

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 031203 (517-527)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 031203 (517-527)

DOI: 10.35414/akufemubid.1114247

Araştırma Makalesi / Research Article

Pirazol Temelli Yeni Bir Kopolimerin [poli(1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat-ko-stiren)] Termal Bozunma Kinetiği

Adnan KURT^{1*}, Murat KOCA²¹Adıyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adıyaman.²Adıyaman Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Kimya Bölümü, Adıyaman.

*Sorumlu yazar e-posta: akurt@adiyaman.edu.tr ORCID ID: 0000-0001-8516-6525

e-posta: mkoca@adiyaman.edu.tr ORCID ID: 0000-0001-9377-2461

Geliş Tarihi: 09.05.2022

Kabul Tarihi: 21.06.2022

Öz

Anahtar kelimeler

Pirazol; Stiren;
Kopolimer; Termal
bozunma kinetiği;
Aktivasyon enerjisi;
Reaksiyon
mekanizması

Mevcut çalışmada, pirazol süstitüe gruplu 1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat (DPMA) ve stiren (St) birimlerini içeren yeni bir kopolimer [poli(DPMA-ko-St)] sentezlenmiş ve kopolimer sisteminin termal bozunma kinetiği termogravimetrik analiz (TGA) tekniği ile detaylıca araştırılmıştır. Isıtma hızındaki değişime bağlı olarak (5 °C/dak – 20 °C/dak) kopolimerin termal stabilitesinde 252,02 °C'den 274,89 °C'ye bir artış gözlemlenmiştir. Kopolimerin termal bozunma aktivasyon enerjileri, %9 - %21 dönüşüm aralığında, Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemleri ile sırasıyla 149,37 kJ/mol ve 140,99 kJ/mol olarak sonuçlanmıştır. Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan ve Van Krevelen gibi farklı kinetik metotlar ışığında kopolimerin termal bozunma mekanizması incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar kopolimerin termal bozunma mekanizmasının özellikle Coats-Redfern metoduna göre 20 °C/dak optimum ısıtma hızında tek boyutlu difüzyon tipi bir yavaşlama mekanizması yani D₁ mekanizması üzerinden ilerlediğini göstermiştir.

Thermal Degradation Kinetics of a Novel Pyrazole Based Copolymer [poly(1,3-diphenyl-1H-pyrazol-5-yl methacrylate-co-styrene)]

Abstract

Keywords

Pyrazole; Styrene;
Copolymer; Thermal
decomposition
kinetics; Activation
energy; Reaction
mechanism

In the present study, a new copolymer containing pyrazole substituted 1,3-diphenyl-1H-pyrazol-5-yl methacrylate (DPMA) and styrene (St) units, [poly(DPMA-co-St)], was synthesized. Thermal degradation kinetics of the copolymer system was investigated in detail with the thermogravimetric analysis (TGA) technique. An increase in the thermal stability of the copolymer from 252.02 °C to 274.89 °C was observed depending on the change in heating rate (5 °C/min – 20 °C/min). The thermal degradation activation energies of the copolymer were 149.37 kJ/mol and 140.99 kJ/mol, respectively, with the Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa methods in the conversion range of 9% - 21%. The thermal degradation mechanism of the copolymer was investigated in the light of different kinetic methods such as Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van-Krevelen and Horowitz-Metzger. The results showed that the thermal decomposition mechanism of the copolymer proceeds through a one-dimensional diffusion-type deceleration mechanism, namely the D₁ mechanism, at the optimum heating rate of 20 °C/min, especially according to the Coats-Redfern method.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Heteroaromatik moleküller sınıfının önemli bir üyesi olan pirazoller, beşli halka sistemlerinde iki adet azot atomu barındırmaktadır. Bu beş üyeli laktam halkası, yapısında bir ketonik grup ve iki azot atomu içerdiğinde yapı pirazon olarak tanımlanırken; pirazon halkasındaki tautomerleşme sonucunda

ise yapı pirazolol şeklinde adlandırılmaktadır (Marzouk *et al.* 2014, Kumar *et al.* 2012). Pirazol ya da pirazon bileşiklerinde yapılan çalışmalar özellikle bu bileşiklerin geniş farmakolojik özellikleri nedeniyle son zamanlarda önem kazanmıştır (Karrouchi *et al.* 2018). Pirazol türevleri üzerinde yapılan araştırmaların çoğunluğu bu bileşiklerin

küçük moleküller halinde sentezini ve uygulanmasını içermektedir. Ancak pirazol kimyası polimerler için de oldukça önem arz etmektedir. Makromoleküler yapılı pirazol türevli polimerlerin davranış ve özellikleri bu küçük moleküllerden farklılık gösterir. Zira, pirazoller beşli halka yapılarında iki adet azot atomunun yanı sıra iki adet π bağı da barındırmaktadır. Bu durum pirazol türevli polimerlerin iyi tanımlanmış fonksiyonel polimerler sınıfında yer edinmesine olanak sağlamaktadır. Polimer ana zincirinde böyle bir hetero halkanın varlığı ve ayrıca π -bağlarının kısmi delokalizasyonu, polimer zincirleri arasında yan grup etkileşimlerine neden olabilmektedir. Bu durumda polimer zincirlerinin hareketi önemli ölçüde kısıtlanabilmekte ve dolayısıyla polimerlerin termal bozunması gecikebilmektedir. Bu tür yapısal davranışlar termal olarak kararlı pirazol polimerlerin hazırlanmasına izin vermektedir (Moore and Methta 1995).

