

## Kumarin Yan Grup İçeren Poli(3-Benzoil Kumarin-7-il-Metakrilat) Homopolimerinin Termal Bozunma Kinetiği

Adnan KURT<sup>1</sup>

**ÖZET:** Yan grup olarak kumarin halkasını barındıran ve yeni bir metakrilat polimeri olan poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) polimerinin termal bozunma kinetiği mevcut çalışmada detaylıca araştırıldı. Bu amaçla, belirli miktardaki polimer örneklerine farklı ısıtma hızlarında kontrollü bir ısıtma programı uygulanarak termogravimetrik analizi (TGA) yapıldı. TGA sonuçları incelendiğinde, ısıtma hızı artışı ile polimerin termal kararlılığının daha yüksek olduğu sonucuna varıldı. Polimerin termal bozunma aktivasyon enerjisi Flynn-Wall-Ozawa metoduna göre 155.01 kJ mol<sup>-1</sup> ve Kissinger metoduna göre ise 165.29 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Polimerin termal bozunma mekanizmasını belirlemek amacıyla Coats-Redfern kinetik metodu kullanıldı. Elde edilen kinetik veriler ışığında polimerin termal bozunma mekanizmasının optimum 10 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma hızında D<sub>1</sub> tek boyutlu difüzyon tipi yavaşlama mekanizması üzerinden ilerlediği belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Aktivasyon enerjisi, kumarin türevli polimer, termal bozunma kinetiği, termal bozunma mekanizması

## Thermal Degradation Kinetics of Poly(3-Benzoyl Coumarin-7-yl-Methacrylate) Homopolymer Containing Coumarin Side Group

**ABSTRACT:** In present study, thermal degradation kinetics of a new methacrylate polymer containing coumarin side group, poly(3-benzoyl coumarin-7-yl-methacrylate), was investigated in detail. For this purpose, thermogravimetric analysis (TGA) was performed by applying a controlled heating program at different heating rates to specific amounts of polymer samples. When the TGA results were examined, it was concluded that the thermal stability of polymer was higher with increasing the heating rate. Decomposition activation energies of polymer were calculated as 155.01 kJ mol<sup>-1</sup> and 165.29 kJ mol<sup>-1</sup> according to Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger methods, respectively. Coats-Redfern method was also used to investigate the thermal decomposition mechanism of polymer. In the light of obtained kinetic data, it was determined that the thermal decomposition mechanism of coumarin derived polymer was followed by D<sub>1</sub> one dimensional diffusion type deceleration mechanism at 10 °C min<sup>-1</sup> optimum heating rate.

**Keywords:** Activation energy, coumarin derived polymer, thermal degradation kinetics, thermal decomposition mechanism

<sup>1</sup> Adnan KURT (0000-0001-6612-5234), Adıyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya, Adıyaman, Türkiye  
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Adnan KURT, adnkurt@gmail.com

## GİRİŞ

Kumarinler, polifenolik bileşik sınıfında yer alan önemli bir bileşik sınıfıdır (Chaudhary and Datta, 2014). Bu bileşikler birçok bitkide doğal olarak bulunur ve bu bitkilerden özütlenerek saflaştırıldığı gibi laboratuvar ortamında farklı fonksiyonel gruplu çok sayıda türevi de sentezlenebilmektedir (Ajani and Nwinyi, 2010). Ayrıca, kimyasal yapılarında hetero grup bulunması nedeniyle farklı alanlarda uygulaması olan bileşikler arasında da yer almaktadır (Nofal et al., 2000; Tasiar et al., 2015). Özellikle, son yıllarda kumarin türevli polimerler başarıyla sentezlenmiş ve bu polimerlerin biyolojik, fotokimyasal ve termal özellik gibi bazı özellikleri incelenmiştir (Tian et al., 2000; Patel et al., 2008; Gindre et al., 2016). Bu kapsamda, kumarin içerikli polimerlerin bazılarının rapor edildiği örnek birkaç çalışma aşağıda kısaca açıklanmıştır.

