



Synthesis, characterization, thermal properties and reactivity ratios of methacrylate copolymers including methoxy group

Nevin Çankaya^{1*}, Gözde Besci²

¹Usak University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Chemistry, Uşak, 64200, Turkey

²Uşak Üçyıldız Textile and Dye San. Tic. Ltd. Organized Industrial Zone, Uşak, 64000, Turkey

Highlights:

- Synthesis and characterization of monomers and polymers
- Thermal behaviors of originally synthesized polymers
- Investigation of reactivity properties of copolymers synthesized with low conversion

Keywords:

- 2-(4-methoxyphenylamino)-2-oxoethyl methacrylate
- characterization
- thermal properties
- monomer reactivity ratios

Article Info:

Received: 13.02.2017

Accepted: 20.06.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416417

Acknowledgement:

We would like to thank the Research Foundation of Usak University (BAP) for financial support of this work. Project No: 2014/TP06.

Correspondence:

Author: Nevin Çankaya
e-mail:
nevin.cankaya@usak.edu.tr
phone: +90 276 221 2134
/2533

Graphical/Tabular Abstract

In this study, the monomer 2-(4-methoxyphenylamino)-2-oxoethyl methacrylate (MPAEMA) was synthesized from sodium methacrylate and 2-chloro-N-(4-methoxyphenyl) acetamide. The structure of monomer FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR was characterized by using spectroscopic techniques. The homopolymer and copolymers of MPAEMA with methyl methacrylate (MMA) were prepared by free radical polymerization method. The poly (MPAEMA) homopolymer and poly (MPAEMA-co-MMA) were characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic techniques, gel permeation chromatography-GPC and TGA/DTA thermal analysis methods. The copolymers of MPAEMA monomer with MMA at different ratios were synthesized by 15% conversion in the same way and series were formed. Low-conversion copolymer compositions were determined by Elemental Analysis results and characterized by FT-IR and TGA thermal analysis. The monomer reactivity ratios for copolymer systems were calculated using the linear methods Fineman Ross, Kelen Tüdös and the nonlinear method RREVM, and all results were discussed.

Table A. The monomer reactivity ratios for MPAEMA-co-MMA copolymer system

Method	r _{MPAEMA}	r _{MMA}	r ₁ .r ₂
KT	0,521	1,183	0,616
FR	0,515	1,193	0,614
RREVM	0,510	1,188	0,606

r₁: r_{MPAEMA} ve r₂: r_{MMA}

Purpose: The aim of the research is to synthesize and characterize a new monomer and copolymer, and to investigate its thermal properties. Also, the reactivity of the monomers in the copolymer synthesized in this work was also investigated.

Theory and Methods:

Synthesis and characterization of monomer, homopolymer and copolymer were carried out. The heat behavior of the polymers was investigated. The monomer reactivity ratios of the copolymers synthesized at low conversion were calculated by Elemental Analysis.

Results:

Polydispersity of the homopolymer was found to be close to the individual. When TGA analyzes were performed to determine the thermal properties of the polymers, it was found that the thermal stability of the polymers increased with the addition of another acrylate derivative. The linear methods Kelen Tüdös and Fineman Ross and the nonlinear method were found to be r₁.r₂≈0,61 by the RREVM method.

Conclusion:

The monomers were successfully synthesized. As the amount of methyl methacrylate in the copolymers increases, the thermal stability of the copolymer also increases. It was observed that the synthesized copolymers exhibited the ideal copolymer behavior.



Metoksi grubu içeren metakrilat polimerlerin sentez, karakterizasyon, termal özellik ve reaktivite oranlarının incelenmesi

Nevin Çankaya^{1*}, Gözde Besci²

¹Uşak Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Uşak, 64200, Türkiye

²Uşak Üçyıldız Tekstil ve Boya San. Tic. Ltd. Şti. Organize Sanayi Bölgesi, Uşak, 64000, Türkiye

ÖNEÇİKANLAR

- Monomer ve polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu
- Yeni sentezlenen polimerlerin ısıl davranışları
- Düşük dönüşümle sentezlenen kopolimerlerin reaktiflik özelliklerinin araştırılması

Makale Bilgileri

Geliş: 13.02.2017

Kabul: 20.06.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416417

Anahtar Kelimeler:

2-(4-metoksifenilamino)-
2-oksoetil metakrilat,
karakterizasyon,
termal özellikler,
monomer reaktivite oranı

ÖZET

Bu çalışmada, 2-(4-metoksifenilamino)-2-oksoetil metakrilat (MPAEMA) monomeri, 2-klor-N-(4-metoksifenil) asetamid ile sodyum metakrilattan sentezlendi. Monomerin yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri ile karakterize edildi. MPAEMA monomerinin homopolimeri ve metil metakrilat (MMA) ile kopolimerleri serbest radikal polimerizasyon yöntemiyle hazırlandı. Poli(MPAEMA) homopolimeri ve Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimeri; FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopik teknikleri, TGA/DTA termal analiz yöntemleriyle ve homopolimer GPC ile karakterize edildi. MPAEMA monomerinin MMA ile değişik oranlardaki kopolimerleri aynı yöntemle %15 dönüşümle sentezlenerek serileri oluşturuldu. Düşük dönüşümlü kopolimer bileşimleri Elementel Analiz sonuçlarına göre belirlendi ve karakterizasyonu FT-IR ve TGA termal analiz ile yapıldı. Kopolimer sistemleri için monomer reaktivite oranları Fineman Ross, Kelen Tüdös lineer metotları ve lineer olmayan RREVM bilgisayar metoduyla hesaplandı ve tüm sonuçlar tartışıldı.

Synthesis, characterization, thermal properties and reactivity ratios of methacrylate copolymers including methoxy group

HIGHLIGHTS

- Synthesis and characterization of monomers and polymers
- Thermal behaviors of originally synthesized polymers
- Investigation of reactivity properties of copolymers synthesized with low conversion

Article Info

Received: 13.02.2017

Accepted: 20.06.2017

DOI:

10.17341/gazimmfd.416417

Keywords:

2-(4-methoxyphenylamino)-
2-oxoethyl methacrylate,
characterization,
thermal properties,
monomer reactivity ratios

ABSTRACT

In this study, the monomer 2-(4-methoxyphenylamino)-2-oxoethyl methacrylate (MPAEMA) was synthesized from sodium methacrylate and 2-chloro-N-(4-methoxyphenyl) acetamide. The structure of monomer FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR was characterized by using spectroscopic techniques. The homopolymer and copolymers of MPAEMA with methyl methacrylate (MMA) were prepared by free radical polymerization method. The poly (MPAEMA) homopolymer and poly (MPAEMA-co-MMA) were characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopic techniques, gel permeation chromatography-GPC and TGA/DTA thermal analysis methods. The copolymers of MPAEMA monomer with MMA at different ratios were synthesized by 15% conversion in the same way and series were formed. Low-conversion copolymer compositions were determined by Elemental Analysis results and characterized by FT-IR and TGA thermal analysis. The monomer reactivity ratios for copolymer systems were calculated using the linear methods Fineman Ross, Kelen Tüdös and the nonlinear method RREVM, and all results were discussed.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: nevin.cankaya@usak.edu.tr / Tel: +90 276 221 21 34 / 2533

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde polimerlerin kullanım sahası giderek genişlemekte ve bunun doğal sonucu olarak da önemleri artmaktadır. Özellikle endüstriyel olarak pek çok kullanım alanı bulunan polimerlerin geliştirilmesi ve farklı özelliklerinin ortaya çıkarılması yönünde büyük ilerlemeler kaydedilmiştir [1]. Polimerler ve türevlerinin çok fazla kullanım sahasına sahip olmalarının nedeni, düşük yoğunluğa, düşük ısı ve elektriksel iletkenliğe, yüksek mekanik dayanım ve esnekliğe sahip olmaları ve diğer malzemelere göre az maliyetle kullanılabilmeleridir. Bu kadar olumlu özelliklerinin yanında, polimerlerin ısı ve ışına karşı duyarlılığı, safsızlıklardan arındırma zorluğu gibi dezavantajları da vardır. Bu olumsuzlukları giderebilmek amacıyla, polimerlerin yapısına çapraz bağ ve halkalı yapıların sokulması ve yapıya reaktif grupların takılması çalışmalarına gidilmiştir [2, 3].