Kopolimerizasyon yöntemi neredeyse sınırsız sayıda polimerin sentezine izin verebilmekte ve bu nedenle, polimerik malzemelerin farklı uygulama alanlarının elde edilmesi amacıyla daha iyi bir özellik dengesinin kurulmasında sıklıkla kullanılmaktadır (Scott and Penlidis 2017). Kopolimerizasyon terimi, iki veya daha fazla monomer türünün aynı anda polimerizasyonunu içerir; bununla birlikte, terpolimerizasyon ve multi bileşenli polimerizasyon terimleri genellikle sırasıyla üç tip monomerin ve üç veya daha fazla monomer tipinin polimerizasyonunu belirtmek için kullanılır (Hamielec *et al.* 1989). Zincir büyüme kopolimerizasyonları, serbest radikalik, iyonik, Ziegler-Natta ve kontrollü polimerizasyon teknikleri dahil olmak üzere çeşitli aktif merkezler kullanılarak yapılabilir (Hamielec *et al.* 1989, Kurt 2009a, Kurt 2009b, Matyjaszewski and Xia 2001). Dört temel kopolimer yapısı mevcuttur: rastgele, ardışık, blok ve aşırı kopolimer. Monomer birimlerinin zincir üzerindeki dizilişleri bu kopolimer türlerinin oluşumunu sağlar ve uygulanan polimerizasyon yöntemi ve mekanizması belirleyicidir. Kopolimerizasyonda yer alan bir monomerin reaktivitesi homopolimerizasyonundaki davranışından farklıdır. Bunu belirlemek amacıyla kopolimerizasyon kinetiği çalışılmakta ve böylelikle, kopolimer zincirlerinin ayrıntılı mikro yapısı ve

monomerlerin reaktivite oranları kabul edilebilir bir doğrulukla tahmin edilebilmektedir (Hamielec *et al.* 1989, Saçak 2012).

Stiren temelli vinil, akrilat, metakrilat, akrilamit, heterosiklik vb. farklı fonksiyonlular ve morfolojiliye sahip çok sayıda kopolimer literatürde rapor edilmiştir. İlave olarak pirazol türevli polimerler de yukarıda özetlendiği gibi farklı araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Özellikle pirazol türevli monomer ve stiren kopolimerlerinin sentezlendiği ve muhtelif özelliklerinin araştırıldığı çalışmalara literatür bilgimiz dahilinde ulaşamadık. Ancak pirazol yan grup içeren stirenik homopolimerlerinin rapor edildiği bazı çalışmalar görülebilmektedir. Örneğin, Ameduri vd. (1994) ve arkadaşları pirazol ve bpirazol pendant gruplarını içeren stirenik monomerlerin sentez ve karakterizasyonlarını rapor etmişlerdir. Bu monomerlerin homo ve farklı monomerlerle olan bir seri kopolimerlerini hazırlamış, monomer reaktivite oranlarını belirlemiş ve termal özelliklerini araştırmışlardır. Mukundam vd. (2015) tarafından rapor edilen bir çalışmada stiril sübstitüe pirazol monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile tetraaril pirazol polimerlerini elde etmek için yeni bir yaklaşım bildirmişlerdir. Elde ettikleri tetraaril pirazol polimerlerinin 300 °C'ye kadar sıcaklıklarda stabil olduklarını, kullandıkları organik çözücülerde tamamen çözündüğünü ve ayrıca bu polimerlerin fotofiziksel özelliklerini rapor etmişlerdir. Bunun yanı sıra, özellikle RAFT polimerizasyonunda ajan olarak pirazol türevlerinin kullanıldığı ve çok sayıda farklı ticari polimerin sentezlendiği çalışmalar da mevcuttur. Örnek olarak Gardiner vd. (2016) rapor ettikleri bir çalışmada pirazol türevli 3,5-dimetil-1H-pirazol-1-karbotioatların yaygın uygulanabilirliği olan son derece çok yönlü ditiyokarbamat RAFT ajanları olduğunu göstermiş ve stiren gibi monomerlerin polimerizasyonunda iyi kontrol sağlanarak çok düşük polidispersiteli ($HI < 1.1$) polimerler elde etmişlerdir.

Birçok uygulama için, termal kararlılıklarına bağlı olarak polimerlerin termal davranışlarının araştırılması gereklidir. Bu amaçla termogravimetrik analiz (TGA), basitliği, doğruluğu ve basit bir termogramdan elde edilen bilgiler açısından yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Kurt 2009b,

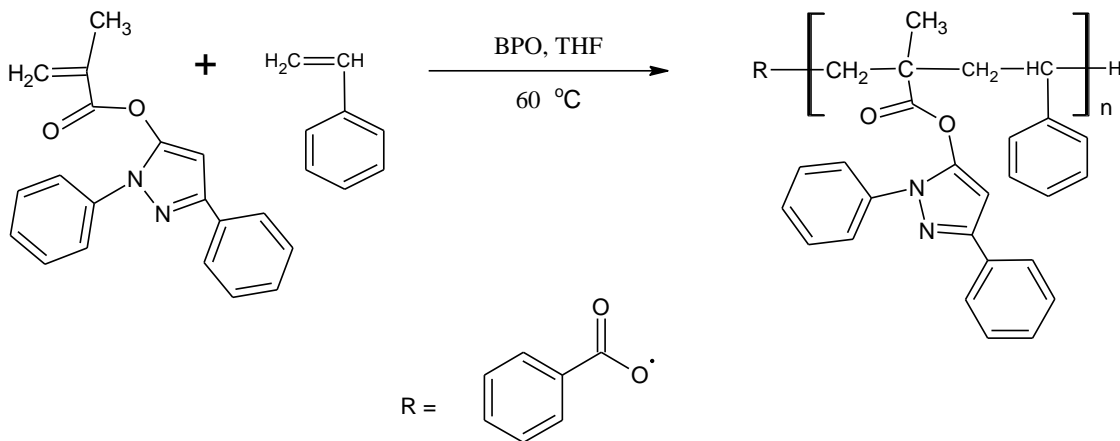
Turmanova *et al.* 2008). TGA analizinde kontrollü bir ısıtma programı uygulanarak polimerik malzemelerin sıcaklığa ve zamana bağlı ağırlık değişim miktarı, termal veya oksidatif stabiliteleri, polimer bileşim özellikleri (dolgu-katkı maddeleri, çözücü, polimer karışımı) vb. hakkında bilgi edinmek amacıyla sıklıkla başvurulmaktadır (Ng *et al.* 2018). Ayrıca, TGA yöntemi, polimerlerin termal bozunma aktivasyon enerjilerini belirlemek için de kullanılır. Termal bozunma sonuçları, örneğin yığın veya toz formda olmasına, taşıyıcı gaz, akış hızı gibi farklı parametrelere bağlı olarak değişim gösterir ve bu parametreler TGA analizini doğrudan etkiler. Literatürde mevcut farklı kinetik analiz metotları kullanılarak kinetik çalışmalar yapılabilmektedir (Kurt 2009b, Turmanova *et al.* 2008).

