



Makale / Research Paper

Poli(glisidil metakrilat-*ko*-stiren): Sentezi, Karakterizasyonu, Aminlenmiş MWCNT ile Reaksiyonu ve Termal inceleme

Serpil YILMAZ, Mehmet COŞKUN*

Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, 23119 Elazığ-Türkiye
mcoskun@firat.edu.tr

Received/Geliş: 12.03.2018

Revised/Düzeltilme: 10.04.2018

Accepted/Kabul: 12.04.2018

Öz: Dört farklı bileşimde glisidil metakrilat (GMA)-stiren (St) kopolimerleri serbest radikal polimerizasyonu ile hazırlandı. Bu kopolimerler aminlenmiş MWCNT (multi Wall carbon nano tube) ile reaksiyona sokuldu. Kopolimerlerdeki GMA oranları ¹H-NMR ile mol olarak % 6.5, %14, %21 ve % 28 olarak belirlendi. Bu kopolimerlerin ve reaksiyona sokulmuş kopolimerlerin FT-IR spektrumları, ¹H-NMR spektrumları, SEM görüntüleri incelendi. Orijinal kopolimerlerin GPC ile ortalama molekül ağırlıkları belirlendi.

Termal incelemede aminlenmiş MWCNT ile reaksiyona sokulmuş kopolimerlerin orijinal kopolimerlerden daha yüksek camısı geçiş sıcaklıklarına sahip olduğu görüldü. Ayrıca parçalanmaya başlama sıcaklıkları esas alındığında reaksiyonla kopolimerlerin termal kararlılığının yaklaşık 8-10 °C arttığı belirlendi.

Anahtar kelimeler: Glisidil metakrilat, stiren, MWCNT, termal karakterizasyon

Poly(glycidyl methacrylate-*co*-styrene) : Synthesis, Characterization, Reaction With Aminated MWCNT and Thermal investigation

Abstract: In four different compositions, glycidyl methacrylate (GMA)-styrene (St) copolymers were prepared by free radical polymerization. These copolymers were reacted with aminated MWCNT (multi wall carbon nano tube). The GMA ratios in the copolymers were determined by ¹H-NMR to be 6.5%, 14%, 21% and 28% by mol. FT-IR spectra, ¹H-NMR spectra, and SEM images of these copolymers and reacted copolymers were examined. The average molecular weights of the original copolymers were determined by GPC. Thermal investigation showed that the copolymers reacted with the aminated MWCNT had higher glass transition temperatures than the original copolymers. Further, based on the decomposition start temperatures, it was determined that the thermal stability of the copolymers increased by about 8-10 ° C.

Keywords: Glycidyl methacrylate, styrene, MWCNT, thermal characterization

1. Giriş

Glisidilmetakrilat (GMA) üzerinde pek çok reaksiyona imkan veren epoksi fonksiyonel grubunu taşıdığı için önemli bir ticari monomerdır [1,2]. GMA esaslı kopolimerler, epoksi grubunun diğer değişik fonksiyonel gruplara kolayca dönüşümü gerçekleştirilebildiği için biyoteknolojik uygulamalarda büyük öneme sahiptirler [3,4]. Ayrıca kaplamalarda, matris reçinelerde ve yapıstırıcılarda kullanılan GMA ile homojen ve heterojen polimer ağ yapılar da hazırlanabilir [5-7]. Polistiren çok çeşitli tüketici ürünleri yapmak için kullanılan çok yönlü bir plastiktir. Sert, katı bir plastik olarak, genellikle gıda ambalaj ve laboratuvar araçları gibi şeffaflık gerektiren ürünlerde kullanılır. Çeşitli renklendiriciler, katkı maddeleri veya diğer plastiklerle kombine edildiğinde,

Bu makaleye atıf yapmak için

Yılmaz, S., Coşkun, M., "Poli(glisidil metakrilat-*ko*-stiren): Sentezi, Karakterizasyonu, Aminlenmiş MWCNT ile Reaksiyonu ve Termal inceleme", El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi 2018, 5(2); 537-546.

How to cite this article

Yılmaz, S., Coşkun, M., "Poly(glycidyl methacrylate-*co*-styrene) : Synthesis, Characterization, Reaction With Aminated MWCNT and Thermal investigation " El-Cezerî Journal of Science and Engineering, 2018, 5(2); 537-546.

polistiren çeşitli cihazlar, elektronik parçalar, otomobil parçaları, çeşitli oyuncaklar yapmak için kullanılır [8]. Stiren ve GMA genellikle radikalik yolla polimerleşirler. Bu iki monomerin kopolimerleri de radikalik yolla elde edilir. GMA-stiren kopolimerleri serbest radikal [9-11] ve kontrollü radikal polimerizasyonu [12] ile elde edilmiştir. Özel şartlarda anyonik yolla da kopolimerizasyonu literatürde verilmiştir [13]. Kopolimerizasyon kütle polimerizasyonu [10,11], çözelti polimerizasyonu [10,13], dispersiyon polimerizasyonu [14] ve emülsiyon polimerizasyonu [15] şeklinde uygulanmıştır.