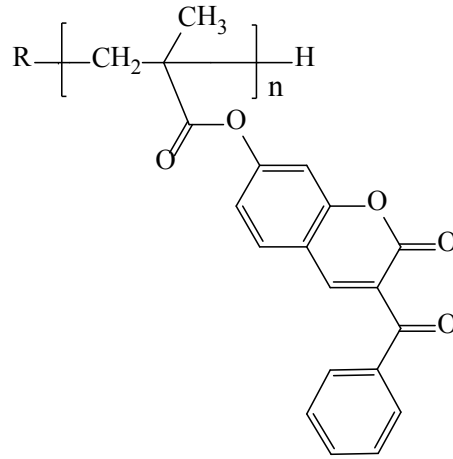
Bu çalışmalardan biri Patel ve arkadaşları tarafından rapor edilmiş ve 4-metil kumarin yan dallı poliakrilat türevlerinin sentezini, karakterizasyonu ve termal özelliklerini araştırmıştır (Patel et al., 2008). Elde edilen sonuçlardan polimerlerin orta düzeyli bir termal kararlılık sergiledikleri belirlenmiş ve ayrıca monomer reaktivite oranlarının tespitinde, kopolimer bileşiminde kumarin bileşeninin daha düşük reaktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Diğer bir çalışmada, Essaidi ve arkadaşları kumarin içerikli polimerlerin sentezini ve optik özelliklerini araştırmışlardır (Essaidi et al., 2013). Bu amaçla, 4-metil kumarin pendant kromofor grubu içeren farklı metakrilat kopolimer ince filmleri hazırlanmış ve farklı spektral teknikler kullanılarak nonlineer optik özellikleri belirlenmiştir. Skowronski ve arkadaşları, metil kumarin türevli kopolimerlerin absorpsiyon katsayısı, kırılma indisi, optik band boşluğu vb. gibi optik özelliklerinin kumarin halkasında yer alan alkil türevlerine göre değişimlerini incelemiştir (Skowronski et al., 2015). Venkateson ve çalışma arkadaşları tarafından rapor edilen bir çalışmada, kumarin türevli metakrilat kopolimerlerin sentezi, karakterizasyonu, termal ve antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır (Venkatesan et al., 2014). Tian ve arkadaşları, kumarin ortamlı polimerlerin sentezini

ve bu polimerlerin yan-grup sıvı kristal özelliklerini detaylıca açıklamışlardır (Tian et al., 2000). Çalışma grubumuz tarafından önceden rapor edilen bir çalışmada, kumarin türevli yeni bir polimer olan poli(3-asetil kumarin-7-il-metakrilat) polimerinin sentezini ve karakterizasyonu yapılmıştır (Kurt ve Koca, 2016). Ayrıca, bu polimer ortamına farklı oranlarda organokil takviyesi sonucu kumarin türevli polimer-kil nanokompozitleri hazırlanmış ve böylece kumarin polimer bilimine yeni bir bakış açısı kazandırılmıştır. Hem katkısız polimerin ve hem de polimer-kil nanokompozitlerinin termal bozunma kinetiği ayrı ayrı ve detaylıca araştırılmış ve birbiriyle karşılaştırmalı olarak rapor edilmiştir.

Yukarıda kısaca özetlendiği gibi, kumarin türevli polimerin sentezi ve bir takım özelliklerinin araştırılmasına yönelik bazı çalışmalar rapor edilmiş olmasına rağmen, bu çalışmaların çok azı termal özelliklerinin araştırılmasına yöneliktir. Özellikle, önceki çalışmamız haricinde (Kurt ve Koca, 2016) kumarin polimerlerinin termal bozunma kinetiğinin detaylıca araştırıldığı çalışmalara literatür bilgimiz dahilinde rastlanılmamıştır. Bu açıdan mevcut çalışma, poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinin termal bozunma kinetiğini farklı kinetik metotlar ışığında detaylıca araştırmaktadır.

## METERYAL VE YÖNTEM

Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR cihazı kullanılarak polimerin infrared karakterizasyonu gerçekleştirildi. Nükleer manyetik rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) karakterizasyonu için Bruker 300 Mhz Ultrashield TM instrument model NMR cihazı kullanıldı. NMR spektrumu oda sıcaklığında, döteryumlu dimetil sülfoksit (d-DMSO) çözücü ve trimetilsilan (TMS) standart varlığında kaydedildi. Öte yandan, polimerin termogravimetrik analizinde SEIKO SII TG/DTA 7300 Simultane TG/DTA sistemi kullanıldı. Bu amaçla, belirli miktarlarda polimer örnekleri 5 °C dak<sup>-1</sup>, 10 °C dak<sup>-1</sup>, 15 °C dak<sup>-1</sup> ve 20 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma hızlarında azot gazı atmosferinde oda sıcaklığından 500 °C'ye kontrollü bir ısıtma programı uygulanarak TGA analizleri yapıldı.