Yukarıda da açıklandığı gibi pirazol türevli metakrilat monomerlerinin stiren gibi ticari öneme sahip bir monomerle mevcut kopolimerinin sentezine ve bu kopolimer sisteminin termal bozunma kinetiğinin araştırılmasına yönelik herhangi bir çalışma literatür araştırmamız dahilinde görülmektedir. Literatürdeki bu eksikliğin giderilmesine katkı sunulması amacıyla mevcut çalışmada, ilk olarak 1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat monomerinin stiren ile serbest radikalik kopolimerizasyonu hedeflenmiştir. Sentezlenen poli(DPMA-ko-St) kopolimerin spektral karakterizasyonu başarılı ve nihayetinde termogravimetrik analiz metoduyla kopolimer sisteminin termal karakteristiği

belirlenmiştir. Literatürde mevcut Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan, Van-Krevelen ve Horowitz-Metzger gibi farklı kinetik metotlar ışığında kopolimerin termal bozunma kinetiği detaylıca araştırılmış; termal bozunma aktivasyon enerjisi ve termal bozunma mekanizması gibi kinetik parametreler rapor edilmiştir.

2. Materyal ve Metot

Etil benzoilasetat, fenilhidrazin, metakrilolil klorür, trietilamin (TEA), Stiren (St), benzoil peroksit (BPO), aseton, asetik asit, kloroform, etil alkol ve tetrahidrofuran (THF) Sigma-Aldrich'ten satın alındı. Benzoil peroksit etanol içinde kristallendirildi. 1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat (DPMA) monomerinin sentez ve karakterizasyonu önceki çalışmamızda rapor edilmiştir (Kurt and Koca 2022). DPMA monomerinin stiren ile olan kopolimeri serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak ilk defa sentezlendi. Bu amaçla: DPMA (0.3500 g), St (0.1198 g), BPO (0.0047 g, toplam monomer miktarının ağırlıkça %1'i oranında) ve THF (1.41 mL) sırasıyla bir polimerizasyon tüpüne ilave edildi ve 10 dakika boyunca argon gazından geçirildi. Daha sonra polimerizasyon tüpü kauçuk bir kapak ile kapatıldı ve önceden 60 °C'ye ısıtılmış bir yağ banyosuna daldırıldı. 24 saatlik polimerizasyon süresinden sonra, kopolimer (Şema 1) etil alkol içinde çöktürüldü, süzüldü ve vakumlu etüvde kurutuldu.



Şema 1. Poli(1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat-ko-stiren) [poli(DPMA-ko-St)] kopolimerinin sentezi

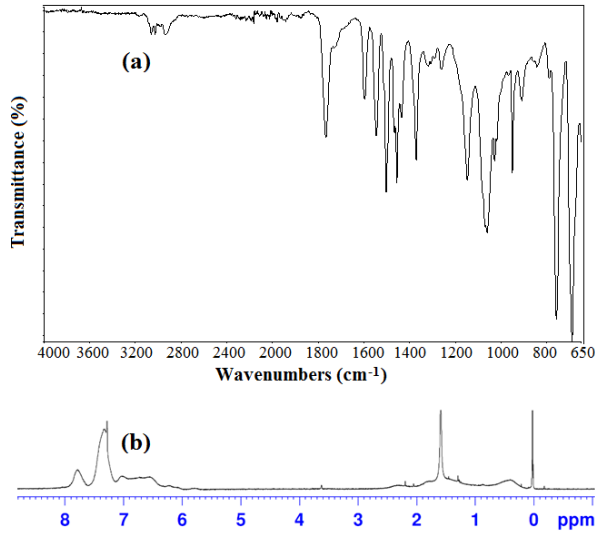
Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılarak polimerin infrared karakterizasyonu gerçekleştirildi. Nükleer manyetik rezonans (¹H-NMR) karakterizasyonu için Bruker 300 Mhz

Ultrashield TM instrument model NMR cihazı kullanıldı. NMR spektrumu oda sıcaklığında, döteryumlu kloroform (CDCl₃) çözücü ve trimetilsilan (TMS) standart varlığında kaydedildi.

Öte yandan, kopolimerin termogravimetrik analizinde SEIKO SII TG/DTA 7300 Simultane TG/DTA sistemi kullanıldı. Bu amaçla, belirli miktarlarda polimer örnekleri 5 °C/dak, 10 °C/dak, 15 °C/dak ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında azot gazı atmosferinde oda sıcaklığından 500 °C'ye kontrollü bir ısıtma programı uygulanarak TGA analizleri yapıldı.

3. Bulgular

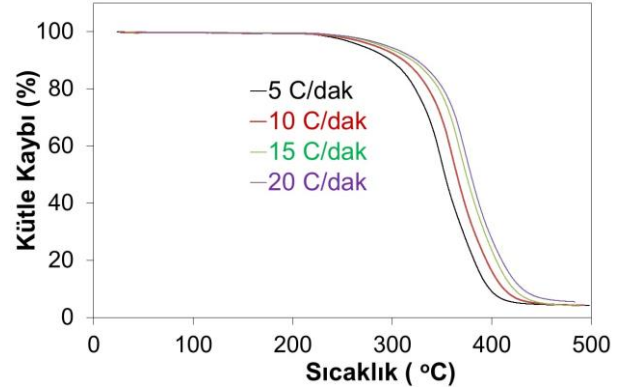
Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin FTIR spektrumunda (Şekil 1a) en karakteristik soğurum bantları 3172-3002 cm^{-1} ve 2986-2802 cm^{-1} frekans aralıklarında sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1765 cm^{-1} bandı metakrilat ester karbonili gerilme titreşimine, 1596 cm^{-1} bandı aromatik C=C gerilme titreşimine, 1062 cm^{-1} bandı –COC- gerilme titreşimine atfedilmiştir. Bu soğurumlara ek olarak, özellikle, stiren (St) birimlerindeki fenil halkası için karakteristik olan overton bandlarının (1942 cm^{-1} , 1869 cm^{-1} , 1802 cm^{-1} , 1720 cm^{-1}) görünür olması kopolimer bileşiminde St ve DPMA birimlerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 1. Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin FTIR (a) ve ¹H-NMR (b) spektrumları

Kopolimerin ¹H-NMR spektrumu Şekil 1b'de gösterilmiştir. Bu spektrumda, 7.78 – 6.93 ppm kimyasal kayma bölgesinde gözlemlenen çoklu sinyal grubu DPMA ve St birimlerindeki aromatik =CH- protonlarına, 6.76 ppm yayvan piki pirazol halkasındaki protona atfedilmiştir. Öte yandan kopolimer ana zincirinde yer alan ve DPMA ve St

birimlerindeki metil, metilen ve metin protonları 2.19 – 0.6 ppm kimyasal kayma bölgesinde sinyal vermiştir. ¹H-NMR spektrumundaki integrasyon verileri kullanılarak kopolimerin monomer bileşimi belirlenmiştir. Buna göre kopolimerde DPMA birimlerinin oranı yaklaşık %46, St birimlerinin oranı ise %54 olarak bulunmuştur.