Diğer taraftan poli (GMA) veya kopolimerlerindeki GMA birimleri üzerinde yeni fonksiyonel gruplar oluşturmak üzere pek çok reaksiyon yapılmıştır. GMA birimlerindeki epoksit halkasına amin katılması [16], tiyol katılması [17], azid katılması [18], su katılması [19], asit katılması [20,21] reaksiyonları örnek olarak verilebilir. Bu konuda bir derleme makalesi yakın bir zamanda yayınlanmıştır [22]. Bu çalışmada, değişik oranlarda GMA içeren dört farklı poli(GMA-ko-St) polimeri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve sonra aminlenmiş MWCNT (multi wall carbon nano tube) ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Kopolimerlerin ve reaksiyona sokulmuş kopolimerlerin FT-IR spektrumları, ¹H-NMR spektrumları, taramalı elektron mikroskop (SEM) yüzey görüntüleri ve termal davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Maddeler

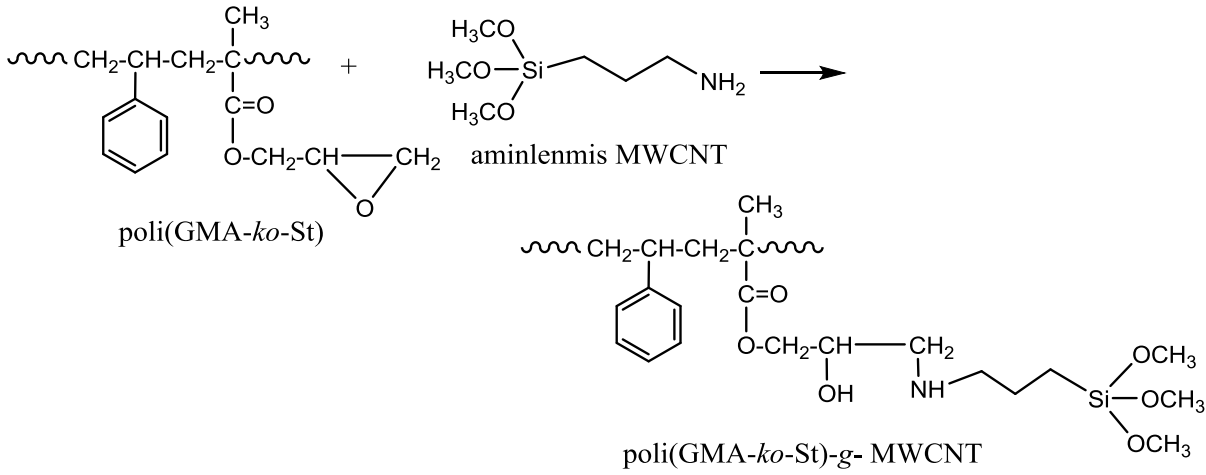
Glisidil metakrilat, stiren, diklormetan, AIBN kimyasalları Sigma-Aldrich 'den satın alındı. Etil alkol yerli üründü. Aminlenmiş MWCNT: Daha önceki bir çalışmada 3-aminopropiltrimetoksisilan ile oksitlenmiş MWCNT'den sentezlenmiştir [23].

2.2. Poli(glisidil metakrilat-ko-stiren) 'nin Sentezi

Polimerizasyon tüpüne 4 g (38.5 mmol) stiren (St) ve 0.287 g (2 mmol) glisidil metakrilat (GMA) (GMA mol olarak %5) ve 4 mL diklormetan kondu. Ortama serbest radikal polimerizasyon başlatıcısı 2,2' -azobis(2-metilpropiyonitril) den (AIBN) 0.066 g ilave edildikten sonra polimerizasyon ortamından 15 dakika süreyle argon gazı geçirildi. Polimerizasyon tüpünün ağzı sıkıca kapatılarak 70 °C 'a ayarlanmış yağ banyosuna bırakıldı. 3 Saat sonra kıvamlaşan polimer çözeltisi yağ banyosundan çıkarılarak soğutuldu ve diklormetanla biraz seyreltildi. Etil alkolde çöktürülen kopolimer süzüldü ve 45 °C deki vakumlu etüvde 24 saat süreyle kurutuldu. GMA oranı mol olarak %10, %20 ve %25 olan karışımlarda benzer şekilde polimerleştirildi ve farklı oranlarda GMA içeren poli(GMA-ko-St) 'ler elde edildi.

2.3. Poli(GMA-ko-St) Polimeri Üzerinde Aminlenmiş MWCNT ile Halka Açılması Reaksiyonu

Bunun için reaksiyon balonuna 0,29 g poli(GMA%6.5-ko-St) alınarak 10 mL dioksanda çözüldü. Aynı reaksiyon balonuna 0,50 g aminlenmiş MWCNT konularak 15 dakika kadar argon gazı geçirildi. Ultrasonik banyoda 1 saat süreyle karıştırıldı. Manyetik karıştırıcıya alınarak 30 saat reflaks edilip sonra oda şartlarına getirilerek 10 saat daha karıştırıldı. Reaksiyon sonunda katı kısım süzülerek ayrıldı. Süzüntüden kopolimer etil alkolde çöktürüldü, süzüldü ve vakum altında 45 °C'de 24 saat süreyle kurutuldu. Benzer işlemler diğer kopolimerlere de uygulanarak GMA birimlerindeki epoksit halkası aminlenmiş MWCNT ile açıldı.



Şekil 1. Poli(GMA-ko-St)'nin aminlenmiş MWCNT ile reaksiyonu.