Fonksiyonel polimerlerle ilgili yapılan çalışmalarda monomere bağlı süstitüentin yapısının ve bu yapıya bağlı olarak konumunun, monomerin ve polimerin birçok özelliğini değiştirdiğini göstermiştir [4]. Polimerlerin fonksiyonellesini arttırmak amacıyla en sık kullanılan türlerden biri, akrilat ve metakrilat türevleridir. Metakrilat grubu monomerlerin en önemli özelliklerinden biri optik geçirgenliğe sahip olmalarıdır. Yüksek ışık geçirgenliği, iyi mekanik ve termal dayanıklılıklarından dolayı oldukça geniş kullanım sahasına sahiptirler [5]. Akrilat ve metakrilat içerikli monomer ve polimerlerin uygulama sahası çok geniştir ve gün geçtikçe de bu çalışma alanı artmaktadır. Dolayısıyla bilim adamlarının çalışmaları hızla bu alana doğru kaymıştır [6, 7]. Fiziksel özelliklere karşı dayanıklılığın dışında; biyolojik aktif madde olarak kullanımı, tıp, ortopedi, diş ve dolgusu, ilaç dağıtım sistemleri, biyokimyasal sensörler, yumuşak doku çalışmaları gibi birçok alanda çalışma sahası bulmuştur [8, 9]. Ayrıca, kopolimer reaksiyonları, sistematik değişikliklerin yapılmasında kullanılan en önemli tekniklerden biridir.

Polimerlerin dezavantajlarını gidermek amacıyla kullanılan yöntemlerden biri de iki monomer türünün bir arada bulunduğu kopolimer sentezidir. Kopolimerin kimyasal yapısı yalnızca monomer ünitelerine bağlı değildir, aynı zamanda makromoleküler zincir boyunca monomer türünün zincirlere nasıl dağıldığına da bağlıdır. Bu da o monomerin polimer içinde ne kadar reaktif davrandığıyla ilgilidir [10] bu da kopolimerizasyon kinetiğinin çalışılma önemini arttırmıştır. Reaktivite oranları, kopolimerlerin kompozisyon denklemi için en önemli parametrelerdendir ve monomer çiftlerinin reaktivitesi hakkında bilgi verir [10, 11]. Reaktivite oranlarının hesaplanmasında kullanılan lineer ve lineer olmayan birçok yöntem vardır. Lineer yöntemlerden en sık kullanılanları, Fineman ve Ross [12-14] ve Kelen ve Tüdos [15-17] tarafından geliştirilen düşük dönüşümlerde başarılı hesaplama sonuçları veren yöntemlerdir. Hesaplamalar diferansiyel kopolimerizasyon denklemine

dayanmaktadır [18-20]. Adı anılan yöntemlere ek olarak son zamanlarda, bilgisayar programı kullanarak doğrusal olmayan bir değişken hata modeli (EVM) yöntemi de hesaplamalarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada 2-klor-N-(4-metoksifenil)asetamit, sodyum metakrilat ile reaksiyona sokularak, metoksi grubu içeren metakrilat türü 2-(4-metoksifenilamino) 2-oksoetilmetakrilat (MPAEMA) monomeri sentezlenmiş, sentezlenen monomerin orijinal polimerleri homopolimeri ve yine ticari bir monomer olan metil metakrilat ile kopolimeri hazırlanmıştır. Monomer ve polimerlerin yapısı spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiş, ayrıca termal özellikleri incelenmiştir. Monomerlerin reaktivite oranları, düşük dönüşümde Fineman Ross, Kelen Tüdos ve RREVM (Reaktivite Oranlarında Değişkenlerdeki Hata Metodu) [21-23] metotları kullanılarak hesaplanmıştır.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. Malzemeler (Materials)

Metil metakrilat (MMA-Sigma-Aldrich) ticari monomeri, polimerleşmeyi önlemek amacıyla konulan hidrokinondan uzaklaştırmak amacıyla seyreltik NaOH-baz çözeltisi ile yıkandı. Geleneksel radikalik başlatıcılardan biri olan benzoilperoksit, kloroformda çözülüp metanolde çöktürülerek yeniden kristallendirildi. Polimerizasyon için inert gaz olarak argon gazı; çözücü olarak 1,4-Dioksan ve aseton; çöktürücü olarak etanol ve saf su kullanıldı. Monomer sentezinde polimerleşmeyi önlemek amacıyla durdurucu olarak hidrokinon, faz transfer maddesi olarak Tebax- NaI, p-metoksianilin, trietil amin (NR₃), klorasetil klorür, sodyum metakrilat, kullanıldı ve Sigma-Aldrich firmasından satın alındı. Gerekli olan diğer kimyasallar, saflaştırma işlemine tabi tutulmadan olduğu gibi kullanıldı.

2.2. Karakterizasyon Teknikleri (Characterization Techniques)

¹H ve ¹³C NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektrumları için; DMSO-d₆ (döteryumlanmış dimetil sülfoksit) çözücüsüyle oda sıcaklığında TMS'nin iç standart olarak kullanıldığı Bruker 400 MHz Spektrometre, FT-IR (Fourier Dönüşümlü Infrared) spektrumları için; Perkin Elmer Spectrum Two (UATR) IR Spektrometresi, Termal analizler için; Hitachi 7000 TGA/DTA (Termogravimetrik Analiz/Diferansiyel Termal Analiz) simultane sistem, Polimerlerin ortalama molekül ağırlığının tayini için Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) cihazı; Agilent 1100 series-Gel Permeation Chromatography; Elementel Analiz için; LECO-932 CHNS-O spektrometre kullanıldı.

2.3. 2-(4-Metoksifenil amino)2-oksoetil metakrilat

(MPAEMA) Monomerinin Sentezi

(Synthesis of 2-(4-Methoxyphenylamino)2-oxoethyl methacrylate (MPAEMA) Monomer)

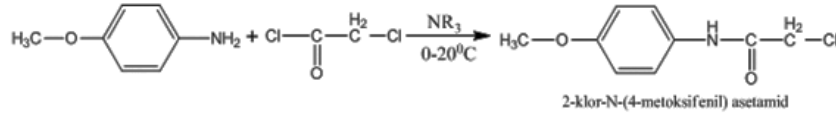
0,017 mol p-metoksianilin aseton içerisinde çözülerek 0,17 mol trietil amin ilave edildi ve sıcaklık 0-5°C'ye getirilerek 500 rpm hızda karıştırıldı. Buz banyosu üzerindeki karışıma

0,175 mol klorasetil klorür damla damla ilave edilerek, reaksiyon çeker ocak altında 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon süresi sonunda elde edilen kahverengi kıvamlı çözelti, oluşan tuzdan uzaklaştırmak amacıyla süzülür. Buzlu su içinde çöktürüldü ve parlak eflatun renkli kristaller elde edildi. Sentezlenen 2-klor-N-(4-metoksifenil) asetamid'in reaksiyon şeması Şekil 1'de gösterilmektedir. Sentezlenen 2-klor-N-(4-metoksifenil) asetamid bileşiği, sodyum metakrilat ile faz transfer maddesi Tebax- NaI, polimerleşmesini önlemek amacıyla hidrokinon ilavesiyle çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılarak geri soğutucu altında 150°C'de reaksiyona girmesi sağlandı. Reaksiyon süresi sonunda safsızlıklardan uzaklaştırmak amacıyla madde süzülür. Çözücünün fazlası vakumlu buharlaştırıcıyla

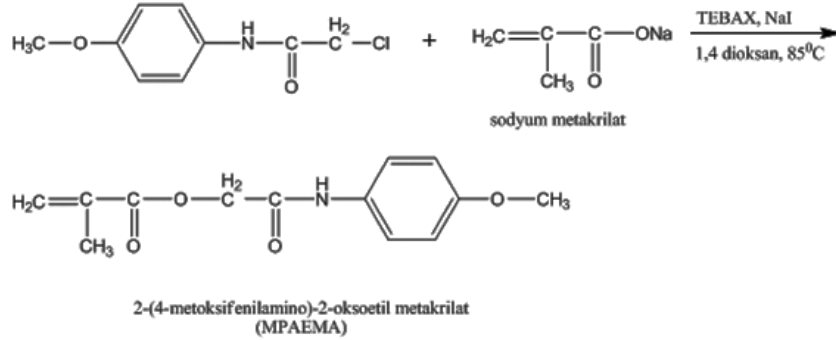
uzaklaştırıldı ve %5'lik NaOH baz çözeltisi ile 3 kere yıkanarak, hidrokinondan uzaklaştırıldı [9, 17]. 2-(4-metoksifenilamino)-2-oksoetil metakrilat (MPAEMA) monomerinin sentezi Şekil 2'de gösterilmektedir.