Şekil 2. Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin farklı ısıtma hızlarındaki TGA eğrileri

Pirazol türevli yeni bir kopolimer sisteminin [poli(DPMA-ko-St)] termal bozunma kinetiği termogravimetrik analiz (TGA) metodu kullanılarak araştırıldı. Bu amaçla kopolimere dinamik azot gazı atmosferinde farklı ısıtma hızlarında kontrollü bir ısıtma programı uygulandı. Elde edilen TGA eğrileri Şekil 2'de gösterilmiştir. Bu ısıtma şartlarındaki TGA termogramlarından kopolimerin termal bozunmasının genel olarak iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Birinci bozunma bölgesinin 263 °C – 380 °C sıcaklık aralığında yaklaşık %68'lik kütle kaybının görüldüğü bozunma; ikinci olarak %96 kütle kaybına karşılık gelen ve 380 °C – 445 °C sıcaklık aralığındaki bozunmadır (10 °C/dak referans alınmıştır). Bu bozunma aralığı, literatürde pirazol türevli polimerler için kaydedilen değerlerle uyumludur. Örneğin, daha önce yayınladığımız bir çalışmamızda pirazol türevli bir polimer olan poly(1,3-diphenyl-1H-pirazol-5-yl methacrylate) homopolimerinin termal bozunmasının yaklaşık 215 °C – 445 °C sıcaklık aralığında üç aşamalı bir bozunma prosesi takip ettiğini bildirmiştik (Kurt ve Koca 2022). Wang ve Cheng (2017), click polimerizasyon yöntemiyle sentezledikleri 3,5-disübstitüe polipirazollerin %10 kütle kaybının gerçekleştiği bozunma sıcaklıklarının ~290 °C dolaylarında olduğunu rapor etmiştir. Çizelge 1,

poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin farklı ısıtma hızlarında kaydedilen başlangıç ve final bozunma sıcaklıkları, %50 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklıkları, 300 °C, 350 °C ve 400 °C sıcaklıklarındaki kütle kayıpları, 500 °C'deki kalıntı miktarı gibi farklı TGA verilerini göstermektedir. 5 °C/dak, 10 °C/dak, 15 °C/dak ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında kopolimerin başlangıç bozunma sıcaklıkları (%3 kütle kaybı referans alınmıştır) sırasıyla 252.02 °C, 263.21 °C, 271.27 °C ve 274.89 °C olarak kaydedilmiştir. Görüldüğü gibi ısıtma hızındaki artışa bağlı olarak eğrilerin pik sıcaklıkları pozitif yönde bir değişim göstermiştir. Bu değişiklik birçok polimer için

gözlemlenmiş ve buna benzer sonuçlar literatürde bildirilmiştir (Kurt ve Koca 2016, Kurt 2017, Meng *et al.* 2007, Kurt vd. 2018). Örneğin, Kurt vd. (2018) izokumarin türevli bir polimerin bozunma sıcaklıklarının pozitif yönde değiştiğini ve ısıtma hızı 5 °C/dak'dan 20 °C/dak'ya yükseltildiğinde termal bozunmanın 256,6 °C'den 286,1 °C'ye arttığını bildirmiştir. Meng *et al.* (2007), 2,6-benzobisoksazol birimleri içeren bir poliimid polimerin termal bozunma kinetiğini araştırmış ve ısıtma hızlarının artmasıyla birlikte başlangıç bozunma sıcaklıklarının arttığını bildirmişlerdir.

Çizelge 1. Kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları

Isıtma Hızı(°C)	T _{başlangıç} (°C)	T _{bitiş} (°C)	T _{%50} (°C)	300 °C'de %Kütle Kaybı	350 °C'de %Kütle Kaybı	400 °C'de %Kütle Kaybı	% Artık (500°C)
5	252,02	433,07	352,64	10,49	46,29	90,93	4,10
10	263,21	444,03	364,78	7,64	30,74	83,88	4,18
15	271,27	454,44	374,22	6,44	22,16	76,62	3,98
20	274,89	462,23	378,76	5,68	19,51	72,72	5,47

Polimerik malzemelerin termal bozunması için tipik bir kinetik proses aşağıdaki denklemle verilebilir (Nunez *et al.* 2000):

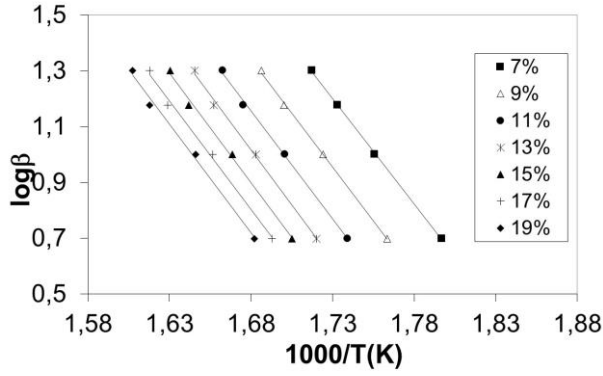
$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

burada f(α) kinetik modelin diferansiyel fonksiyonu, A: üstel faktör, E: aktivasyon enerjisi, R: ideal gaz sabiti (8.314 J/molK), T: mutlak sıcaklık α: dönüşüm oranı ve t: zamandır. Bir kinetik modelin integral fonksiyonu g(α) ise şu şekilde ifade edilebilir:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (2)$$

burada β: ısıtma hızı, T_p: pik sıcaklığıdır (K). Polimerlerin ısıl bozunması çoğunlukla ya sigmoidal tip mekanizma veya yavaşlama tipi bir mekanizma ile gerçekleşir (Nunez *et al.* 2000). Her bir g(α) integral fonksiyonuna karşılık gelen ve bu sigmoidal/yavaşlama mekanizmaların farklı versiyonları için uygun mekanizmalar ayrı ayrı