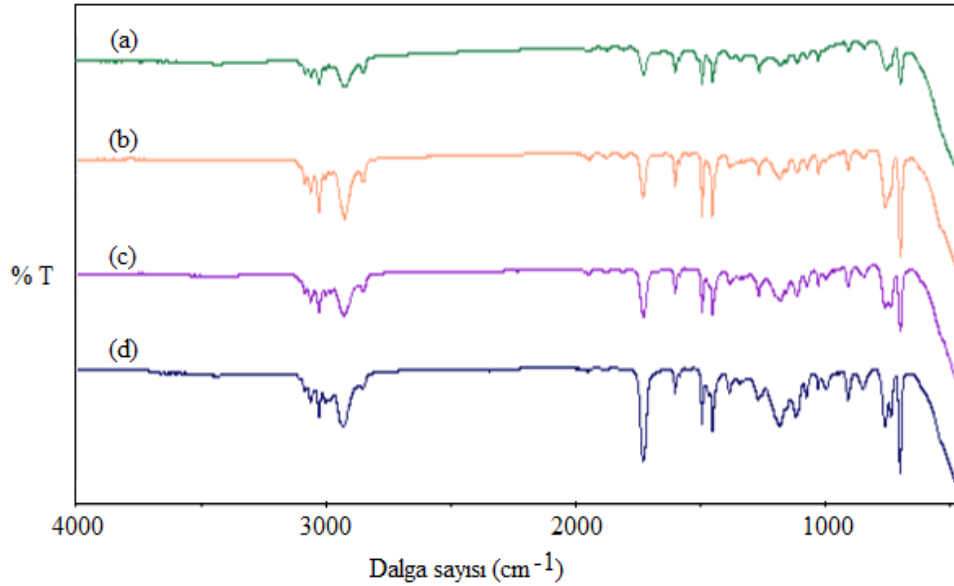
2.4. Enstrümental Teknikler

$^1\text{H-NMR}$ spektrumları 400 MHz Bruker A VII 400 cihazıyla CDCl_3 çözücüsünde ve tetrametil silan referansına göre alındı. FT-IR spektrumları için Perkin Elmer Spectrum One cihazı kullanıldı. DSC ölçümleri Shimadzu DSC-50 de $20\text{ }^\circ\text{C/dak.}$ ısıtma hızında, TGA ölçümleri de Shimadzu TGA-50 thermobalance'da azot atmosferinde $10\text{ }^\circ\text{C/dak.}$ ısıtma hızında gerçekleştirildi. Molekül ağırlığı tayinleri Egilent 1100 GPC cihazında PS standartlara karşı yapıldı. Taramalı elektron mikroskop (SEM) ölçümleri altın kaplanmış örnekler kullanılarak Jeol JMS-700IF cihazında gerçekleştirildi. Ortam homojenleştirmeleri için KFS-300N model ultrasonik homojenizer kullanıldı.

3. Bulgular ve tartışma

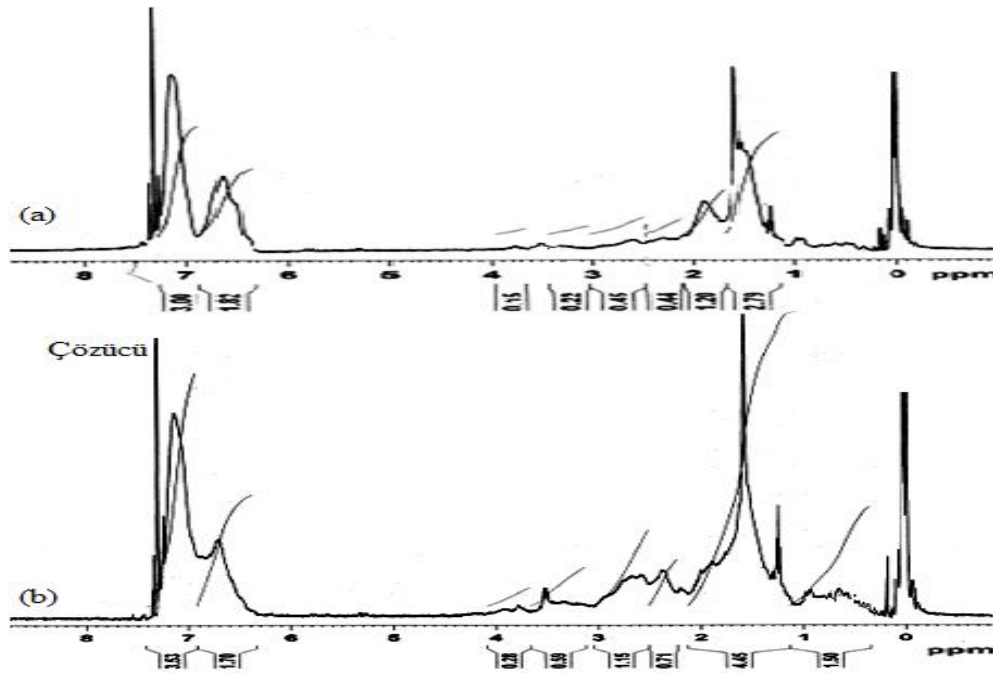
3.1. Yapısal Karakterizasyon

Kopolimerlerin FT-IR spektrumları Şekil 2 de görülmektedir. $3080\text{-}3020\text{ cm}^{-1}$ de stiren birimleriyle alakalı aromatik $=\text{C-H}$ gerilme titreşimleri, $1950\text{-}1766\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen zayıf şiddeteki pikler monosüstitüe aromatik overton ve kombinasyon bandları, 1600 cm^{-1} deki band aromatik C=C gerilme titreşimine ait band, 1500 ve 1450 cm^{-1} de halka gerilmesine ait bandlar [24], 760 ve 700 cm^{-1} deki iki tane band monosüstitüe aromatik halkadaki $=\text{C-H}$ düzlem dışı eğilme titreşimlerine ait karakteristik bandlardır. $2955\text{-}2820\text{ cm}^{-1}$ deki pikler stiren ve GMA birimlerine ait ana zincirdeki alifatik C-H gerilme titreşimlerine aittir. 3000 cm^{-1} epoksit C-H gerilme titreşimi (özellikle Şekil 2d'de belirgin olarak görülmektedir), 1728 cm^{-1} C=O gerilme titreşimi, 1265 cm^{-1} simetrik epoksit halka gerilme titreşimi, 1195 ve 1120 cm^{-1} sırasıyla epoksit halkasındaki C-O asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri, 909 ve 844 cm^{-1} bandları zayıf şiddette asimetrik epoksit halka gerilme titreşim bandları kopolimerdeki GMA birimlerini karakterize eder.