2.4. MPAEMA'nın Homopolimerizasyonu (Homopolymerization of MPAEMA)

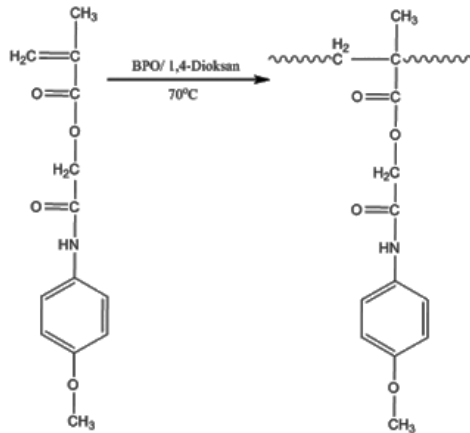
Monomer 1,4-dioksanda çözülerek, %1'lik benzoilperoksit (BPO) başlatıcısıyla argon gazından geçirilerek 70°C'de polimerleşmesi sağlandı. Oluşan homopolimer etil alkol ile safsızlıklardan uzaklaştırmak amacıyla 3 kere kristallendirildi. Homopolimerin sentezi Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 1. 2-klor-N-(4-metoksifenil) asetamid'in sentezi (Synthesis of 2-chloro-N-(4-methoxyphenyl) acetamide)



Şekil 2. MPAEMA monomerinin sentezi (Synthesis of MPAEMA Monomer)



Şekil 3. MPAEMA monomerinin homopolimerizasyonu (Homopolymerization of MPAEMA Monomer)

2.5. MPAEMA'nın Metil metakrilatla Kopolimerizasyonu (Copolymerization of MPAEMA with Methyl methacrylate)

Sentezlenen MPAEMA ve ticari metil metakrilat (MMA) monomerlerinden molce yarı yarıya alınarak homopolimerizasyonda yapılan işlemlerin aynısı kopolimerizasyon sentezinde de gerçekleştirilmiştir. Poli(MPAEMA-ko-MMA) olarak kodlanan kopolimerinin reaksiyonu Şekil 4'de verilmiştir.

2.6. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerler Serilerinin Sentezi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması (Synthesis of Poly (MPAEMA-co-MMA) Copolymers Series and Calculation of Monomer Reactivity Ratios)

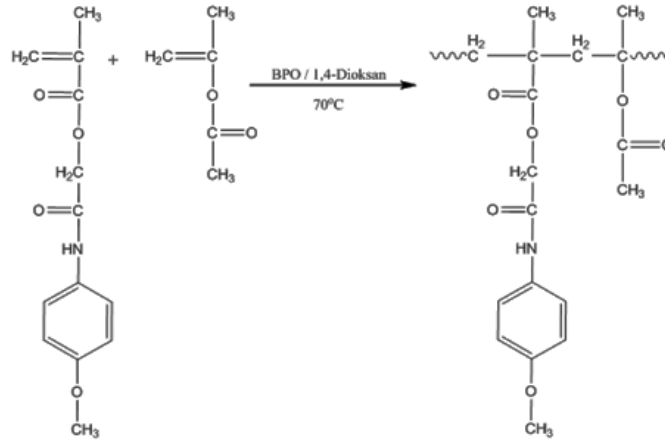
MPAEMA ve MMA monomerlerinden aşağıda belirtilen miktarlarda alınarak %15 düşük dönüşümle 3 saat bekletilerek 5 seri kopolimeri, diğer polimerizasyon sentezlerine benzer olarak hazırlanmıştır. Kopolimer serilerinde monomerlerinin başlangıç bileşimleri %(mol) MPAEMA: %(mol) MMA oranı sırasıyla; 15:85, 30:70,

50:50, 75:25, 85:15 olarak uygulanmıştır. Elementel Analiz sonuçlarına göre de kopolimer bileşimleri belirlenmiştir.

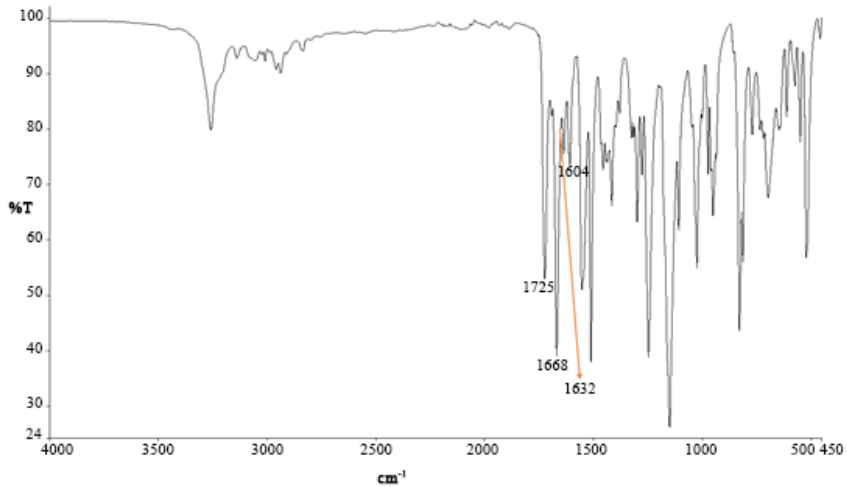
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. MPAEMA Monomerinin Spektroskopik Karakterizasyonu (Characterization of MPAEMA Monomer)

MPAEMA monomerinin FT-IR spektrumunda C-C aromatik gerilmesinin 1604, C=C olefinik gerilmesinin 1632, C=O amit gerilmesinin 1668, C=O ester gerilmesinin 1725, C-H alifatik gerilmesinin 2900 ve N-H gerilmesinin 3300 cm^{-1} 'de pik verdiği görülmüştür. Şekil 5'de MPAEMA monomerinin FT-IR spektrumu verilmiştir. MPAEMA monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spekturumunda; N-H yapısının 9,9 ppm'de, halka protonlarının 7,3 ve 6,7 ppm'de, =CH olefinik protonlarının 5,9, 5,6 ppm'de, O-CH₂ protonlarının 4,6 ppm'de, O-CH₃ protonunun 3,6 ppm'de, C-CH₃ protonunun 1,8 ppm'de pik verdiği görülmüştür. MPAEMA



Şekil 4. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin sentezi (Synthesis of poly(MPAEMA-co-MMA) copolymer)



Şekil 5. MPAEMA monomerinin FT-IR spektrumu (The FT-IR spectrum of MPAEMA Monomer)

monomerinin ^{13}C -NMR spektrumunda; monomer yapısındaki C=O amit karbonunun 166 ppm'de, C=O ester karbonunun 165 ppm'de, halka karbonlarının 155, 132, 121, 114 ppm'de, $\text{CH}_3\text{-C=}$ yapısının 135 ppm'de, =CH olefinik karbonunun 127 ppm'de, $\text{O=C-CH}_2\text{-O}$ yapısının 63 ppm'de, O- CH_3 yapısının 55 ppm'de ve C- CH_3 yapısının ise 18 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Şekil 6'da ^1H -NMR ve Şekil 7'de ^{13}C -NMR spektrumları verilmiştir.

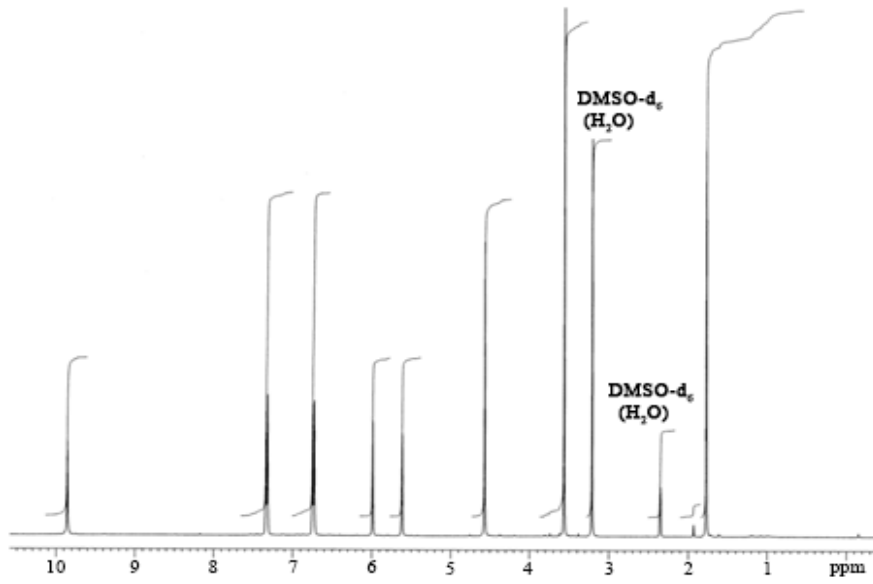
3.2. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin Karakterizasyonu (Characterization of Poly (MPAEMA) Homopolymer)

Poli(MPAEMA) homopolimerinin karakterizasyonu, spektroskopik yöntemlerle yapılmış olup, ısıya karşı

