaktivlik oranları ise Kelen-Tüdös (K-T) ve Finemann-Ross (F-R) eşitliklerinden hesaplandı. Bileşim yüzdeleri hesaplanırken NBBM birimlerindeki NH protonları (11.25 ppm) ve MMA birimlerine ait metoksi protonlarının (3.56 ppm) integral yükseklikleri esas alındı. Kopolimer bileşimleri ise aşağıda gösterilen eşitliklerden hesaplandı.

$$C = \frac{NH \text{ protonu integral yüksekliği}}{OCH_3 \text{ protonları integral yüksekliği}} = \frac{m_1}{3m_2}$$

Basitleştirirsek;

$$m_1 = \frac{3C}{1 + 3C}$$

Burada m_1 ; NBBM'in kopolimerdeki mol fraksiyonu, m_2 ; MMA'nın kopolimerdeki mol fraksiyonu, M_1 ; NBBM'nin başlangıçta alınan mol fraksiyonu; M_2 ; MMA'nın başlangıçta alınan mol fraksiyonudur; Tablo 2' de verilen bilgiler kullanılarak Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross parametreleri hesaplandı.

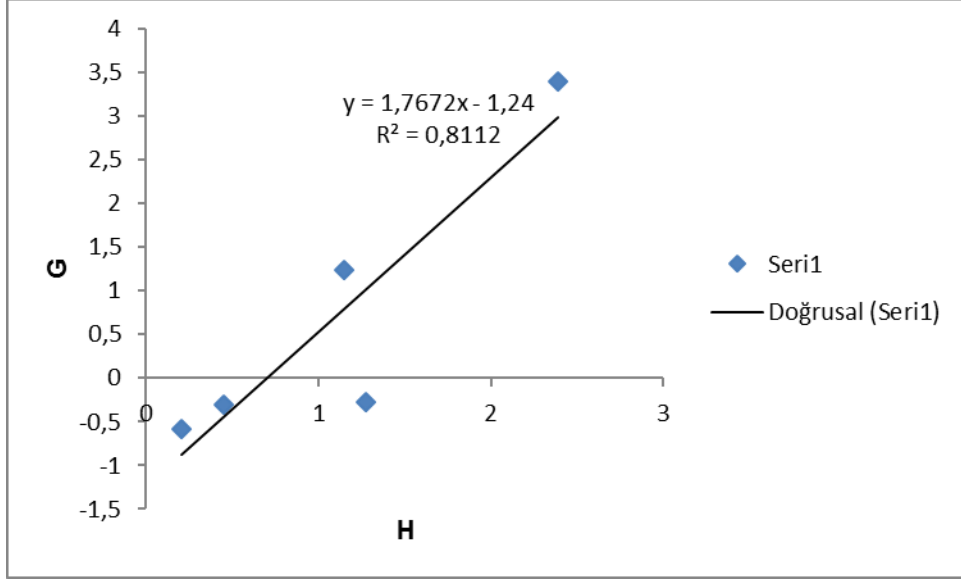
Tablo 2. Poli(NBBM-ko-MMA) Sisteminin Kelen-Tüdös ve Finemann-Ross Parametreleri

M_1	M_2	m_1	m_2	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G= F(f-1)/f$	$H= F^2/f$	$\eta = \frac{G}{(\alpha+H)}$	$\xi = \frac{H}{(\alpha+H)}$
20	80	23	77	0.25	0.298	-0.586	0.209	-0.640	0.228
35	65	39	61	0.54	0.639	-0.303	0.453	-0.261	0.390
50	50	44	56	1.00	0.785	-0.272	1.272	-0.137	0.642
65	35	75	25	1.86	3.000	1.238	1.149	0.666	0.619
80	20	87	13	4.00	6.692	3.402	2.390	1.098	0.771

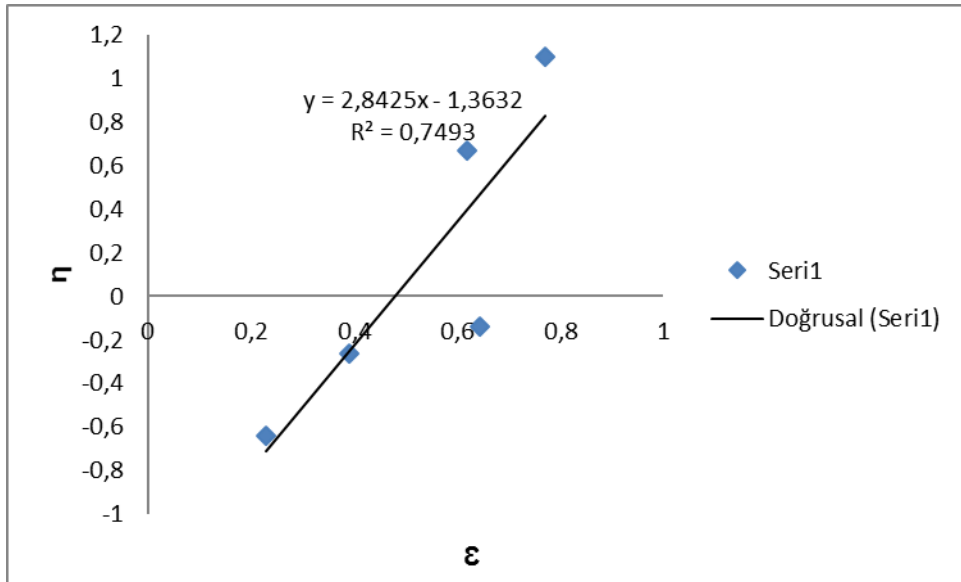
$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 0.707$$