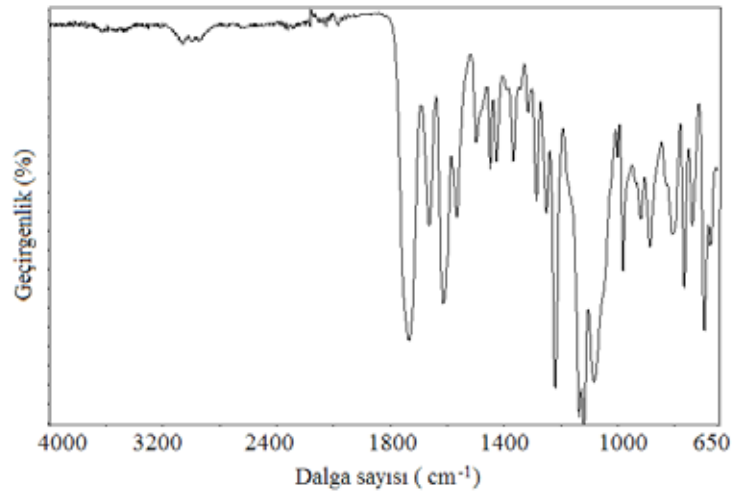


Şekil 1. Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinin şematik gösterimi

### BULGULAR VE TARTIŞMA

Kumarin halkası içeren yeni bir metakrilat polimeri olan poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimeri Şekil 1’de verilmiştir. Bu polimerin tüm sentez ve karakterizasyon

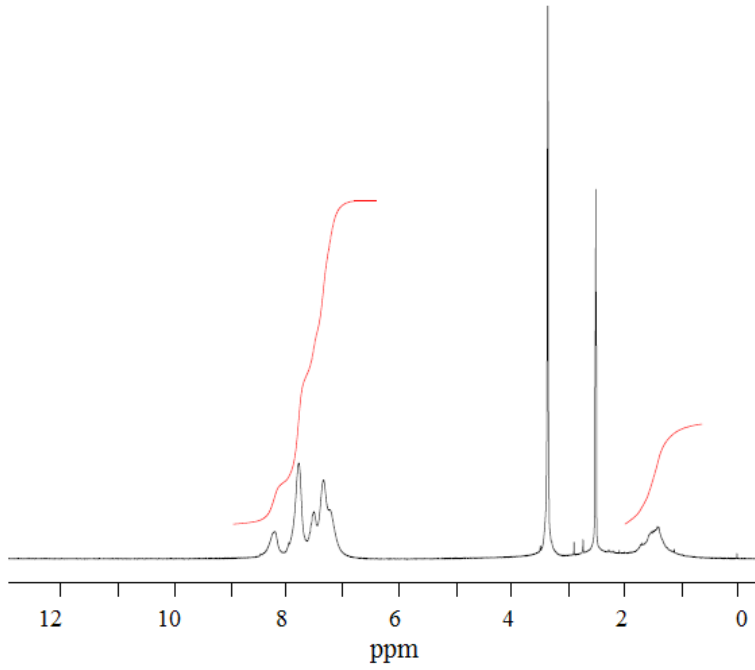
aşamaları önceki çalışmamız çerçevesinde gerçekleştirilmiştir (Ayhan, 2017). Buna ilave olarak, polimerin spektral karakterizasyonu FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR teknikleri ile yeniden başarılmış ve mevcut çalışmada kısaca açıklanmıştır.



Şekil 2. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)’ın FTIR spektrumu

Polimerin FTIR spektrumunda (Şekil 2) kaydedilen en karakteristik soğurum bandları 3122-3034 cm<sup>-1</sup> ve 2982-2846 cm<sup>-1</sup> frekans aralıklarında sırasıyla aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1737 cm<sup>-1</sup> bandı metakrilat karbonili gerilme titreşimine, 1731 cm<sup>-1</sup> bandı kumarin halkası benzoil karbonili gerilme titreşimine, 1696 cm<sup>-1</sup> bandı lakton karbonili gerilme titreşimine ve 1613 cm<sup>-1</sup> bandı aromatik C=C gerilme titreşimine atfedilmiştir. Polimerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil