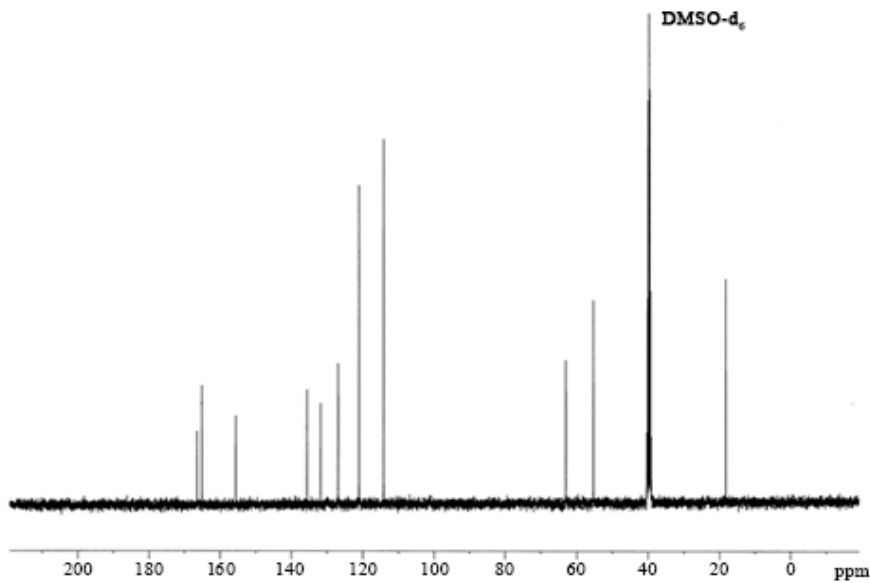
dayanımı TGA/DTA yöntemleriyle araştırılmıştır. Ayrıca, homopolimerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir.

3.2.1. Poli(MPAEMA) homopolimerinin spektroskopik karakterizasyonu (Spectroscopic characterization of poly (MPAEMA) homopolymer)

Poli(MPAEMA) homopolimerinin FT-IR spektrumunda C-O-C simetrik gerilmesinin 1250 ve C-O-C asimetrik gerilmesinin 1500, C=C aromatik gerilmesinin 1602, C=O amit gerilmesinin 1679, C=O ester gerilmesinin 1739, C-H alifatik gerilmesinin ise 2900, N-H gerilmesinin 3300, C=C



Şekil 6. MPAEMA monomerinin ^1H -NMR spektrumu (The ^1H -NMR spectrum of MPAEMA Monomer)



Şekil 7. MPAEMA monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu (The ^{13}C -NMR spectrum of MPAEMA Monomer)

aromatik gerilmesinin 1602 ve C-H aromatik gerilmesinin ise 3400 cm^{-1} 'de pik verdiği görülmüştür. Monomerden farklı olarak homopolimerde C=C 1632 cm^{-1} olefinik gerilmesinin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Monomer yapısındaki C=CH₂ bağı, polimer yapısında -C-CH₂-bağına dönüşmüştür. Poli(MPAEMA) homopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 8'de verilmiştir.

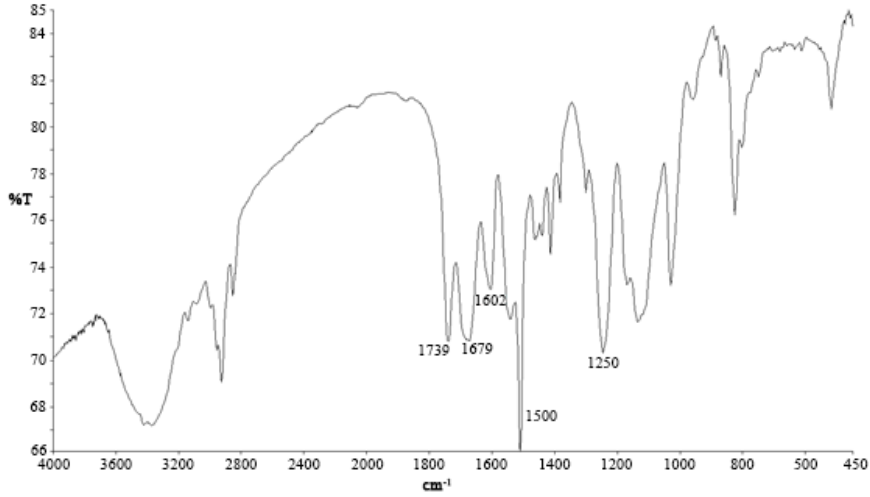
Poli(MPAEMA) homopolimerinin ¹H-NMR spektrumunda N-H yapısının 9,9 ppm'de, halka protonlarının 7,4 ve 6,8 ppm'de, O-CH₂ protonlarının 4,6 ppm'de, O-CH₃ protonunun 3,6 ppm'de, C-CH₃ protonunun 1,1 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Poli(MPAEMA) homopolimerinin ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde; yapısındaki C=O amit karbonunun 177 ppm'de, C=O ester karbonunun 165 ppm'de, halka karbonlarının 155, 132, 121, 114 ppm'de,

O=C-CH₂-O yapısının 55 ppm'de, O-CH₃ yapısının 45 ppm'de ve C-CH₃ yapısının ise 25 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Monomerden farklı olarak homopolimerin ¹H-NMR spektrumunda 5,5-6 ve ¹³C-NMR spektrumunda 127-135 ppm'de gözlenecek olan =CH₂ pikinin kaybolması, homopolimerin oluştuğunu göstermektedir. Poli(MPAEMA) homopolimerinin ¹H-NMR spektrumu Şekil 9'da ve ¹³C-NMR spektrumu Şekil 10'da gösterilmiştir.

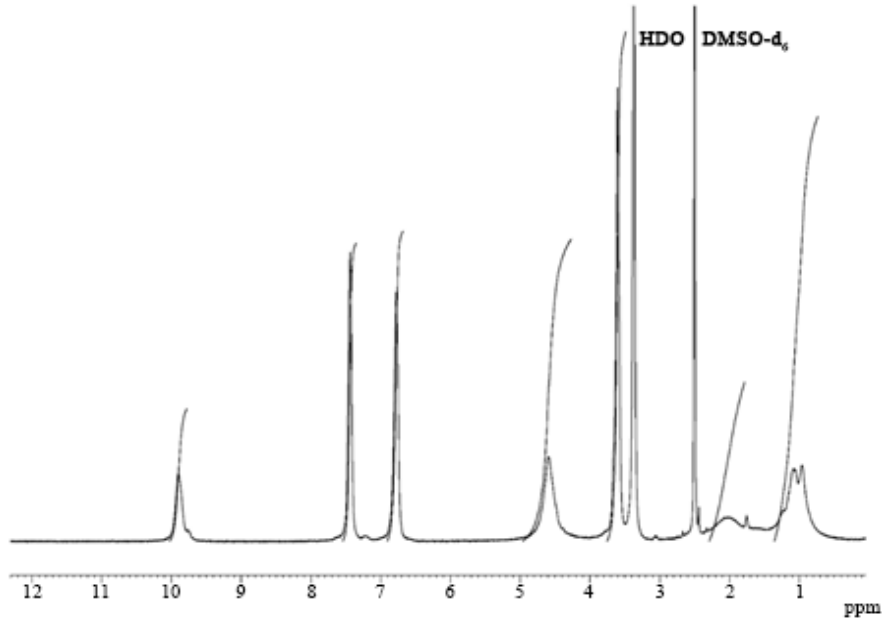
3.2.2. Poli(MPAEMA) homopolimerinin termal analiz sonuçları

(Thermal analysis results of poly (MPAEMA) homopolymer)

Poli(MPAEMA) homopolimerinin TGA ölçümlerinde oda sıcaklığından 10°C/dak ısıtma hızıyla 600°C sıcaklığa kadar çıkılarak elde edilmiştir. TGA eğrisinden elde edilen verilere



Şekil 8. Poli(MPAEMA) Homopolimerinin FT-IR Spektrumu (The FT-IR Spectrum of Poly (MPAEMA) Homopolymer)



Şekil 9. Poli(MPAEMA) homopolimerinin ¹H-NMR spektrumu (The ¹H-NMR spectrum of the poly (MPAEMA) homopolymer)