Finemann – Ross yöntemiyle monomer reaktivlik oranını tayin etmek için F-R parametrelerinden G'ye karşı H grafiğe alındı ve grafik Şekil 11'de gösterildi. Bu doğrunun eğiminden r_1 ve kaymasından r_2 hesaplandı. Kelen-Tüdös parametrelerinden

ise η' ye karşı ξ grafiğe geçirildi (Şekil 12). Bu grafikten $\eta = (r_1 + r_2 / \alpha)$, $\xi = -r_2 / \alpha$ ilişkisine göre, doğrunun eğiminden r_1 ve kaymasından r_2 hesaplandı. Her iki yöntemden hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri Tablo 3'de verildi.



Şekil 11. Poli(NBBM-ko-MMA) İçin Finemann-Ross Grafiği



Şekil 12. Poli(NBBM-ko-MMA) İçin Kelen-Tüdös Grafiği

Tablo 3. Poli(NBBM-ko-MMA) İçin Reaktivite Oranları

Sistem	Metot	r ₁	r ₂
Poli(NBBM-ko-MMA)	Kelen-Tüdös	1.47	0.96
	Finemann-Ross	1.76	1.24

r₁ = NBBM'nin, r₂ =MMA'ın monomer reaktivite oranlarıdır

Hesaplanan r₁ ve r₂ değerlerine göre NBBM'ye ait r₁ değerinin daha yüksek olması; N-(2-asetilbenzofuran-3-il)metakrilamit (NBBM) monomerinin, MMA'dan daha yüksek bir reaktiviteye sahip olduğunu gösterir (Tablo 3). NBBM monomeri, MMA monomerinden çok kendi monomerini katmaktadır. r₁'in yüksek olması NBBM monomerinin daha reaktif olduğunu göstermektedir. Sonuçta kopolimerizasyonda polimer NBBM bakımından zengindir.

Polimerlerin Ortalama Molekül Ağırlıklarının Tayini

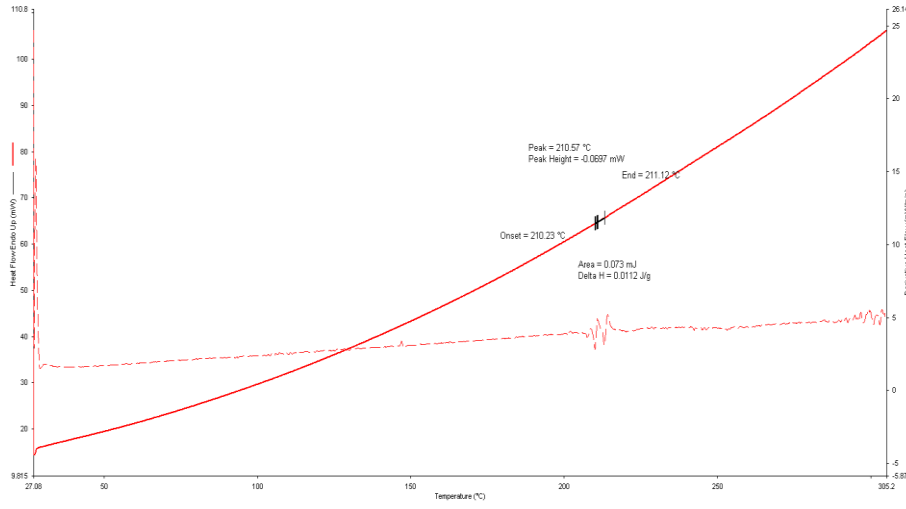
NBBM Homopolimerinin ve poli(NBBM-ko-MMA) sisteminin ortalama molekül ağırlıkları Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) ile belirlendi. Ortalama molekül ağırlığı değerleri, Universal Kalibrasyon yöntemiyle, standart olarak poli(MMA) kullanılarak, THF çözücüsü içerisinde alınmış olup değerler Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Poli(NBBM-ko-MMA) Kopolimerlerinin Molekül Ağırlıklarının Değerlendirilmesi