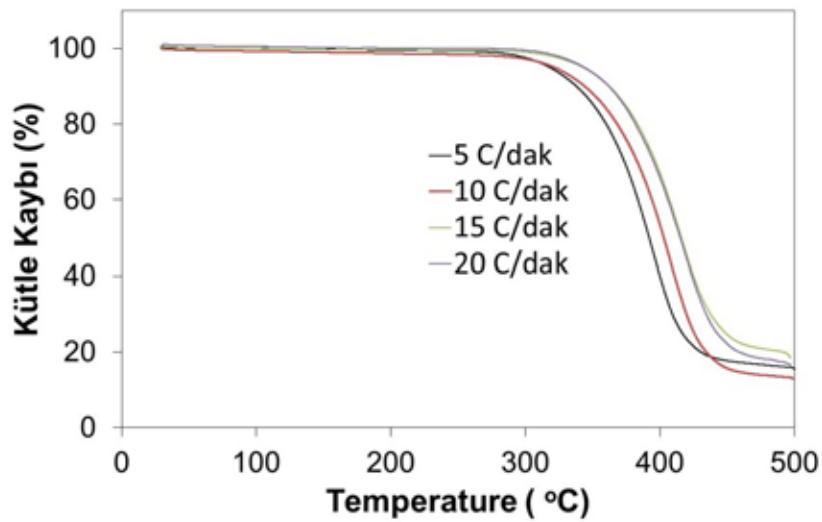
3’de gösterilmiştir. Bu spektrumda, 8.19 ppm kimyasal kayması kumarin lakton halkasındaki =CH- protonu için yorumlanmıştır. 7.78 ppm – 7.22 ppm aralığında görülen rezonanslar benzoil ve kumarin halkasındaki aromatik =CH- protonlarına atfedilmiştir. Polimer ana zincirinde yer alan metilen ve metil protonları sırasıyla 1.69 ppm ve 1.45 ppm kimyasal kayma bölgesinde görülmüştür. Spektrumda mevcut 3.35 ppm ve 2.50 ppm sinyalleri DMSO çözücüsünden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3. Poli (3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat)'ın <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinin termal bozunma kinetiği değerlendirmek amacıyla belirli miktarlarda alınan polimer örnekleri termogravimetrik analiz (TGA) yöntemiyle farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15 ve 20 °C dak<sup>-1</sup>) analiz edildi. Elde edilen TGA termogramları, Şekil 4'de gösterildi. İlgili termogramlardan, bozunmanın yaklaşık olarak 320 °C ile 450 °C arasında tek kademedede gerçekleştiği görüldü. Bu termal bozunma sıcaklık değeri, literatürde kumarin türevli polimerler için kaydedilen değerler

ile uyum halindedir. Örnek olarak, Patel ve arkadaşları tarafından rapor edilen 4-metil kumarin yan dallı poliakrilat türevli bir seri polimerin termal bozunmalarının tek basamakta ve 263 – 458 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği bildirilmiştir (Patel et al., 2008). Diğer bir çalışmada Fomine ve arkadaşları sentezledikleri kumarin içerikli polimerlerin termal stabilitelerinin 370 – 415 °C arasında değişiklik gösterdiğini rapor etmişlerdir (Fomine et al., 1998).



Şekil 4. Polimer için farklı ısıtma hızlarında kaydedilen TGA termogramları

Isıtma hızının artışına bağlı olarak eğrilerin pik sıcaklıklarında da pozitif yönde bir değişim gözlemlendi. Bu değişim birçok polimer için gözlenen bir davranış olup literatürde buna yönelik bilgiler rapor edilmiştir (Meng et al., 2007; Kurt ve Koca, 2016). Yüksek ısıtma hızlarında, polimerik materyalin bozunma sıcaklığına maruz kalma süresinin daha kısa olması nedeniyle pik sıcaklıklarında bir artış meydana gelmektedir. Daha yüksek ısıtma hızlarında, bozunan materyalin dış yüzeyi ile iç kısmı arasında bir ısı uyumsuzluğu

oluşur. Materyalin dış yüzeyi iç kısmından daha çok ısınacağından, dış yüzeydeki bozunma reaksiyonları ısıtma hızındaki artışa bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelecektir (Aboukhas ve El Harfi, 2008). Ayrıca, homopolimerin her bir ısıtma hızındaki başlangıç ve bitiş bozunma sıcaklıkları, %50 kütle kayıplarının olduğu sıcaklıklar, farklı sıcaklık değerlerine karşılık gelen bozunma yüzdeleri vb. farklı termal karakteristikler Çizelge 1'de detaylıca özetlenmiştir.