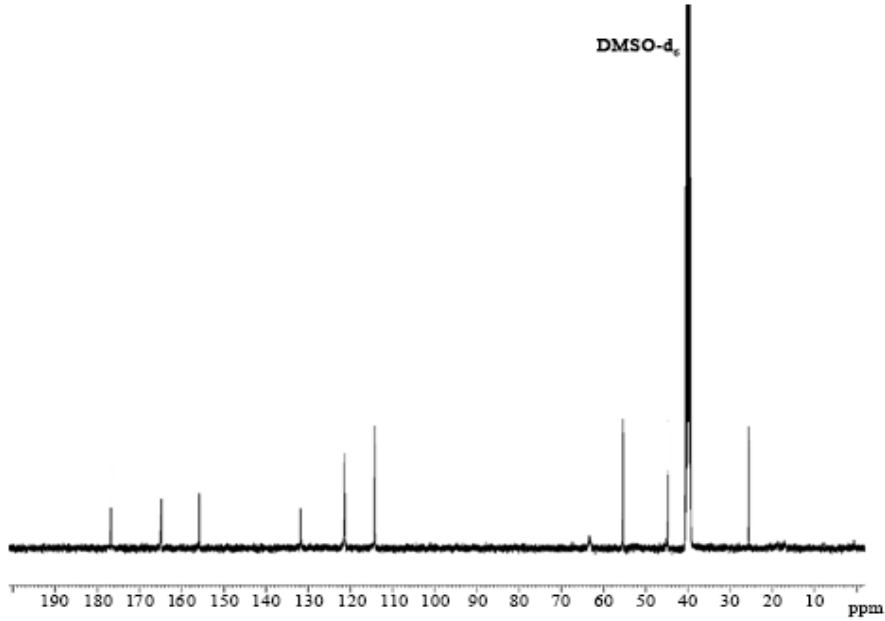
göre homopolimerin başlangıç bozunma sıcaklığı 115°C, %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık 383°C, 500°C'de bıraktığı atığın %17 ve 600°C'de bıraktığı atığın %0 olduğu gözlemlenmiştir. DTA eğrisinden ise T_g (Camsı geçiş sıcaklığı)'nin 130°C ve T_k (Kristallenme sıcaklığı)'nin 540°C olduğu görülmüştür [24]. Poli(MPAEMA) homopolimerinin TGA/DTA eğrileri Şekil 11'de gösterilmektedir.

3.2.3. Poli(MPAEMA) homopolimerinin GPC ölçümleri (GPC measurements of poly (MPAEMA) homopolymer)

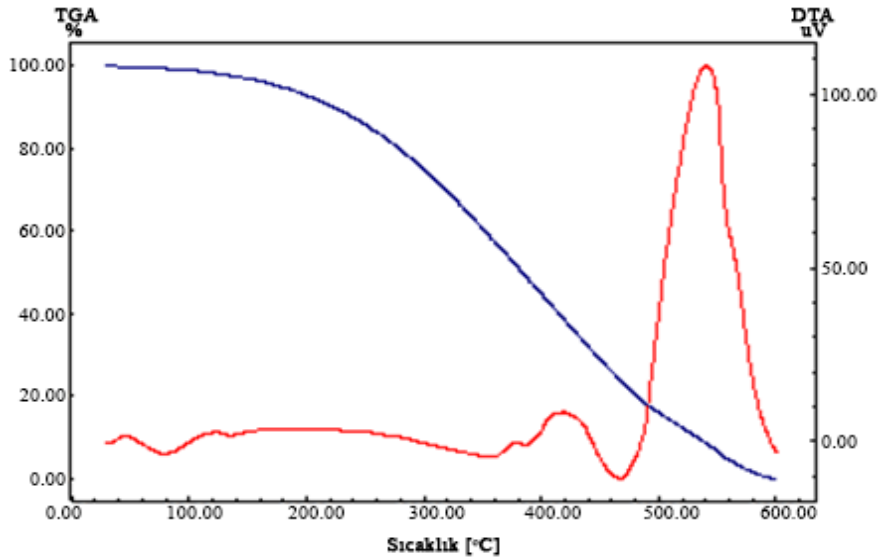
Homopolimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi

(GPC) cihazı ile 25°C'de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1ml/dk. çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da tetrahidrofur kullanılarak, GPC eğrisinden alıkonma hacmine (ml) karşı dedektör cevabı grafiğe geçirilmiştir.

Sayıcı ortalama molekül ağırlığının (M_n)'nin 25009, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının (M_w)'nin 28453, viskozite ortalama molekül ağırlığının (M_v)'nin 28453, Z ortalama molekül ağırlığının (M_z)'nin 32287 olduğu ve bu değerlerin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Polimerlerde heterojenlik indeksinin 1'e yakın olması, molekül ağırlık dağılımları birbirine yakın ve dar olan polimerler elde



Şekil 10. Poli(MPAEMA) homopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu (The ^{13}C -NMR spectrum of the poly (MPAEMA) homopolymer)



Şekil 11. Poli(MPAEMA) homopolimerinin TGA/DTA eğrileri (TGA/DTA curves of poly (MPAEMA) homopolymer)

edilmesi anlamına gelmektedir. Heterojenlik indeksinin (polidispersite) (M_w/M_n) 1'e yakın olduğu ve literatüre uygun olduğu sonucuna varılmıştır [15, 16]. Poli(MPAEMA) homopolimerinin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) eğrileri Şekil 12'de gösterilmektedir.

3.3. Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimerinin Karakterizasyonu (Characterization of Poly (MPAEMA-co-MMA) Copolymer)

Kopolimerinin karakterizasyonu, FT-IR ve NMR spektroskopik yöntemleriyle yapılmış olup, termal davranış özelliklerini araştırmak amacıyla TGA cihazı kullanılmıştır.

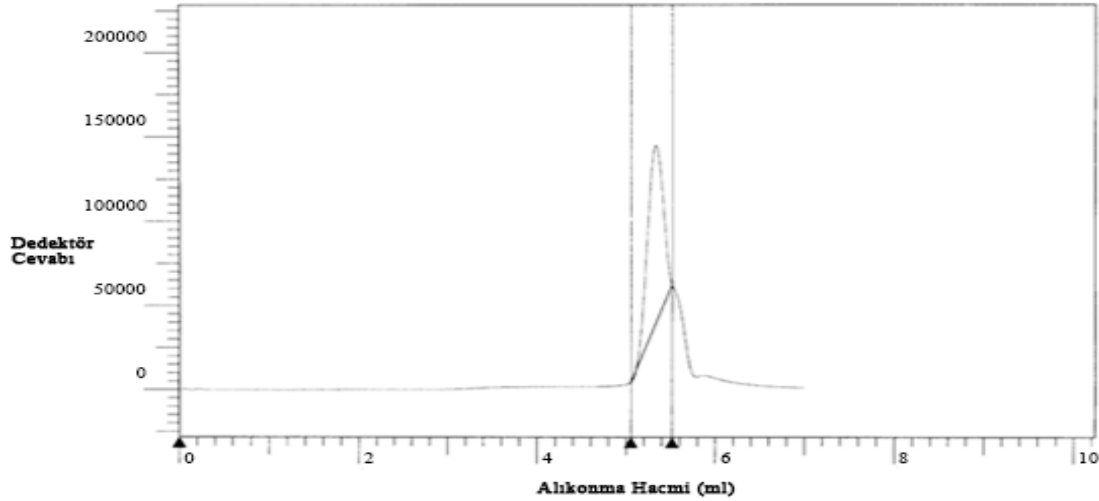
3.3.1. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin spektroskopik karakterizasyonu (Spectroscopic characterization of poly (MPAEMA-co-MMA) copolymer)

Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmesinin 1240 ve 1512, aromatik C=C ve C-H gerilmesinin 1605 ve 3365, C=O amit gerilmesinin 1668, C=O ester gerilmesinin 1730, C-H alifatik gerilmesinin 2800 ve N-H gerilmesinin

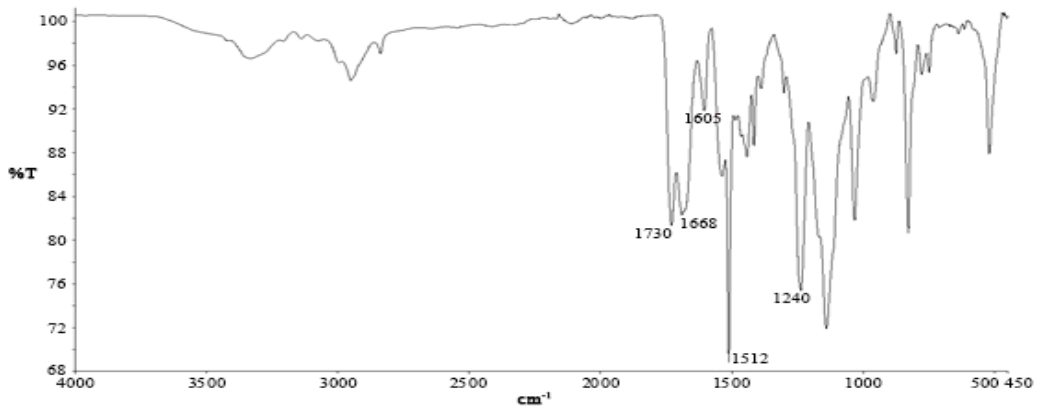
3200 cm^{-1} 'de pik verdiği görülmektedir. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin FT-IR spektrumu Şekil 13'de gösterilmiştir. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin 1H -NMR spektrumunda N-H yapısının 9,9 ppm'de, halka protonlarının 7,5 ve 6,8 ppm'de, O-CH₂ protonlarının 4,6 ppm'de, O-CH₃ protonunun 3,6 ppm'de, C-CH₃ protonunun 1,1 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde; yapısındaki C=O amit karbonunun 177 ppm'de, C=O ester karbonunun 165 ppm'de, halka karbonlarının 156, 132, 121, 114 ppm'de, O=C-CH₂-O yapısının 55 ppm'de, O-CH₃ yapısının 45 ppm'de, C-CH₃ yapısının ise 25 ppm'de pik verdiği görülmüştür. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin 1H -NMR spektrumunu Şekil 14'de ve ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 15'de gösterilmiştir.