Şekil 2. (a) % 6,5 GMA, (b) %14 GMA, (c) %21 GMA, (d) %28 GMA içeren poli(GMA-*ko*-St)'lerin FT-IR spektrumları

Kopolimerlerden %14.0 ve %28 GMA birimlerini içerenlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 3 de verilmiştir. Spektrumda stiren ve GMA birimleriyle alakalı karakteristik sinyaller mevcuttur. Stiren birimlerine ait en karakteristik sinyaller beş tane aromatik protona ait 6.3-7.4 ppm arasında görülen sinyallerdir. 2.5 ppm ile 4.1 ppm arasındaki sinyaller ise yine beş tane glisidil grubuna ait protonların sinyalleridir [25]. 2.3-1.0 ppm arasındaki sinyaller kopolimerin ana zincirindeki alifatik protonlara aittir. Bu aralıkta 1.3 ppm civarındaki sinyal GMA ana zincirine bağlı metil protonlarına atfedilmiştir. 6.3-7.4 ppm arasındaki stiren birimlerine ait sinyallerin integral değerleri ile 2.5-4.1 ppm arasındaki GMA birimlerine ait sinyallerin integral değerleri karşılaştırılarak kopolimerlerdeki stiren ve GMA mol yüzdeleri tayin edilmiş ve sonuçlar Tablo 1 'de gösterilmiştir. Kopolimerlerin GPC ile belirlenen sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n) ve heterojenlik indisleri (HI) de Tablo 1 'de verilmiştir.



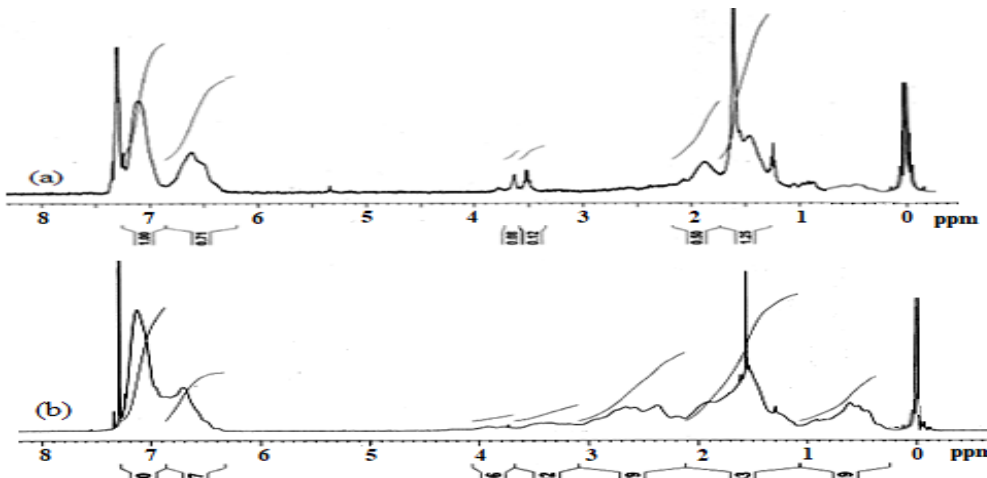
Şekil 3. Mol olarak (a) %14 ve (b) %28 GMA içeren poli(GMA-*ko*-St)'lerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (Çözücü: CDCl_3)

Kopolimer bileşimindeki GMA birimleri mol yüzdeleri monomer karışımlarındaki GMA mol yüzdelerinden daha fazla çıkmıştır. Düşük GMA oranlarında literatürde de benzer eğilimde sonuçlar vardır [10,12]. GMA monomerinin stiren monomerine karşı reaktivite oranının yüksekliğinden kaynaklanan bir sonuçtur. Kopolimerler aminlenmiş MWCNT ile muamele edilince GMA birimlerindeki epoksit halkaları amin grubuyla açılmış ve MWCNT kimyasal olarak kopolimer bağlanmış oldu. Ancak bu halka açılması % 6.5 GMA içeren kopolimerde tam gerçekleşirken daha yüksek GMA yüzdeli kopolimerlerde kısmen gerçekleştiği $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarından anlaşılmıştır. % 6.5 GMA ve % 28 GMA içeren kopolimerlerin aminlenmiş MWCNT ile reaksiyonundan elde edilen ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 4 de gösterilmiştir. Özellikle % 6.5 GMA içeren kopolimerin spektrumundaki 3.5 ppm civarındaki sinyallerin Si (OCH₃) grubundaki metoksi protonlarına atfedilmiştir. % 28 GMA içeren kopolimerde reaksiyon oranı düşük olduğu için bu sinyaller net olarak gözlenmemiştir.