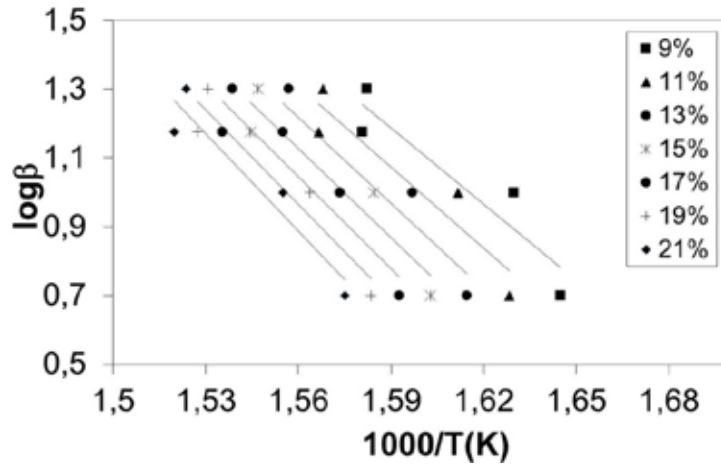
Çizelge 1. Polimerin farklı ısıtma hızlarındaki termal davranışları.

Isıtma Hızı (°C dak <sup>-1</sup> )	T <sub>a</sub> (°C)	T <sub>b</sub> (°C)	%Ağırlık Kaybı (350 °C)	%Ağırlık Kaybı (400 °C)	500 °C'de % Artık
5	318.02	391.95	14.66	60.05	15.62
10	321.37	402.79	11.91	46.65	12.98
15	342.88	415.86	6.47	32.93	18.49
20	343.48	415.02	6.44	34.27	16.53
T <sub>a</sub> ve T <sub>b</sub> : Sırasıyla %5 ve %50 Ağırlık Kayıpları					

Polimerin termal bozunma aktivasyon enerjisi değerinin hesaplanmasında reaksiyon mertebesinde bağımsız olan Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger integral metotları kullanıldı. Bu yöntemlerden Flynn-Wall-Ozawa metodu aşağıdaki eşitliği kullanılmaktadır (Flynn and Wall, 1966; Ozawa, 1986):

$$\log \beta = \log \left[ \frac{AE}{g(\alpha)R} \right] - 2.315 - \frac{0.457 E}{RT} \quad (1)$$

Bu eşitlikte,  $\beta$ : ısıtma hızına (°C dak<sup>-1</sup>), T: ortam sıcaklığına ve R: ideal gaz sabitine karşılık gelmektedir. Bu eşitliğe göre,  $\log \beta - 1000/T$  grafiğinin eğiminden (-0.457 E/R) aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir.



Şekil 5. Farklı dönüşümlerdeki Flynn-Wall-Ozawa eğrileri

**Çizelge 2.** Flynn-Wall-Ozawa metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjileri

$\alpha$ (%)	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	R
9	134.27	0.8657
11	142.75	0.8792
13	151.19	0.8914
15	157.03	0.8965
17	161.91	0.8980
19	166.90	0.9035
21	171.03	0.9039
Ortalama	155.01	

Farklı dönüşümlerde (%9, %11, %13, %15, %17, %19 ve %21) ölçülen  $1000/T$  değerlerine karşılık  $\log \beta$  değerleri Şekil 5’de gösterildiği gibi grafiğe alındı. Her bir dönüşüm değerine karşılık gelen termal bozunma aktivasyon enerjileri ayrı ayrı hesaplandı ve Çizelge 2’de özetlendi. Buna göre, polimer için %9 - %21 bozunma aralığında ortalama aktivasyon enerji değeri 155.01 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplandı. Ayrıca, bu değerler arasında,