denklemler şeklinde literatürde önerilmiştir (Kurt vd. 2018, Nunez *et al.* 2000). Bu g(α) fonksiyonları, termogravimetrik yöntemi ile polimerin ısıl bozunma mekanizmasının belirlenmesine olanak sağlar. İlave olarak derivatif termogravimetri (DTG) yöntemi ile de polimerlerin termal bozunma mekanizmaları ve bozunma sırasındaki fiziksel veya kimyasal etkileşim tiplerinin belirlenmesine katkı sunmaktadır. Bu nedenle, termal bozunma kinetik parametreleri TG/DTG verilerine dayalı olarak kolaylıkla belirlenebilir. Eşitlik (2)'nin farklı çözümlerinden dolayı incelenecek kinetik parametreler büyük ölçüde hesaplama yöntemlerine bağlılık gösterir. Farklı ısıtma hızlarında kaydedilen TGA eğrilerinden elde edilen verilere dayanarak termal bozunma aktivasyon enerjilerinin belirlendiği birçok yöntem literatürde mevcuttur. Mevcut çalışmada, poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin termal bozunma kinetik parametrelerini ve bozunma mekanizmasını belirlemek için Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger, Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan ve Van Krevelen yöntemleri kullanılmıştır.



Şekil 3. Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin farklı dönüşümlerdeki Flynn Wall Ozawa doğruları

Yukarıda bahsedilen kinetik yöntemlerden Flynn-Wall-Ozawa (Flynn and Wall 1966, Ozawa 1986) ve Kissinger (1957) metotları reaksiyon mekanizmasına ve reaksiyon derecesine bağlı değildir. Bu nedenle polimerin termal bozunma aktivasyon enerjisini hesaplamak için kullanılır (Kurt vd. 2018, Nunez *et al.* 2000). Flynn-Wall-Ozawa denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$\log \beta = \log \left[\frac{AE}{g(\alpha)R} \right] - 2.315 - \frac{0.457 E}{RT} \quad (3)$$

Bu denkleme göre aktivasyon enerjisini hesaplamak amacıyla $\log \beta$ değerlerine karşılık $(1000/T)$ değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğiminden E değeri hesaplanır. Bunun için farklı ısıtma hızlarında %7, %9, %11, %13, %15, %17 ve %19 dönüşümlerine karşılık gelen bozunma sıcaklıkları ölçülmüş ve bu değerler Şekil 3'de gösterildiği gibi her bir dönüşüm için grafiği çizilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi, tüm dönüşümler için elde edilen doğrular neredeyse paraleldir. Ayrıca her doğrunun lineer regresyon değeri de oldukça yüksek düzeydedir (Ortalama $R=0.997$). Bu, hesaplamaların güvenilirliğini arttırıcı bir unsurdur. Her bir dönüşüme karşılık gelen aktivasyon enerjisi değeri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 2'de özetlenmiştir. Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin ortalama termal bozunma aktivasyon enerjisi değeri 140.99 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Buna en yakın aktivasyon enerjisi değerine 140.60 kJ/mol değeri ile %9'luk dönüşüm değerinde ulaşılmıştır.

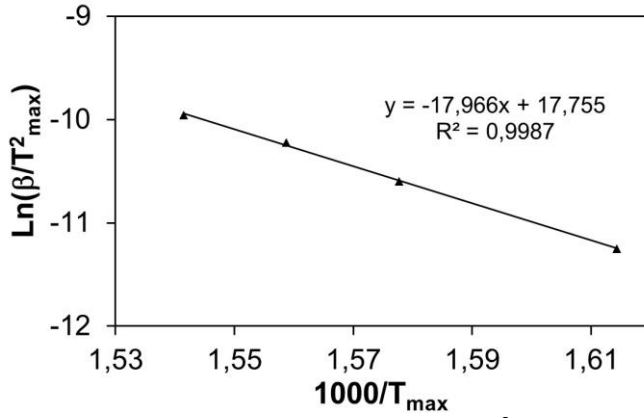
Çizelge 2. Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre farklı dönüşümlerde hesaplanan aktivasyon enerjileri

% Bozunma	E (kJ/mol)	R
7	136,98	0,9995
9	140,04	0,9992
11	140,60	0,9981
13	143,22	0,9969
15	142,84	0,9963
17	141,76	0,9946
19	141,49	0,9942
Ortalama	140,99	

Poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin termal bozunma aktivasyon enerjisi aynı zamanda Kissinger metodu kullanılarak da belirlendi. Bu yöntem, Flynn-Wall-Ozawa yöntemi gibi, reaksiyon mekanizmasına ve derecesine bağlı değildir. Bu yöntem aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{\max}^2} \right) = \left\{ \ln \frac{AR}{E} + \ln \left[n(1 - \alpha_{\max})^{n-1} \right] \right\} - \frac{E}{RT_{\max}} \quad (4)$$

burada n reaksiyon derecesi, T_{\max} maksimum reaksiyon hızındaki sıcaklık, α_{\max} ise T_{\max} 'daki maksimum dönüşüm yüzdesidir. Bu yöntemle göre $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ ve $1000/T_{\max}$ değerlerinin grafiği çizilir (Şekil 4). Elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi belirlenir. Kissinger yöntemine göre aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için gereken T_{\max} değerleri DTG analizi ile 5, 10, 15 ve 20 °C/dak ısıtma hızlarında sırasıyla 346.29, 360.69, 368.38, 375.57 °C olarak ölçülmüştür. Buna göre aktivasyon enerjisi değeri yüksek bir lineer regresyon ($R=0.9987$) değeri ile 149.37 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarına göre hesaplanan enerji değerlerinin birbirine oldukça yakın değerler olduğunu ve aynı zamanda kullanılan yöntemler arasında çok iyi bir uyumun varlığını ve sonuçların güvenilirliğinin yüksek düzeyde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Kissinger metoduna göre çizilen $\ln(\beta/T_{\max}^2) - 1000/T_{\max}$ doğrusu

Polimerin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde literatürde verilen $g(\alpha)$ fonksiyonlarının farklı yaklaşımlarla analiz edildiği and Redfern 1964). Bu yöntemde aşağıdaki denklem kullanılır:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