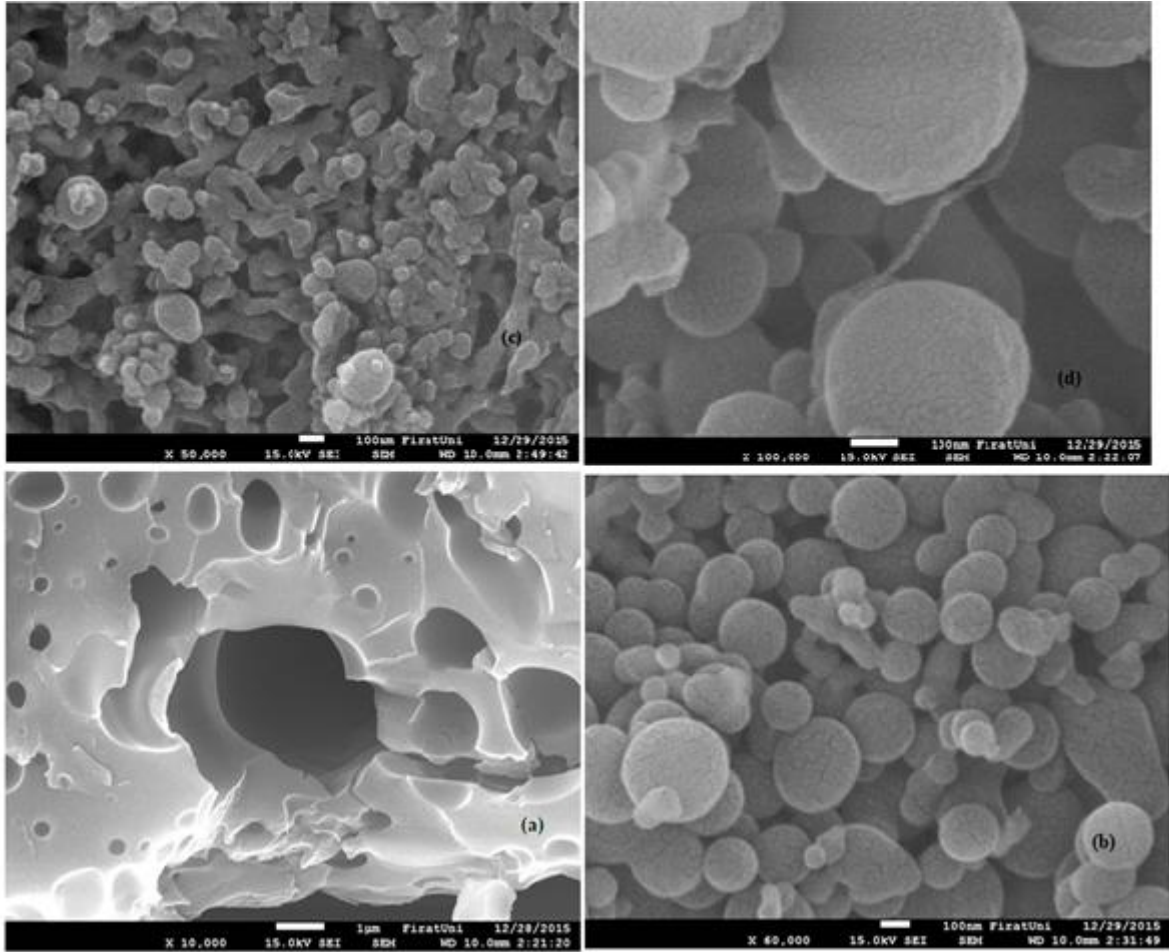
Tablo 1. Kopolimerizasyondaki ve kopolimerdeki GMA mol yüzdeleri ve kopolimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlıkları.

Poli(GMA-ko-St)	Monomer		M_n (Hİ)
	karışımındaki.	Kopolimerdeki	
	GMA (% mol)	GMA (% mol)	
Poli(%6.5GMA-ko-St)	5	6.5	21320(1.78)
Poli(%14GMA-ko-St)	10	14	10240(1.70)
Poli(%21GMA-ko-St)	20	21	13880(1.68)
Poli(%28GMA-ko-St)	25	28	8480(1.59)

Aminlenmiş MWCNT ile reaksiyona sokulmuş kopolimerlerin SEM görüntülerinde (Şekil 5) daha belirgin farklılıklar oluşmuştur. Örnek olarak % 28 GMA içeren kopolimerin SEM görüntüsü (Şekil 5a) yüzeyde bir takım kırıklıkların kovukların oluştuğunu göstermektedir. Oysa aminlenmiş MWCNT ile reaksiyona sokulmuş aynı kopolimerin SEM görüntüsünde (Şekil 5b) MWCNT'e ait net belirtiler vardır ve reaksiyona sokulmamış kopolimerinkinden oldukça farklı bir yüzey görüntüsü vardır. % 21 ve % 28 GMA içeren kopolimerlerde MWCNT polimerle kaplı bir görünüm vermektedir. Özellikle aminlenmiş MWCNT ile reaksiyona sokulmuş % 6.5 GMA içeren kopolimerlerin SEM görüntüsünde (Şekil 5c) MWCNT birimleri daha net olarak görülmektedir.



Şekil 4. (a) poli(%6.5GMA-ko-St)-g-MWCNT ve (b) poli(%28GMA-ko-St)-g-MWCNT'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (çözücü: CDCl_3)



Şekil 5. SEM Görüntüleri. (a) poli(%28GMA-ko-St); Aminlenmiş MWCNT ile reaksiyona sokulmuş kopolimerler: (b) poli(%28GMA-ko-St)-g-MWCNT, (c) poli(%6.5GMA-ko-St)-g-MWCNT ve (d) poli(%21GMA-ko-St)-g-MWCNT.