3.3.2. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin termal analiz sonuçları (Thermal analysis results of poly (MPAEMA-co-MMA) copolymer)

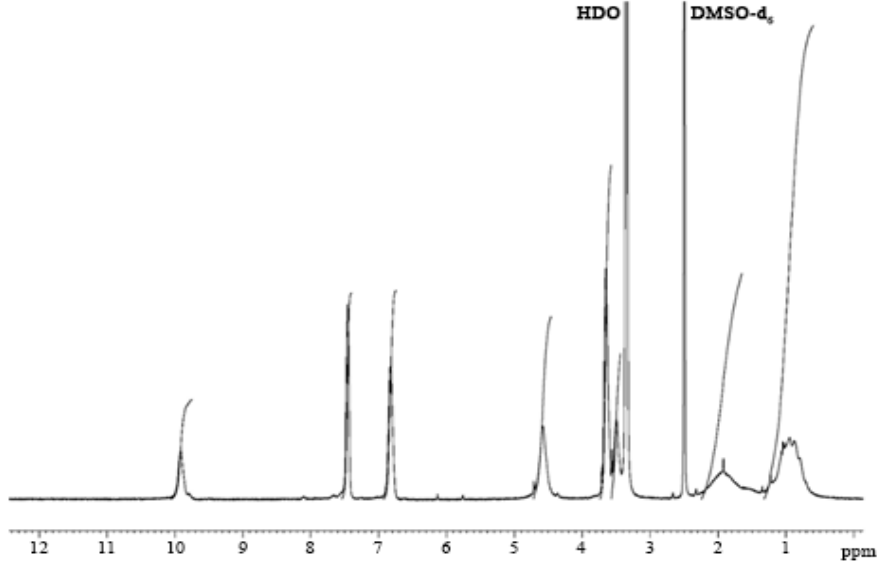
Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin TGA ölçümleri homopolimerde olduğu gibi yapılarak, 500°C sıcaklığa



Şekil 12. Poli(MPAEMA) homopolimerinin GPC eğrileri (The GPC curves of poly(MPAEMA) homopolymer)



Şekil 13. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin FT-IR spektrumu



Şekil 14. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin ¹H-NMR spekturumu
(The ¹H-NMR spectra of the poly (MPAEMA-co-MMA) copolymer)

çıkılarak elde edilmiş ve termogramdan bozunmanın iki kademe gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin TGA eğrisinden elde edilen verilere göre kopolimerin başlangıç bozunma sıcaklığı 160°C, %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık 382°C ve 500°C'de bıraktığı atığın %4 olduğu gözlemlenmiştir. Kopolimerin TGA eğrisi Şekil 16'da verilmiştir.

3.4. Düşük Dönüşümlü Poli(MPAEMA-ko-MMA) Kopolimer Serilerinin Karakterizasyonu ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması (Characterization of Low-conversion Poly (MPAEMA-co-MMA) Copolymer Series and Calculation of Monomer Reactivity Ratios)

Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimer serilerinin karakterizasyonu FT-IR spektrumuyla yapılmış olup, termal analiz çalışmaları da yapılmıştır. Kopolimer serilerinde monomer reaktivite oranlarının hesaplanması, Elementel Analiz sonuçlarından gelen sonuçlara göre yapılmıştır.

3.4.1. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimer serilerinin FT-IR spektrumu (FT-IR Spectrum of Poly (MPAEMA-co-MMA) Copolymer Series)

Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimer serilerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde; MMA miktarının azalmasıyla 1725 cm⁻¹ C=O ester pikinin azaldığı, MPAEMA miktarının artmasıyla 1168 cm⁻¹ C=O amit pikinin arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 17'de poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerlerinin FT-IR spektrumları verilmiştir.

3.4.2. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimer serilerinin termal analiz sonuçları (Thermal analysis results of poly (MPAEMA-co-MMA) copolymer series)

Polimer serilerin termal özelliklerini araştırma parametresi kopolimerde ifade edildiği gibi yapılmıştır. TGA sonuçları,

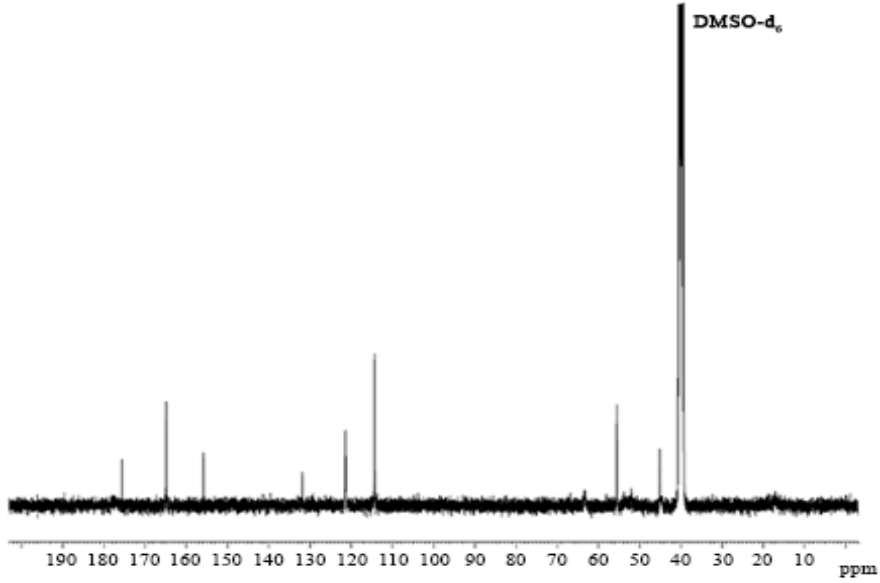
kopolimerlerin kararlılığının kopolimerdeki bileşimlere bağlı olduğunu göstermektedir. Poli(MPAEMA-ko-MMA) serilerinin termogramlarında, bozunma sıcaklığının 163°C'de başlayıp, 223°C'de son bulduğu görülmekte ve bozunmanın iki kademe gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Birinci bozunma basamağının zayıf bağların kopması ve düşük molekül ağırlıklı kısımların buharlaşmasından kaynaklandığı; yüksek sıcaklıkta meydana gelen ikinci bozunmanın ise ana zincirdeki fonksiyonel grupların parçalanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, kopolimerdeki MMA bileşimi arttıkça termal kararlılığın da arttığı görülmektedir [25]. Sonuçlar Şekil 18 ve Tablo 1'de verilmiştir.

3.4.3. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimer serilerinde monomer reaktivite oranlarının hesaplanması (Calculation of monomer reactivity ratios in poly (MPAEMA-co-MMA) copolymer series)

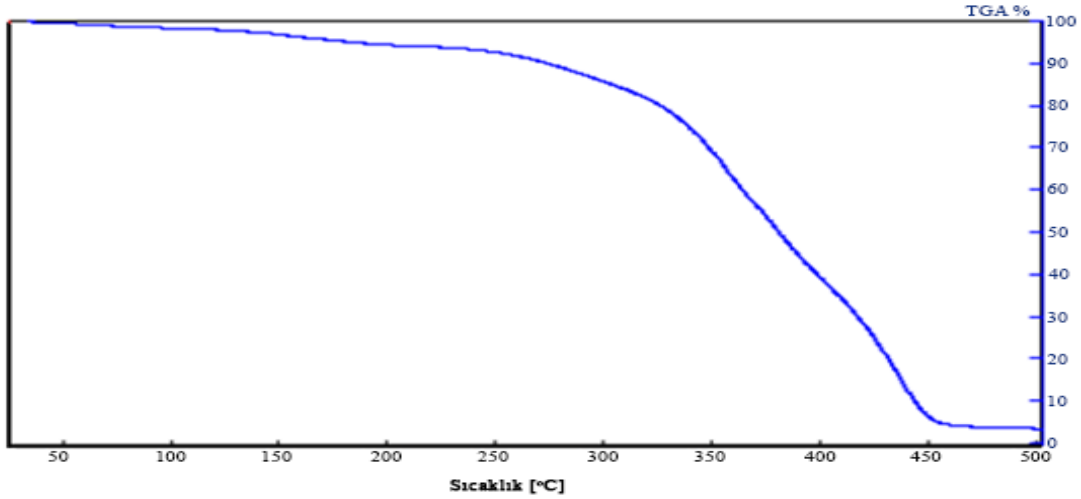
MPAEMA ile MMA'nın çeşitli oranlarda hazırlanmış farklı bileşimlerdeki kopolimer örnekleri, elementel analiz sonuçları, monomerlerin kopolimer bileşimleri ve monomer besleme oranları Tablo 2'de verilmiştir. Elementel analiz sonuçlarına göre monomerlerin bileşim oranları ve %mol kesirleri hesaplanmış ve Tablo 3'deki değerler Kelen Tüdos (KT) ve Fineman Ross (FR) parametreleri için kullanılmıştır.