$\ln[g(\alpha)/T^2]$ 'ye karşı $1000/T$ grafiklerinden, farklı $g(\alpha)$ fonksiyonlarına karşılık gelen aktivasyon enerjisi her bir ısıtma hızı için ayrı ayrı elde edilir.

bazı kinetik yöntemler bulunmaktadır. Bu yöntemlerden biri Coats-Redfern yöntemidir (Coats

Termodegradasyon mekanizmasını belirlemek için başka bir yöntem Tang yöntemidir (Tang *et al.* 2003) ve aşağıdaki formül ile tanımlanır:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^{1.89466100}} \right] = \left[\ln \frac{AE}{\beta R} + 3.63504095 - 1.89466100 \ln E \right] - 1.00145033 \frac{E}{RT} \quad (6)$$

burada $\ln[g(\alpha)/T^{1.89466100}]$ ve $1000/T$ değerlerinin her $g(\alpha)$ fonksiyonu için ayrı grafiği çizilir. Elde edilen doğruların eğiminden aktivasyon enerjisi belirlenir.

Madhusudanan yöntemi (Madhusudanan *et al.* 1993) başka bir yöntemdir ve şu şekilde ifade edilir:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^{1.921503}} \right] = \left[\ln \frac{AE}{\beta R} + 3.772050 - 1.921503 \ln E \right] - 1.000955716 \frac{E}{RT} \quad (7)$$

Her $g(\alpha)$ mekanizması için E değerleri, $\ln[g(\alpha)/T^{1.921503}]$ ve $1000/T$ grafiklerinin eğiminden hesaplanabilir.

Son bir yöntem olarak, Van Krevelen yöntemi (Van Krevelen *et al.* 1951) aşağıdaki denklemle önerilmektedir:

$$\log g(\alpha) = \log B + \left(\frac{E}{RT} + 1 \right) \log T \quad (8)$$

burada T_r referans sıcaklığı olarak tanımlanır ve maksimum reaksiyon hızının sıcaklığı (T_{\max}) kabul edilir. Enerji her $g(\alpha)$ mekanizması için $\log g(\alpha)$ ile $\log T$ grafiğinin eğiminden hesaplanır.

Genel olarak, bir polimerin termal bozunma mekanizmasını belirlemek için farklı $g(\alpha)$ mekanizmaları ve ısıtma hızları için hesaplanan her bir aktivasyon enerjisi değeri Flynn-Wall-Ozawa ve

Kissinger yöntemleri ile karşılaştırılır. Zira, bu iki yöntem reaksiyon mekanizması ve derecesinden bağımsızdır (Kurt ve Koca 2022, Kurt vd. 2018, Nunez *et al.* 2000). Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger yöntemlerine en yakın aktivasyon enerjileri belirlenir. Karşılık gelen $g(\alpha)$ mekanizması, polimerin termal bozunma mekanizması olarak kabul edilir. Isıtma hızı ise optimum ısıtma hızına karşılık gelir. Bu amaçla, yukarıdaki kinetik yöntemler kullanılarak farklı ısıtma hızları için her $g(\alpha)$ fonksiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 3-

6'da verilmiştir. Bu işlem için dönüşüm yüzdeleri %7 ile %19 arasında alınmıştır. Bu Çizelgeler detaylı olarak incelendiğinde polimerin termal bozunmasının tüm yöntemler için ortak bir bozunma mekanizması olan D_n mekanizması üzerinden ilerlediği tespit edilmiştir. Çünkü D_n mekanizmaları (yavaşlama tip boyutsal difüzyonlar) için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger yöntemlerine en yakın olanlardır. Ayrıca D_n mekanizmaları için belirlenen lineer regresyon değerleri yüksek değerlerdedir.

Çizelge 3. Coats-Redfern Metoduna göre farklı ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A ₂	28,94	0,9915	30,64	0,9930	28,65	0,9934	30,27	0,9945
A ₃	16,10	0,9883	17,17	0,9905	15,79	0,9907	16,84	0,9925
A ₄	9,69	0,9825	10,43	0,9861	9,36	0,9859	10,13	0,9889
R ₁	62,64	0,9951	66,02	0,9961	62,41	0,9964	65,52	0,9971
R ₂	65,01	0,9943	68,51	0,9954	64,79	0,9957	68,01	0,9964
R ₃	65,81	0,9941	69,35	0,9951	65,60	0,9955	68,85	0,9962
D ₁	134,84	0,9957	141,81	0,9965	134,75	0,9968	141,05	0,9974
D ₂	137,96	0,9953	145,10	0,9961	137,89	0,9964	144,33	0,9970
D ₃	141,19	0,9948	148,49	0,9957	141,13	0,9960	147,71	0,9966
D ₄	139,04	0,9951	146,23	0,9960	138,97	0,9963	145,45	0,9969
F ₁	67,44	0,9935	71,06	0,9946	67,23	0,9950	70,55	0,9958
F ₂	0,26	0,0148	0,55	0,0588	-0,07	0,0011	0,30	0,0196
F ₃	10,09	0,8407	10,88	0,8551	9,80	0,8441	10,60	0,8588

Çizelge 3, Coats-Redfern yöntemine göre hesaplanan sonuçları göstermektedir. Diğer yöntemler ve D_n mekanizmaları ile karşılaştırıldığında, özellikle D_1 mekanizması için, 20 °C/dak ısıtma hızındaki aktivasyon enerjisi değeri 141.05 kJ/mol olduğu görülmektedir. Bu değer Flynn-Wall-Ozawa ($E = 140.99$ kJ/mol) ve Kissinger ($E = 149.37$ kJ/mol) yöntemlerinden elde edilen değerlere çok yakındır ve sonuçlar oldukça

uyumludur. Coats-Redfern yöntemine göre kopolimerin farklı ısıtma hızlarındaki D_1 mekanizma doğruları Şekil 5'de ayrıca gösterilmiştir. Bu yöntem ile hesaplanan sonuçlara göre poli(DPMA-ko-St) kopolimerinin termal bozunma mekanizmasının çok yüksek ihtimaliyetle D_1 mekanizması yani tek boyutlu difüzyon tipi yavaşlama mekanizması üzerinden ilerlediği söylenebilir.