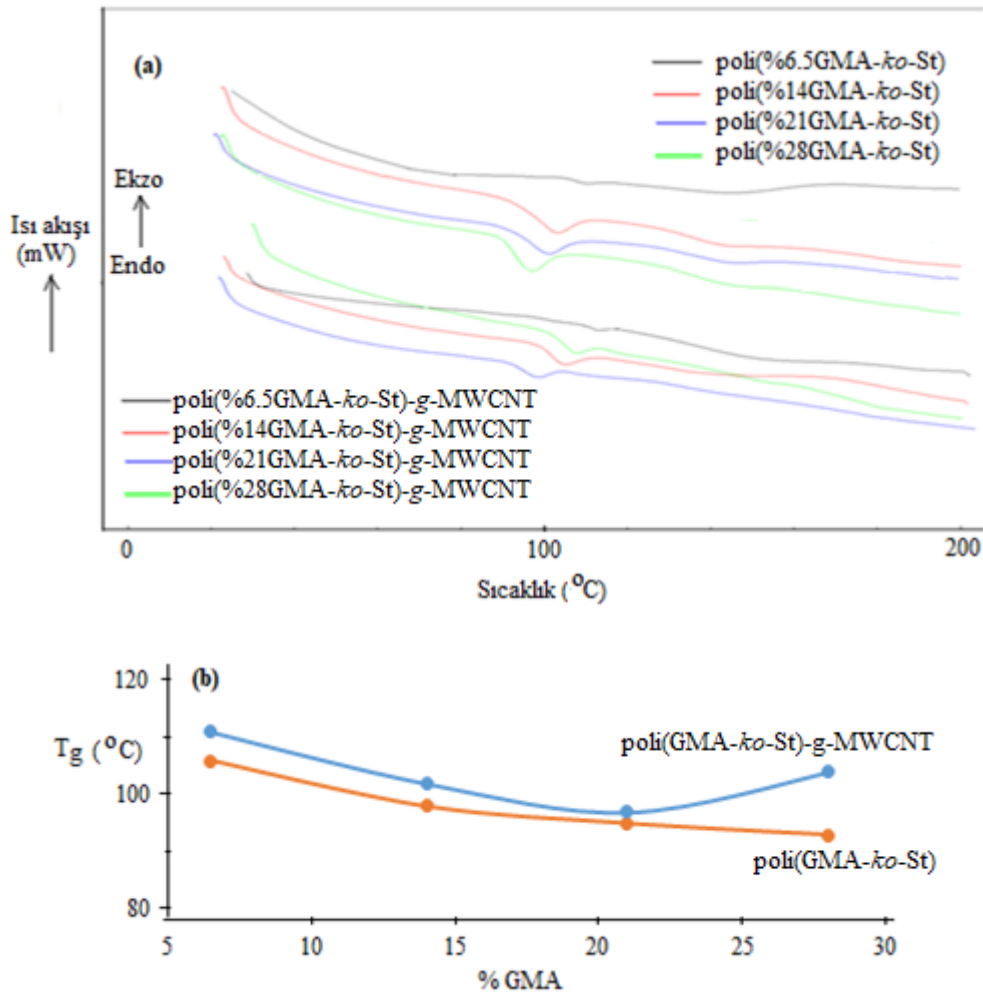
3.2. Termal İnceleme

Poli(GMA-ko-St) ve poli(GMA-ko-St)-g-MWCNT polimerlerin DSC eğrileri Şekil 6'de verilmiştir. Bu eğrilerin camsı geçiş bölgesinde orta nokta esas alınarak tahmin edilen camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) Tablo 2'de görülmektedir. Tablodaki değerler gösteriyor ki bütün kopolimerlerin aminlenmiş MWCNT ile reaksiyonu sonucu T_g değerlerinde artış olmuştur. Bu artışın oluşan OH gruplarının zincirler arası yaptığı hidrojen bağlarıyla zincir oynaklığının engellenmesi ve bunun sonucu olarak kopolimerlerdeki serbest hacimlerin azalması sebebiyle olduğu söylenebilir. Şekil 6b'de kopolimer bileşimine göre T_g 'lerdeki değişim grafiksel olarak gösterilmiştir. GMA Homopolimerinin T_g 'si için literatürde 72 °C [26], 77 °C [27] gibi değerler, stiren homopolimeri için de genellikle 100 °C ve civarında değerler verilmiştir [28,29]. Kopolimerlerin ve aminlenmiş MWCNT ile reaksiyona sokulmuş kopolimerlerin TGA eğrileri sırasıyla Şekil 7A ve B'de görülmektedir. TGA eğrilerine göre bazı termal sonuçlar da Tablo 3'de verilmiştir. Parçalanmaya başlama sıcaklıklarının kopolimerlerdeki GMA oranı arttıkça düştüğü hem orijinal kopolimerlerde ve hem de reaksiyona sokulmuş kopolimerlerde görülmektedir. Poli(GMA) için parçalanmaya başlama sıcaklığı için 220 °C civarında değerler verilirken [30], 260 °C civarında da değerler verilmiştir [31]. Poli(St) çok daha yüksek bir sıcaklık olan 360 °C civarında parçalanmaya başlar [32]. Parçalanmaya başlama sıcaklıkları esas alındığında aminlenmiş MWCNT ile kopolimerlerin reaksiyonu termal kararlılıklarda yaklaşık 8-10 °C'lik kısmi bir artışa sebep olduğu söylenebilir. Epoksit halkasının açılmasıyla yapıya termal olarak daha kararlı MWCNT birimlerinin girmesi ve zincirler arası hidrojen bağları gibi kuvvetli fiziksel etkileşmelerin oluşması kopolimerleri termal olarak daha kararlı hale getirmiştir. %50 Ağırlık azalmasının olduğu sıcaklıklarda ve 350 °C'deki artıklarda bir