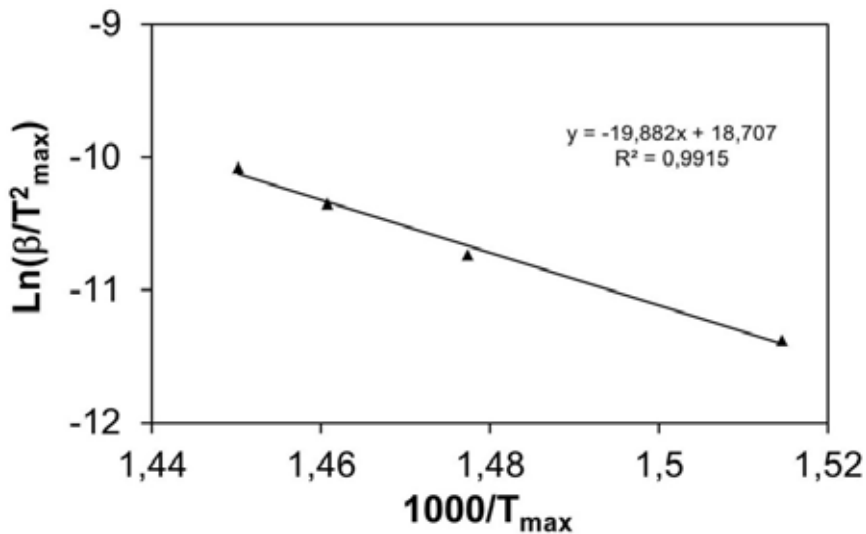
155.01 kJ mol<sup>-1</sup>’lük ortalama aktivasyon enerji değerine en yakın değer ( $E=157.03$  kJ mol<sup>-1</sup>), %15’lik dönüşüm değerinde elde edilmiştir.

Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında reaksiyon mekanizmasından bağımsız olan diğer bir kinetik metot da Kissinger metodudur (Kissinger, 1957). Bu metoda göre:

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

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikte,  $T_{\max}$ : bozunmanın maksimum hızda gerçekleştiği sıcaklığa karşılık gelir. Farklı ısıtma hızlarındaki bu değer DTG

eğrilerinden ölçülmektedir. Ayrıca,  $\alpha_{\max}$  maksimum dönüşüm yüzdesi ve “n” reaksiyon derecesi olarak tanımlanır.

**Şekil 6.** Kissinger metoduna göre  $\ln(\beta/T_{\max}^2)$ 'e karşı  $1000/T_{\max}$  eğrisi

Kissinger metoduna göre aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında farklı ısıtma hızlarında elde edilen  $\ln(\beta/T_{max}^2)$  değerlerine karşı  $1000/T_{max}$  değerleri Şekil 6'da olduğu gibi grafiğe geçirildi. Bu amaçla gerek duyulan maksimum bozunma hızına karşılık gelen  $T_{max}$  sıcaklık değerleri DTG türev eğrilerinden 5, 10, 15 ve 20 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma hızlarında sırasıyla 387.11 °C, 403,75 °C, 411.45 °C ve 416.41 °C olarak ölçüldü. Şekil 6'da elde edilen doğrunun

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

burada  $g(\alpha)$  dönüşümün integral fonksiyonu olarak tanımlanır. Polimerler için bozunma prosesi ya sigmoidal bir proses ya da bir yavaşlama fonksiyonunu takip ederek ilerler (Fraga and Nunez, 2001). Bu çerçevede gerek duyulan her bir  $g(\alpha)$  fonksiyonu için uygun mekanizmalar ayrı ayrı denklemler şeklinde literatürde önerilmiştir (Chen and Wang, 2007). Bu  $g(\alpha)$  fonksiyonlarına karşılık gelen aktivasyon enerjileri, her bir fonksiyon için  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  değerlerine karşı  $1000/T$  grafiğinin eğiminden hesaplandı. Çizelge 3, farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15 ve 20 °C dak<sup>-1</sup>) her bir  $g(\alpha)$  fonksiyonu için hesaplanan termal bozunma aktivasyon enerjilerini ve lineer regresyon (R) değerlerini içermektedir.

Kinetik açıdan termal bozunma mekanizmasının belirlenmesinde, reaksiyon mekanizmasından bağımsız olan iki metot Flynn-Wall-Ozawa veya Kissinger metotları referans olarak alınmakta ve Coats-Redfern metoduyla karşılaştırılmaktadır. Bu iki referans metottan elde edilen değerlere en yakın aktivasyon enerjisinin bulunduğu mekanizma, polimerin termal bozunma mekanizması olarak kabul edilir (Nunez and Fraga, 2000; Kurt ve

eğiminden polimerin termal bozunma aktivasyon enerjisi, Kissinger metoduna göre 165.29 kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplandı.

Poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) polimerinin termal bozunma mekanizmasının belirlenmesi amacıyla integral metotlardan biri olan Coats-Redfern metodu kullanıldı (Coats and Redfern, 1964). Bu metot aşağıdaki eşitliği önermektedir:

Koca, 2016). Bu açıdan Çizelge 3'de özetlenen ve tüm ısıtma hızları için hesaplanan aktivasyon enerji değerleri analiz edildiğinde,  $D_n$  difüzyon tipi yavaşlama mekanizmaları için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin referans metot olarak alınan Kissinger metoduyla ( $E = 165,29$  kJ mol<sup>-1</sup>) oldukça uyum halinde olduğu görülmektedir. Bu mekanizmalar ( $D_n$ ) arasında 10 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma hızında,  $D_1$  tek boyutlu difüzyon tipi yavaşlama mekanizması oldukça dikkat çekicidir. Zira, 10 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma hızında bu mekanizma ( $D_1$ ) için belirlenen aktivasyon enerjisi  $E = 178.21$  kJ mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmış ve bu değerın Kissinger metoduna ( $E = 165,29$  kJ mol<sup>-1</sup>) en yakın değere karşılık geldiği görülmüştür. Ayrıca 10 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma hızı ve  $D_1$  mekanizması için kaydedilen lineer regresyon değeri  $R = 0.9999$  olup ölçümün doğrusallığının oldukça iyi düzeyde olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak kinetik değerlendirmede, poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) polimerinin termal bozunma mekanizmasının optimum 10 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma hızında  $D_1$  tek boyutlu difüzyon tipi yavaşlama mekanizması üzerinden ilerlediği belirlenmiştir.

**Çizelge 3.** Coats-Redfern Metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjileri

Mekanizma	Isıtma hızı							
	5 °C dak <sup>-1</sup>		10 °C dak <sup>-1</sup>		15 °C dak <sup>-1</sup>		20 °C dak <sup>-1</sup>	
	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	R	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	R	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	R	E (kJ mol <sup>-1</sup> )	R
A <sub>2</sub>	44.27	0.9998	40.52	0.9996	51.72	0.9999	54.65	0.9999
A <sub>3</sub>	26.07	0.9998	23.53	0.9995	30.90	0.9999	32.86	0.9999
A <sub>4</sub>	16.97	0.9997	15.04	0.9994	20.49	0.9999	21.97	0.9998
R <sub>1</sub>	90.71	1.00	83.88	0.9999	104.81	0.9998	110.22	0.9999
R <sub>2</sub>	94.73	0.9999	87.64	0.9998	109.43	0.9999	115.05	1.00
R <sub>3</sub>	96.09	0.9999	88.91	0.9998	110.99	0.9999	116.67	0.9999
D <sub>1</sub>	191.74	1.00	178.21	0.9999	220.36	0.9998	231.16	1.00
D <sub>2</sub>	197.03	1.00	183.15	0.9999	226.42	0.9999	237.50	1.00
D <sub>3</sub>	202.52	0.9999	188.27	0.9998	232.72	0.9999	244.07	0.9999
D <sub>4</sub>	198.85	1.00	184.85	0.9999	228.52	0.9999	239.69	1.00
F <sub>1</sub>	98.86	0.9998	91.50	0.9996	114.17	1.00	120.00	0.9999
F <sub>2</sub>	6.45	0.8821	5.21	0.8399	8.49	0.9215	9.38	0.9201
F <sub>3</sub>	23.23	0.9594	20.86	0.9533	27.72	0.9683	29.48	0.9653

## SONUÇ

Kumarin türevli yeni bir polimer olan poli(3-benzoil kumarin-7-il-metakrilat) homopolimerinin termal bozunma kinetiği farklı kinetik metotlar ışığında araştırıldı. Polimerin termal bozunma aktivasyon enerjisi Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger metotlarına göre sırasıyla 155.01 kJ mol<sup>-1</sup> ve 165.29 kJ mol<sup>-1</sup> olarak

hesaplandı. Coats-Redfern metodundan elde edilen kinetik veriler ışığında polimerin termal bozunma mekanizmasının optimum 10 °C dak<sup>-1</sup> ısıtma hızında D<sub>1</sub> tek boyutlu difüzyon tipi yavaşlama mekanizması üzerinden ilerlediği belirlendi. Ayrıca polimerin TGA sonuçlarından ısıtma hızı ile polimerin termal kararlılığı arasında pozitif bir ilişki tespit edildi.