3.4.3.1. Reaktivite oranlarının kelen tüdos (KT) yöntemi ile bulunması (Determination of reactivity ratios by kelen tüdos (KT) method)

Tablo 3'de verilen η ve ξ değerleri Şekil 19'daki gibi grafiğe geçirilerek doğru denklemi alınmıştır. $\eta = (r_1 + r_2/\alpha) \times \xi - r_2/\alpha$ KT eşitliğinden; doğrunun eğimi $r_1 + r_2/\alpha$ 'ya, kayma ise $-r_2/\alpha$ 'ya eşit olduğundan, $r_1 = 0.521$, $r_2 = 1.183$ ve $r_1 \cdot r_2 = 0.6163$ olarak bulunmuştur [$r_1 : r_{MPAEMA}$ ve $r_2 : r_{MMA}$].



Şekil 15. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin ¹³C-NMR spektrumu
(The ¹³C-NMR spectra of the poly (MPAEMA-co-MMA) copolymer)



Şekil 16. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin TGA eğrisi (The TGA curve of the poly(MPAEMA-co-MMA) copolymer)

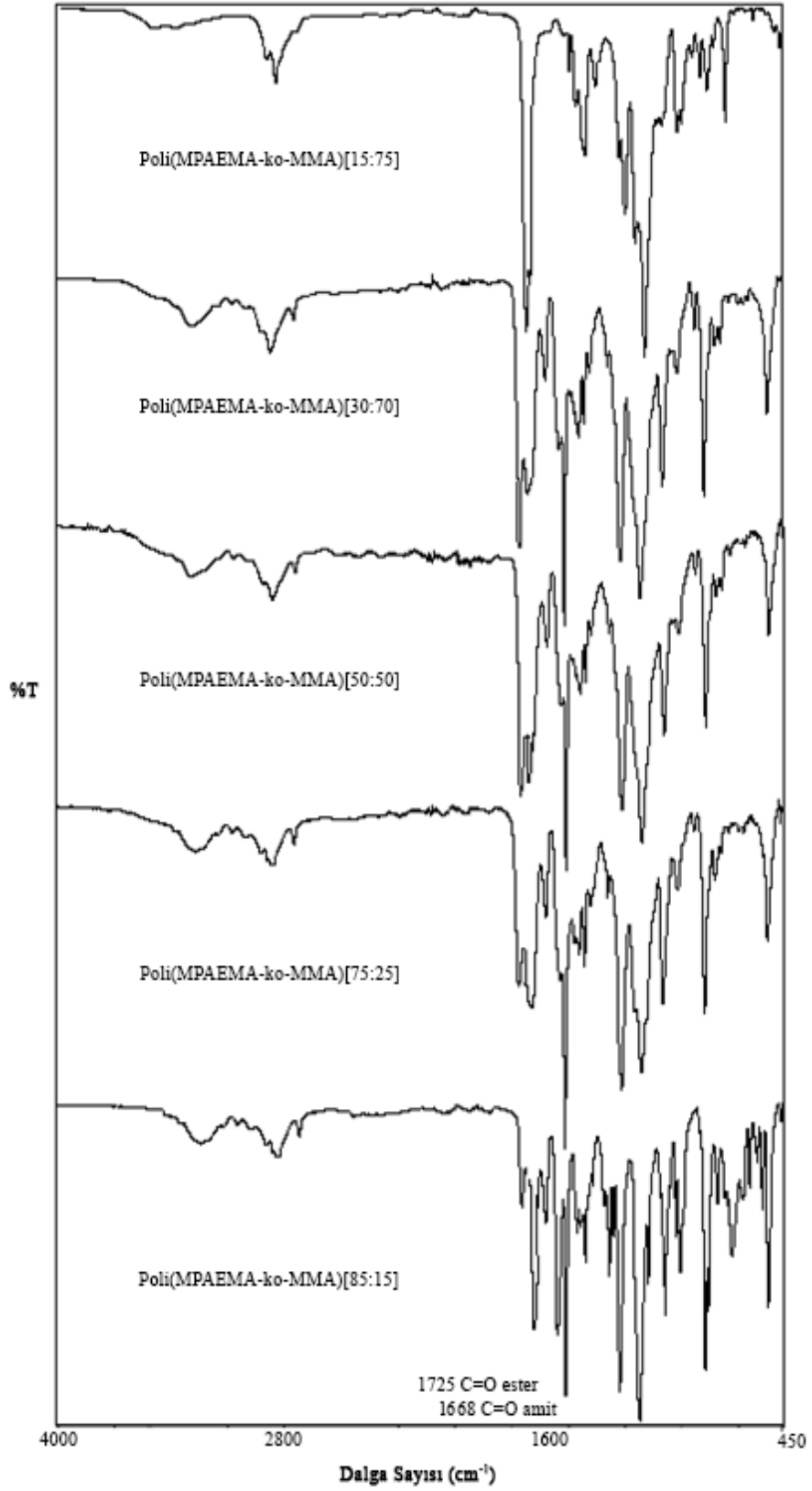
3.4.3.2. Reaktivite oranlarının fineman ross (FR) yöntemi ile bulunması (determination of reactivity ratios by fineman ross (FR) method)

Tablo 3’de verilen H ve G değerleri Şekil 20’de görüldüğü gibi grafiğe geçirilerek doğru denklemi alınmış ve $G=r_1H - r_2$ ve FR eşitliğinden; $r_1=0,515$, $r_2=1,193$ ve $r_1.r_2=0,6144$ olarak bulunmuştur.

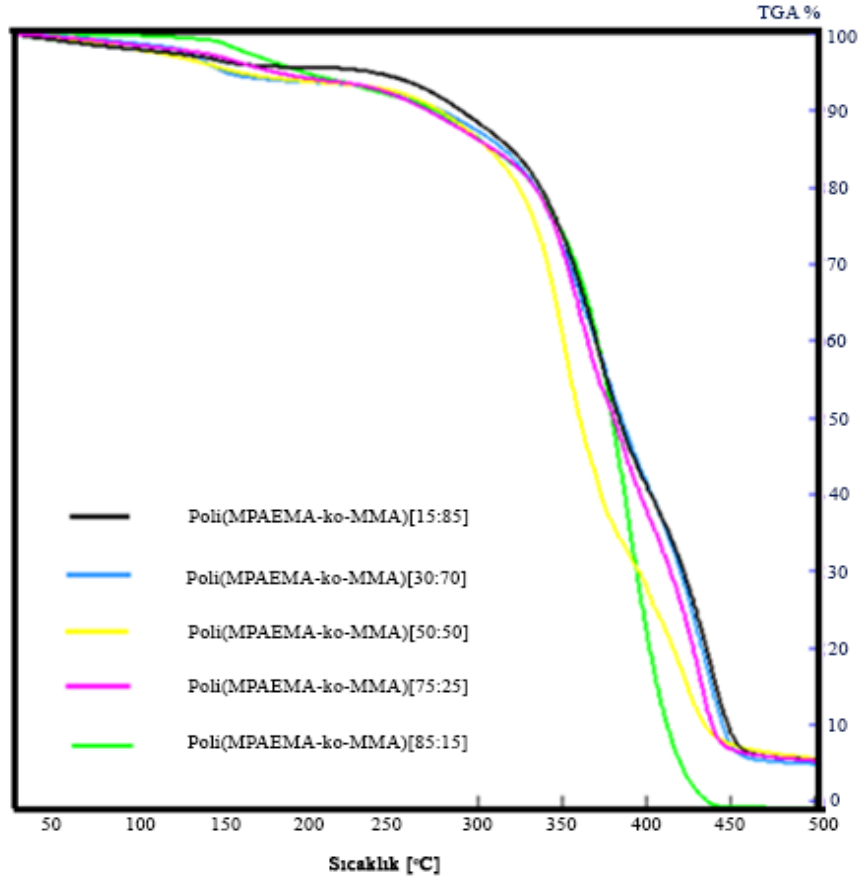
3.4.3.3. Reaktivite oranlarının RREVM metodu ile bulunması (Determination of reactivity ratios by RREVM method)