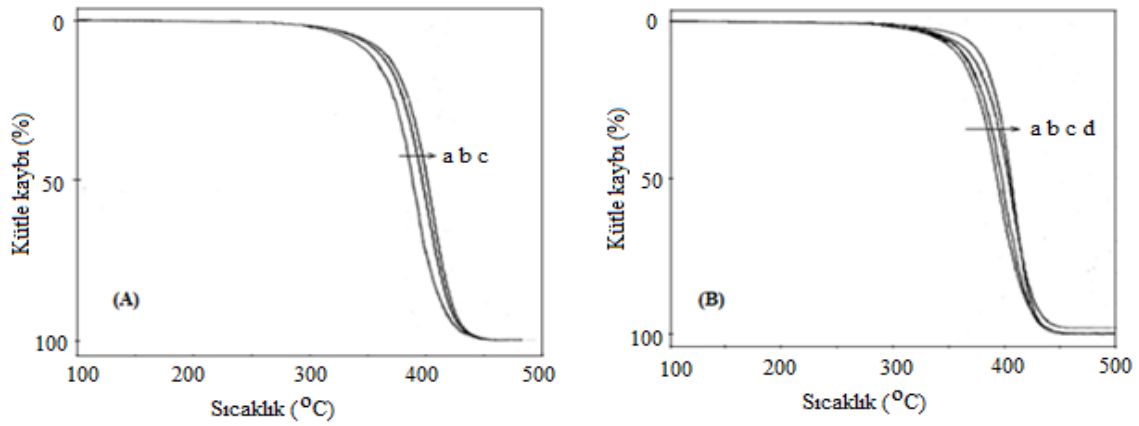
benzerlik vardır. 500 °C'deki artıklar genellikle % 1'in altındadır (Sadece reaksiyona sokulmuş %14 GMA içeren kopolimerde artık %2 civarındadır).

Tablo 2. T_g Değerleri.

Poli(GMA- <i>ko</i> -St) % GMA (mol olarak)	T_g (°C)	
	Poli(GMA- <i>ko</i> -St)	Poli(GMA- <i>ko</i> -St)- <i>g</i> -MWCNT
6.5	106	111
14	98	102
21	95	97
28	93	104



Şekil 6. (a) DSC eğrileri ve (b) kopolimer bileşimiyle T_g sıcaklıklarının grafiksel değişimi.



Şekil 7. TGA eğrileri: (A) (a) poli(%28GMA-ko-St), (b) poli(%21GMA-ko-St) ve (c) poli(%13GMA-ko-St)
(B) (a) poli(%28GMA-ko-St)-g-MWCNT, (b) poli(%21GMA-ko-St)-g-MWCNT, (c) poli(%14GMA-ko-St)-g-MWCNT ve (d) poli(%6.5GMA-ko-St)-g-MWCNT.

Tablo 3. TGA sonuçları.

Poli(GMA-ko-St)				Poli(GMA-ko-St)-g- MWCNT		
GMA (% mol)	T_p^* (°C)	%50 kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	350 °C deki kütle kaybı (%)	T_p^* (°C)	%50 kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	350 °C deki kütle kaybı (%)
6.5	-	-	-	315	407	3.8
14	303	404	6.3	310	405	6.0
21	300	400	7.6	308	398	6.6
28	290	391	9.5	305	391	8.2

*Parçalanmanın başladığı sıcaklık

4. Teşekkür

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Birimi (FÜBAP) tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FF.12.33.

Kaynaklar

- [1] May, C.A. "Epoxy resins chemistry and technology" New York: Marcel Dekker; 1988.
- [2] Chen, Z.; Bao, H.; Liu, J., "Synthesis of a well-defined epoxy copolymer by atom transfer radical polymerization" J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2001, 39:3726–32.
- [3] Kovar, J.; Navratilova, M.; Skursky, L., "Immobilization of horse liver alcohol dehydrogenase on copolymers of glycidyl methacrylate and ethylene dimethacrylate" Biotechnol. Bioeng. 1982, 24:837–45.
- [4] Jones, R.G.; Yoon, S.; Nagasaki, Y., "Facile synthesis of epoxystyrene and its copolymerisations with styrene by living free radical and atom transfer radical strategies" Polymer 1999, 40:2411–8.
- [5] Vijayaraghavan, P.G.; Reddy, B.S.R., "4-Chlorophenyl acrylate and glycidyl methacrylate copolymers: Synthesis, characterization, reactivity ratios, and application" J. Macromol. Sci. Pure and Appl. Chem. 1999, 36:1181–95.