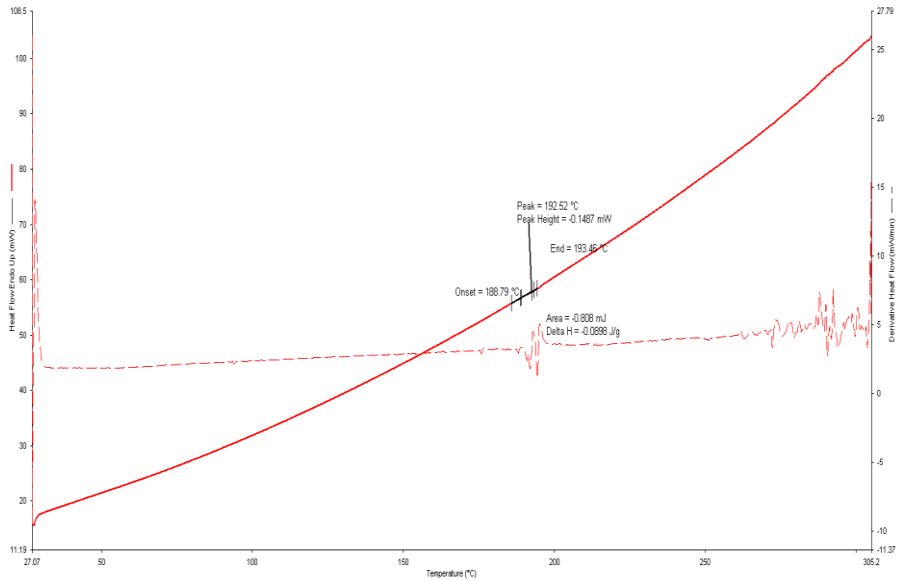
Polimer (NBBM/MMA)	M _n	M _w	HI
23 / 77	14 474	21 661	1.49
39 / 61	13 835	22 778	1.64
44 / 56	12 694	19 836	1.56
75 / 25	8 843	14 110	1.59
87 / 13	6 525	10 370	1.58
Poli(NBBM)	10 690	15 748	1.47

Polimerlerin Termal Özellikleri

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), DSC (Differential Scanning Calorimetry) ile belirlendi. DSC eğrileri azot atmosferinde 20°C/dakika ısıtma hızıyla 300°C'ye kadar ısıtılarak kaydedildi. Şekil 13'de verilen poli(NBBM) homopolimerinin camsı geçiş sıcaklığı 211°C iken poli(MMA)'nın camsı geçiş sıcaklığı 105°C olarak tayin edilmiştir. Şekil 14'de verilen poli(NBBM-*ko*-MMA) (%75-%25) kopolimer sisteminde camsı geçiş sıcaklığı değeri 192,5°C bulunurken diğer kopolimer sistemlerinde de camsı geçiş sıcaklıkları homopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları arasında bulunmuştur. Polimerler için Tablo 5'de verilen camsı geçiş sıcaklığı değerlerine göre kopolimer içerisinde NBBM birimleri arttıkça T_g değerleri artmıştır.