Çizelge 4. Tang Metoduna göre farklı ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A ₂	29,40	0,9918	31,11	0,9932	29,13	0,9936	30,75	0,9947
A ₃	16,58	0,9889	17,66	0,9910	16,29	0,9913	17,35	0,9929
A ₄	10,17	0,9840	10,93	0,9873	9,87	0,9872	10,64	0,9898
R ₁	63,05	0,9952	66,43	0,9961	62,84	0,9964	65,95	0,9971
R ₂	65,42	0,9944	68,92	0,9954	65,22	0,9958	68,44	0,9965
R ₃	66,22	0,9942	69,77	0,9952	66,02	0,9955	69,28	0,9963
D ₁	135,14	0,9957	142,12	0,9966	135,08	0,9968	141,37	0,9974
D ₂	138,27	0,9953	145,40	0,9961	138,21	0,9964	144,64	0,9971
D ₃	141,49	0,9948	148,79	0,9957	141,44	0,9960	148,02	0,9967
D ₄	139,34	0,9951	146,53	0,9960	139,29	0,9963	145,77	0,9969
F ₁	67,84	0,9936	71,47	0,9947	67,65	0,9950	70,98	0,9958
F ₂	0,77	0,1126	1,06	0,1897	0,45	0,0465	0,82	0,1328
F ₃	10,58	0,8531	11,38	0,8660	10,30	0,8570	11,12	0,8699

Tang yöntemine göre hesaplanan aktivasyon enerjisi ve lineer regresyon değerleri Çizelge'4'te verilmiştir. Bu çizelgeden de görüleceği üzere tüm $g(\alpha)$ mekanizmaları içinde Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger yöntemlerine en yakın sonuç 20 °C/dak ısıtma hızında D₁ mekanizması için E = 141.37 kJ/mol elde edilmiştir. Tang yönteminden elde edilen sonuçlar da Coats-Redfern yöntemini desteklemekte ve sonuçlarının güvenilirliğini artırmaktadır.

Çizelge 5, Madhusudanan yöntemiyle elde edilen sonuçları göstermektedir. Bu çizelgede Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger yöntemleriyle en iyi uyumun 20 °C/dak ısıtma hızında D₁ mekanizması için geçerli olduğu ve buna göre aktivasyon enerjisinin E = 141.31 kJ/mol ve lineer regresyonun R = 0.9974 olduğu görülmektedir.

Çizelge 5. Madhusudanan Metoduna göre farklı ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A ₂	29,28	0,9917	30,99	0,9932	29,01	0,9935	30,64	0,9946
A ₃	16,46	0,9887	17,53	0,9909	16,16	0,9911	17,22	0,9928
A ₄	10,05	0,9836	10,80	0,9870	9,74	0,9869	10,51	0,9896
R ₁	62,95	0,9952	66,34	0,9961	62,74	0,9964	65,85	0,9971
R ₂	65,32	0,9944	68,83	0,9954	65,12	0,9958	68,33	0,9965
R ₃	66,12	0,9941	69,67	0,9952	65,92	0,9955	69,18	0,9963
D ₁	135,08	0,9957	142,06	0,9966	135,01	0,9968	141,31	0,9974
D ₂	138,21	0,9953	145,35	0,9961	138,15	0,9964	144,58	0,9971
D ₃	141,43	0,9948	148,73	0,9957	141,38	0,9960	147,96	0,9967
D ₄	139,28	0,9951	146,47	0,9960	139,22	0,9963	145,71	0,9969
F ₁	67,75	0,9936	71,38	0,9947	67,55	0,9950	70,88	0,9958
F ₂	0,64	0,0810	0,93	0,1526	0,32	0,0238	0,69	0,0970
F ₃	10,46	0,8501	11,25	0,8633	10,18	0,8539	10,99	0,8672

Yukarıdaki kinetik yöntemlerden elde edilen sonuçlara ek olarak en son Van Krevelen yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle belirlenen sonuçlar Çizelge 6'da özetlenmiştir. Diğer yöntemlere benzer sonuçlar bu yöntem için de mevcuttur. Bu yöntemle göre Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger yöntemlerine en yakın aktivasyon enerjisi (E = 150.13 kJ/mol) ve

lineer regresyon (R = 0.9981) değeri D₁ mekanizması için elde edilmiştir. Bu sonuçlar, kullanılan tüm kinetik yöntemler arasında çok iyi bir uyum olduğunu ve bozunma mekanizmasının tek boyutlu difüzyon tipi yavaşlama mekanizması olan D₁ mekanizması üzerinden ilerlediğini göstermektedir.

Çizelge 6. Van Krevelen Metoduna göre farklı ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C/dakika		10 °C/dakika		15 °C/dakika		20 °C/dakika	
	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R	E (kJ/mol)	R
A ₂	36,33	0,9961	38,30	0,9968	36,12	0,9972	38,04	0,9977
A ₃	22,51	0,9961	23,78	0,9968	22,31	0,9972	23,56	0,9977
A ₄	15,59	0,9961	16,52	0,9968	15,40	0,9972	16,32	0,9977
R ₁	72,63	0,9973	76,43	0,9979	72,40	0,9981	76,03	0,9985
R ₂	75,20	0,9967	79,12	0,9974	74,96	0,9977	78,71	0,9981
R ₃	76,06	0,9965	80,03	0,9972	75,83	0,9975	79,62	0,9980
D ₁	150,42	0,9973	158,13	0,9979	150,13	0,9981	157,45	0,9985
D ₂	153,79	0,9969	161,67	0,9975	153,51	0,9978	160,99	0,9982
D ₃	157,28	0,9965	165,33	0,9972	156,99	0,9975	164,64	0,9980
D ₄	154,95	0,9968	162,89	0,9974	154,67	0,9977	162,21	0,9982
F ₁	77,82	0,9961	81,88	0,9968	77,58	0,9972	81,46	0,9977
F ₂	5,46	0,9546	5,88	0,9572	5,28	0,9585	5,74	0,9604
F ₃	16,06	0,9546	17,03	0,9572	15,90	0,9585	16,86	0,9604

4. Tartışma ve Sonuç

Pirazol grubu içeren yeni bir kopolimerin [poli(1,3-difenil-1H-pirazol-5-il metakrilat-ko-stiren)] termal bozunma kinetiği detaylıca araştırıldı. Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları ısıtma hızı 5 °C/dak'dan 20 °C/dak'ya arttığında kopolimerin termal stabilitesinin 252,02 °C'den 274,89 °C'ye bir artış sergilediğini gösterdi. %9 - %21 dönüşüm aralığında kopolimerin termal bozunma aktivasyon enerjileri Kissinger ve Flynn-Wall-Ozawa yöntemlerine göre sırasıyla 149,37 kJ/mol ve 140,99 kJ/mol olarak belirlendi. Coats-Redfern, Tang, Madhusudanan ve Van-Krevelen gibi farklı kinetik metotlar ışığında kopolimerin termal bozunma mekanizması incelendi. Tüm metotlar arasında Coats-Redfern metodunun en ideal metot olduğu görüldü. Elde edilen sonuçlar kopolimerin termal bozunma mekanizmasının tek boyutlu difüzyon tipi bir yavaşlama mekanizması yani D₁ mekanizması üzerinden ilerlediğini gösterdi. Optimum ısıtma hızı 20 °C/dak olarak belirlendi.