- [6] Godwin, G.G.; Selvamalar, C.S.J.; Penlidis, A.; Nanjundan, S., “ Homopolymer of 4-propanoylphenyl methacrylate and its copolymers with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization, reactivity ratios and application as adhesives” *React. Funct. Polym.* 2004, 59:197–209.
- [7] Zhang, X.; Tanaka, H., “Copolymerization of glycidyl methacrylate with styrene and applications of the copolymer as paper-strength additive” *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 80:334–339.
- [8] <https://www.chemicalsafetyfacts.org/polystyrene-post/>
- [9] Soundararajan, S.; Reddy, B.S.R.; Rajadurai, S., “Synthesis and characterization of glycidyl methacrylate-styrene copolymers and determination of monomer reactivity ratios” *Polymer* 1990, 31(2):366-370.
- [10] Wei Wang, W.; Hutchinson, R.A., “PLP/SEC/NMR Study of Free Radical Copolymerization of Styrene and Glycidyl Methacrylate” *Macromolecules* 2008, 41:9011-9018.
- [11] Brar, A.S.;Yadav,A.; Hooda, S., “Characterization of glycidyl methacrylate/styrene copolymers by one- and two-dimensional NMR spectroscopy” *Eur. Polym. J.* 2002, 38:1683-1690.
- [12] Brar, A.S.; Goyal, A.K., “Characterization and optimization of poly(glycidyl methacrylate-co-styrene) synthesized by atom transfer radical polymerization” *Eur. Polym. J.* 2008, 44:4082–4091.
- [13] Zhang, J.; Huang, H.; Wei, D.F.; Guan,Y.; Hu, F.Z.; Zheng, A.; Xiao, H., “Further Studies on the Anionic Copolymerization of Styrene and Glycidyl Methacrylate in Toluene” *J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem.* 2010, 47:626–632.
- [14] Yang, W.; Hu, J.; Tao, Z.; Li, L.; Wang, C.; Fu, S., “Dispersion copolymerization of styrene and glycidyl methacrylate in polar solvents” *Colloid Polym. Sci.* 1999, 277:446-451.
- [15] Zhang, X.; Tanaka, H., “Copolymerization of Glycidyl Methacrylate with Styrene and Applications of the Copolymer as Paper-Strength Additive” *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, 80:334–339.
- [16] Gao, H.; Elsbahy, M.; Giger, E.V.; Li, D.; Prud’homme, R. E.; Leroux, J.-C. “Aminated linear and star-shape poly(glycerol methacrylate)s: synthesis and self-assembling properties” *Biomacromolecules*, 2010, 11:889–895.
- [17] De, S. ; Khan, A., “Efficient synthesis of multifunctional polymers via thiol–epoxy “click” Chemistry” *Chem. Commun.*, 2012, 48:3130-3132.
- [18] Tsarevsky, N. V.; Bencherif, S. A.; Matyjaszewski, K.], “Graft Copolymers by a Combination of ATRP and Two Different Consecutive Click Reactions” *Macromolecules*, 2007, 40:4439–4445.
- [19] Gao, H.; Jones, M.-C.; Tewari, P.; Ranger, M.; Leroux, J.-C., “Star-shaped alkylated poly(glycerol methacrylate) reverse micelles: Synthesis and evaluation of their solubilizing properties in dichloromethane” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, 45:2425–2435.
- [20] Chang, S.-C.; Chiu, S.-J.; Hsu, C.-Y.; Chang, Y.; Liu, Y.-L., “White-light fluorescent nanoparticles from self-assembly of rhodamine B-anchored amphiphilic poly(poly(ethylene glycol)methacrylate)-b-poly(glycidyl methacrylate) block copolymer” *Polymer*, 2012, 53:4399–4406.
- [21] Chuo, T.-W.; Wei, T.-C.; Liu, Y.-L., “Electrically driven self-healing polymers based on reversible guest–host complexation of β -cyclodextrin and ferrocene” *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2013, 51:3395–3403.
- [22] Muzammil, E. M.; Khan, A.; Stuparu, M.C., “Post-polymerization modification reactions of poly(glycidyl methacrylate)s, *RSC Adv.*, 2017, 7:55874–55884.
- [23] Yılmaz, S.; Pekdemir, M.E.; Coşkun, M., “Electrical and Thermal Properties of Bisphenol A Propoxylate Diglycidyl Ether-Piperazine Copolymer/Functionalized MWCNT Composites” *J. Serbian Chem. Soc.*, incelemede.
- [24] Anakabe, J.; Huici, A.M.Z.; Eceiza, A.; Arbelaiz, A., “The effect of the addition of poly(styrene-co-glycidyl methacrylate) copolymer on the properties of

- polylactide/poly(methyl methacrylate) blend” *J. Appl. Polym. Sci.* 2016, 133:43935.
- [25] Nasirtabrizi, M.H.; Einalizadeh, S., “A New Type of Poly(GMA) with Carbazole: Synthesis and Characterization” *Hacettepe J. Biol. and Chem.*, 2017, 45 (2):237–243.
- [26] <https://polymersource.com/dataSheet/P18993B-GMA.pdf>
- [27] <https://www.polymersource.com/dataSheet/P9865A-GMA.pdf>
- [28] Wunderlich, B., “Thermal Analysis” Academic Press, NY (1990).
- [29] Rieger, J., “The Glass Transition Temperature of Polystyrene” *J. Thermal Analys.* 1996, 46:965-972.
- [30] Othman, S.H.; Elbarbary, A.M.; Rashad, G.; Fasih, T. W., “Radio-iodide uptake by modified poly (glycidyl methacrylate) as anion exchange resin” *Radiochim. Acta*, 2017, 105(1):75–84.
- [31] Narasimhaswamy, T.; Sumathi, S.C.; Reddy, B.S.R., “4-Acetylphenyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymers: synthesis, characterization and reactivity ratios” *Eur. Polym. J.*, 1991, 27:255-271.
- [32] Perez-Guerrero, A.; Lisperguer, J.; F. Orellana, F., “Influence of Silica Nanoparticles on The Thermomechanical Properties of Recycled Polystyrene” *J. Chil. Chem. Soc.*, 2011, 56(4):907-910.