Şekil 13. NBBM Homopolimerinin DSC Eğrisi

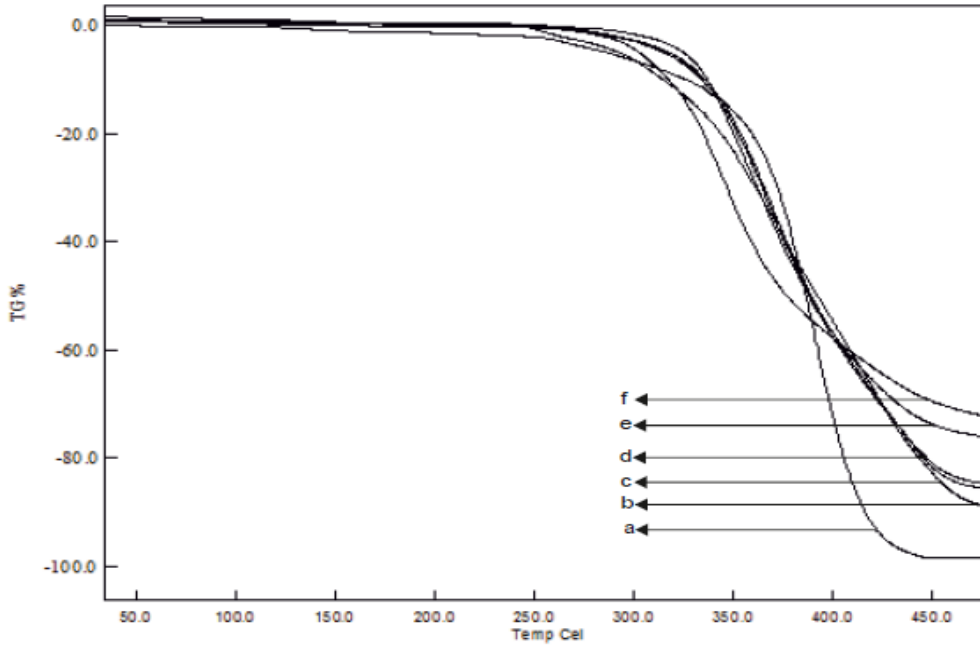


Şekil 14. Poli(NBBM-*ko*-MMA) 75-25 Sistemi İçin DSC Eğrisi

Tablo 5. Poli(NBBM-ko-MMA) Kopolimer Sistemi İçin DSC Değerleri

Polimerler (NBBM/MMA)	T_g (°C)
P(MMA)	105
23 / 77	163
39 / 61	178
44 / 56	181
75 / 25	192
87 / 13	194
Poli(NBBM)	211

Polimerlerin sıcaklıkla bozunmaları TGA (Thermal Gravimetry Analyses) ile azot atmosferinde 10°C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500°C'ye kadar alınan TGA eğrileriyle belirlendi. Şekil 15'de poli(NBBM) ve poli(NBBM-ko-MMA) sistemi için verilen TGA eğrilerine ait farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları Tablo 6'da gösterilmiştir.



Şekil 15. Poli(NBBM-ko-MMA) Sistemi İçin TGA Eğrileri [a: P(MMA)b: 0.23 c: 0.39 d: 0.44 e: 0.75 f: P(NBBM)]

Tablo 6. Poli(NBBM-ko-MMA) TGA Verileri

Farklı Sıcaklıklarda Kütle Kayıpları (%)							
Polimerler	m ₁	T _{Max} (°C)	%10	%30	%50	%70	%90
Poli(NBBM)	1.00	347	318	347	377	453	-
Poli(NBBM-ko-MMA)	0.23	373	314	362	392	425	-
	0.39	371	336	366	390	425	-
	0.44	368	333	365	389	425	-
	0.75	360	335	362.4	395	-	-
	0.87	359	337	363	388	432	-
Poli(MMA)	1.00	354	413	396	384	370	330

Teşekkür

Bu çalışmanın yürütülmesinde HÜBAK-13098 nolu proje ile mali destek sağlayan Harran Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimi (HÜBAK)'ne teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Ryu, K. C., Song, L. A., Lee, Y. J., Hong, A. J., Yoon, H. J., Kim, A., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, **20**, 6777-6780, 2010.
- [2] Metwally, M., Abdel-Wahab, F. B., El-Hiti, A. G., *Current Organic Chemistry*, **14**, 48-64, 2010.
- [3] Kamal, M., Shakya, K. A., Jawaid, T., *International Journal of Medical and Pharmaceutical Sciences*, **1(3)**, 1-15, 2011.
- [4] Cui, M., Ono, M., Kimura, H., Liu, B., Saji, H., *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, **19**, 4148-4153, 2011.
- [5] Kumar, D. B., Prakash, G. K., Kumaraswamy, M. N., Nandeshwarappa, B. P., Sherigara, B. S., Mahadevan, K. M., *Indian Journal of Chemistry*, **45**, 1699-1703, 2006.
- [6] Wang, Y., Ye, F., Jeong, E. K., Sun, Y., Parker, D. P., Lu, Z. R., *Pharmaceutical Research*, **24**, 1208-1216, 2007.

- [7] Kim, S. R., Yuk, S. H., Jhon, M. S., *European Polymer Journal*, **33**, 1009-1014, 1997.
- [8] Avoce, D., Liu, H. Y., Zhu, X. X., *Polymer*, **44**, 1081-1087, 2003.
- [9] Ichimura, K., Nishio, Y., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **25**, 1579–1590, 1987.
- [10] Vijayanand, P. S., Arun Prasath, R., Balaji, R., Nanjundan, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2261–2270, 2002.
- [11] Vijayaraghavan, P. G., Reddy, B. S. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 936–943, 1996.
- [12] Jone Selvamalar, C. S., Vijayanand, P. S., Penlidis, A., Nanjundan, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3602–3604, 2004.
- [13] Balaji, R., Grande, D., Nanjundan, S., *Polymer*, **45**, 1089–1099, 2004.
- [14] Pandey, S. C., Rather, N., Singh, A., *J. Polym. Mater.*, **16**, 253–258, 1999.
- [15] Arun, A., Reddy, B. S. R., *Biomaterials.*, **26**, 1185–1193, 2005.
- [16] Johnck, M., Muller, L., Neyer, A., Hofstraat, J. W., *Eur. Polym. J.*, **36**, 1251–1264, 2000.