## KAYNAKLAR

- Aboulkas A, El Harfi K, 2008. Study of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of moroccan tarfaya oil shale and its kerogen. *Oil Shale*, 25: 426–443.
- Ajani OO, Nwinyi OC, 2010. Microwave-assisted synthesis and evaluation of antimicrobial activity of 3-{3-(s-aryl and s-heteroaromatic)acryloyl}-2H-chromen-2-one derivatives. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 47: 179-187.
- Ayhan AF, 2017. Kumarin Türevli Kopolimer Sistemlerinin Geliştirilmesi, Adıyaman **Üniversitesi** Fen Bilimleri Enstitüsü, (Basılmamış) Yüksek Lisans Tezi, 24s.
- Chaudhary R, Datta M, 2014. Synthesis of coumarin derivatives: A green process. *European Chemical Bulletin*, 3: 63-69.
- Chen Y, Wang Q, 2007. Thermal oxidative degradation kinetics of flame-retarded polypropylene with intumescent flame-retardant master batches in situ prepared in twin-screw extruder. *Polymer Degradation and Stability*, 92: 280–291.
- Coats AW, Redfern JP, 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201: 68-69.
- Essaidi Z, Krupka O, Iliopoulos K, Champigny E, Sahraoui B, Sallé M, Gindre D, 2013. Synthesis and functionalization of coumarin-containing copolymers for second order optical nonlinearities. *Optical Materials*, 35: 576–581.
- Flynn JH, Wall LA, 1966. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4: 323–328.



- Fomine S, Rivera E, Fomina E, Ortiz A, Ogawa T, 1998. Polymers from coumarines: 4. Design and synthesis of novel hyperbranched and comblike coumarin-containing polymers, *Polymer*, 39: 3551-3558.
- Fraga F, Nunez ER, 2001. Activation energies for the epoxy system BADGE n=0/m-XDA obtained using data from thermogravimetric analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 80: 776-782.
- Gindre D, Iliopoulos K, Krupka O, Evrard M, Champigny E, Sallé M, 2016. Coumarin-Containing polymers for high density non-linear optical data storage. *Molecules*, 21: 147.
- Kissinger HE, 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*, 29: 1702-1706.
- Kurt A, 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: 46-65.
- Meng XL, Huang YD, Yu H, Lv ZS, 2007. Thermal degradation kinetics of polyimide containing 2,6-benzobisoxazole units, *Polymer Degradation and Stability*, 92: 962-967.
- Nofal ZM, El-Zahar M, Abd El-Karim S, 2000. Novel coumarin derivatives with expected biological activity. *Molecules*, 5: 99-113.
- Nunez L, Fraga F, Nunez MR, Villanueva M, 2000. Thermogravimetric study of the decomposition process of the system BADGE (n=0)/1,2 DCH. *Polymer*, 41: 4635-4641.
- Ozawa T, 1986. Applicability of Friedman plot. *Journal of Thermal Analysis*, 31: 547-551.
- Patel HJ, Patel MG, Patel RJ, Patel KH, Patel RM, 2008. Synthesis, characterization, thermal studies, and antimicrobial screening of poly (acrylate)s bearing 4-methyl coumarin side groups. *Iranian Polymer Journal*, 17: 635-644.
- Skowronski L, Krupka O, Smokal V, Grabowski A, Naparty M, Derkowska-Zielinska B, 2015. Optical properties of coumarins containing copolymers. *Optical Materials*, 47: 18-23.
- Tasior M, Kim D, Singha S, Krzeszewski M, Ahn KH, Gryko DT, 2015.  $\pi$ -Expanded coumarins: synthesis, optical properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 3: 1421-1446.
- Tian Y, Akiyama E, Nagase Y, Kanazawa A, Tsutsumi O, Ikeda T, 2000. Liquid crystalline coumarin polymers, Synthesis and properties of side-group liquid crystalline polymers with coumarin moieties. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201: 1640-1652.
- Venkatesan S, Ranjithkumar B, Rajeshkumar S, Basha KA, 2014. Synthesis, characterization, thermal stability and antibacterial activity of coumarin based methacrylate copolymers. *Chinese Journal of Polymer Science*, 32: 1373-1380.