5. Kaynaklar

- Ameduri, B., Boutevin, B. and Malek, F., 1994. Synthesis and Characterization of Styrenic Polymers with Pendant Pyrazole Groups. II. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, **32**, 729-740.
- Asif, M., Imran, M. and Husain A., 2021. Approaches for chemical synthesis and diverse pharmacological significance of pyrazolone derivatives: A review. *Journal of the Chilean Chemical Society*, **66** (2), 5149-5163.
- Coats, A.W. and Redfern, J. P. 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature*, **201**, 68-69.
- Flynn, J.H. and Wall, L.A., 1966. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science, Part B*, **4**, 323-328.
- Gardiner, J., Martinez-Botella, I., Tsanaktsidis, J. and Moad, G., 2016. Dithiocarbamate RAFT agents with broad applicability - the 3,5-dimethyl-1H-pyrazole-1-carbodithioates, *Polymer Chemistry*, **7**(2), 481-492.
- Hamielec, A.E., Macgregor, J.F. and Penlidis, A., 1989. Copolymerization, Editor(s): Allen, G. And Bevington, J.C., *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Pergamon, 17-31.
- Karrouchi, K., Radi, S., Ramli, Y., Taoufik, J., Mabkhot, Y.N., Al-aizari, F.A. and Ansar, M., 2018. Synthesis and pharmacological activities of pyrazole derivatives: A Review. *Molecules*, **23** (1), 134.
- Kissinger, H.E. 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702-1706.
- Kurt, A. and Koca, M., 2016. Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of poly(3-acetylcoumarin-7-yl-methacrylate) and its organoclay nanocomposites, *Journal of Engineering Research*, **4** (4), 46-65.
- Kurt, A. and Koca, M., 2022. Synthesis, characterization and thermal degradation kinetics of a new pyrazole derived methacrylate polymer, poly(1,3-diphenyl-1H-pyrazol-5-yl methacrylate), *Acta Chimica Slovenica*, **69**(2), 466-477.
- Kurt, A., 2009a. Dielectric properties of block copolymers of ethyl methacrylate with styrene. *e-Journal of New World Sciences Academy Engineering Sciences*, **4**(2), 203-210.
- Kurt, A., 2009b. Thermal decomposition kinetics of poly(nButMA-b-St) diblock copolymer synthesized by ATRP. *Journal of Applied Polymer Science*, **114**(1), 624-629.
- Kurt, A., 2017. Kumarin yan grup içeren poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinin termal bozunma kinetiği. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **7**(4), 113-121.
- Kurt, A., Avci, H.I. and Koca, M., 2018. Synthesis and characterization of a novel isocoumarin derived polymer and its thermal decomposition kinetics. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **37** (2), 173-184.
- Madhusudanan, P. M., Krishnan, K. and Ninan, K.N., 1993. New equations for kinetic-analysis of nonisothermal reactions. *Thermochimica Acta*, **221**, 13-21.
- Marzouk, M.I., Sayed, G.H., Abd ElHalim, M.S. and Mansour, S.Y., 2014. Synthesis and characterization of novel pyrazolone derivatives. *European Journal of Chemistry*, **5** (1), 24-32.
- Matyjaszewski, K. and Xia, J., 2001. Atom Transfer Radical Polymerization. *Chemical Reviews*, **101** (9), 2921-2990.
- Meng, X.L., Huang, Y.D., Yu, H. and Lv, Z., 2007. Thermal degradation kinetics of polyimide containing 2,6-benzobisoxazole units. *Polymer Degradation and Stability*, **92** (6), 962-967.

- Moore, J.A. and Mehta, P.G., 1995. Synthesis and characterization of novel thermally stable polypyrazoles. *Macromolecules*, **28**, 444-453.
- Mukundam, V., Kumar, A., Dhanunjayarao, K., Ravi, A., Peruncheralathan, S. and Venkatasubbaiah, K., 2015. Tetraaryl pyrazole polymers: versatile synthesis, aggregation induced emission enhancement and detection of explosives. *Polymer Chemistry*, **6**, 7764–7770.
- Ng, H.M., Saidi, N.M., Omar, F.S., Ramesh, K., Ramesh, S. and Bashir, S., 2018. Thermogravimetric analysis of polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1-29.
- Nunez, L., Fraga, F., Nunez, M.R. and Villanueva, M., 2000. Thermogravimetric study of the decomposition process of the system BADGE (n=0)/1,2 DCH. *Polymer*, **41 (12)**, 4635–41.
- Ozawa, T., 1986. Applicability of Friedman plot. *Journal of Thermal Analysis*, **31(3)**, 547-551.
- Saçak, M., 2012. Polimer Kimyası, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 407-435.
- Scott, A.J. and Penlidis, A., 2017. Copolymerization, reference module in chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Elsevier, 1-11.
- Tang, W., Liu, Y., Zhang, H. and Wang, C., 2003. New approximate formula for Arrhenius temperature integral. *Thermochimica Acta*, **408**, 39-43.
- Turmanova, S.C., Genieva, S.D., Dimitrova, A.S. and Vlaev, L.T., 2008. Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropene composites. *eXPRESS Polymer Letters*, **2 (2)**, 133–146.
- Van Krevelen, D.W., Van Herrden, C. and Hutjens, F.J., 1951. Kinetic study by thermogravimetry, *Fuel*, **30**, 253-258.
- Wang, S. and Cheng, B., 2017. One-pot synthesis of polypyrazoles by click reactions. *Scientific Reports*, **7**, 12712.