RREVM (Reaktivite Oranlarında Değişkenlerdeki Hata Metodu) Metodu, reaktivite oranlarını hesaplamada, hatayı en aza indirmek amacıyla bilgisayar yazılım programıyla

yapılmaktadır. Başlangıç monomer bileşimlerinin verileri girilerek hesaplanan RREVM metodu, güvenilirliği oldukça yüksek olan bir programdır. Şekil 21’de program çıktısı verilmektedir. Program çıktısından elde edilen sonuçlar, $r_{MPAEMA} = 0,510$, $r_{MMA} = 1,188$ ve $r_1.r_2=0,6059$ olarak bulunmuştur. Monomer reaktivite oranları hesaplamaları için kullanılan 3 yöntemden elde edilen sonuçların birbirine yakın olduğu görülmüş ve kıyaslamalı olarak Tablo 4’de verilmiştir. $r_{MPAEMA} < 1$, $r_{MMA} > 1$ ve $r_1.r_2 \approx 0,61$ olmasından dolayı, MMA’nın MPAEMA monomerine göre reaksiyona girme isteğinin daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca, $r_1.r_2$ değeri sifira yaklaştıkça ardışık (alternatif) kopolimer, bire yaklaştıkça ideal kopolimer davranış sergilediği bilgisi düşünüldüğünde, elde edilen MPAEMA/MMA kopolimer sisteminin *ideal kopolimer* davranış gösterdiği sonucuna varılmıştır [18, 19], [20, 21].



Şekil 17. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerler serilerinin FT-IR spektrumu
(The FT-IR spectrum of the poly(MPAEMA-co-MMA) copolymers series)



Şekil 18. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimer serilerinin TGA eğrileri
(TGA curves of poly (MPAEMA-co-MMA) copolymer series)

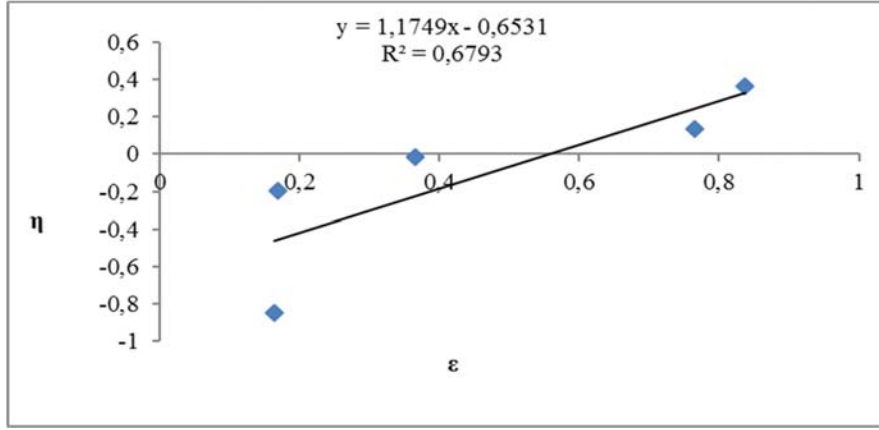
Tablo 1. Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerleri için TGA sonuçları (TGA results for poly (MPAEMA-co-MMA) copolymers)

Kopolimer Serileri	Bozunmanın Başladığı Sıcaklık (°C)	%50 Kütle Kaybının Olduğu Sıcaklık (°C)	500°C'deki %Artık
Poli(MPAEMA-ko-MMA)[15:85]	223	384	7,7
Poli(MPAEMA-ko-MMA)[30:70]	203	386	7,3
Poli(MPAEMA-ko-MMA)[50:50]	202	361	8,8
Poli(MPAEMA-ko-MMA)[75:25]	200	381	8,1
Poli(MPAEMA-ko-MMA)[85:15]	163	380	0

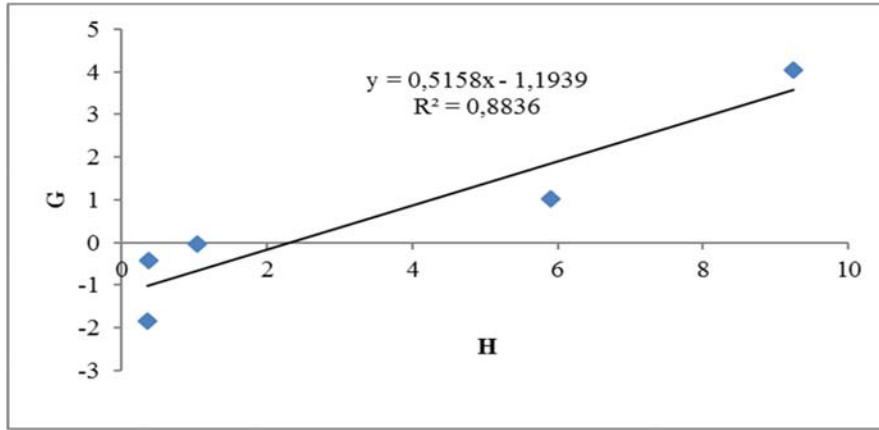
Tablo 2. MPAEMA-ko-MMA kopolimer serilerinin elementel analiz sonuçları ve monomer serilerinin başlangıç ve kopolimerdeki bileşimleri

(Elemental analysis results of MPAEMA-co-MMA copolymer series and the starting and copolymer compounds of the monomer series)

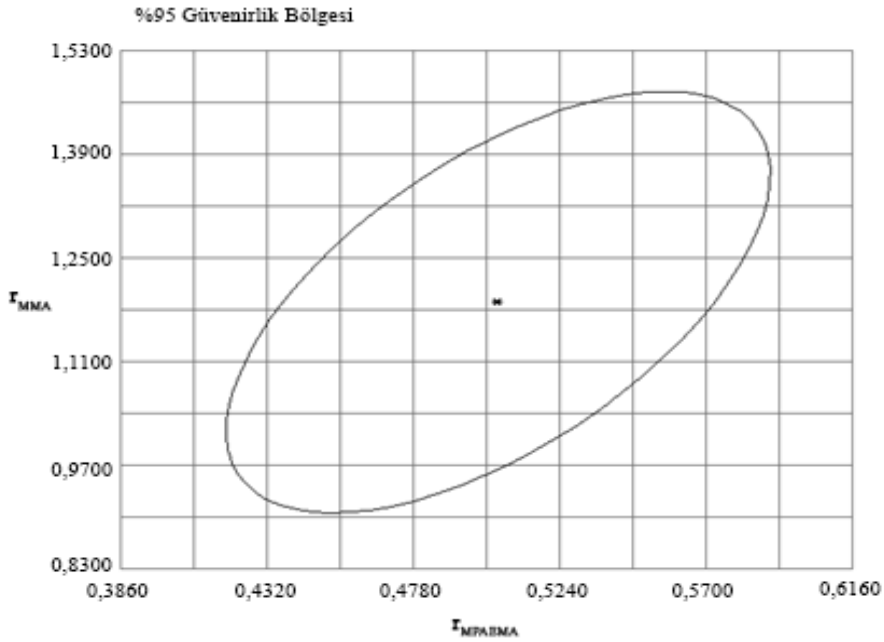
Örnek No	Başlangıç Monomer Bileşimleri		Elementel Analiz değeri (%) N	Kopolimer Bileşimleri (%)	
	M_{MPAEMA}	M_{MMA}		m_{MPAEMA}	m_{MMA}
1	0,15	0,85	1,01	0,0807	0,9193
2	0,30	0,70	3,11	0,3320	0,6680
3	0,50	0,50	3,96	0,4889	0,5111
4	0,75	0,25	4,45	0,6039	0,3961
5	0,85	0,15	5,04	0,7765	0,2235



Şekil 19. KT yöntemi için η - ξ grafiği (η - ξ graph for the KT method)



Şekil 20. FR yöntemini için G - H grafiği (G - H graph for FR method)



Şekil 21. RREVM metodu ile hesaplanan r_1 ve r_2 değerleri için %95 güvenirlilik bölgesi (95% confidence region of r_1 and r_2 values calculated by RREVM method)

Tablo 3. MPAEMA-ko-MMA kopolimer sistemi için KT ve FR parametreleri
(KT and FR parameters for the MPAEMA-co-MMA copolymer system)

Kopolimer	$F=M_1/M_2$	$f=m_1/m_2$	$G=F(f-1)/f$	$H=F^2/f$	$\eta=G/\alpha+H$	$\xi=H/\alpha+H$
1	0,1765	0,0878	-1,8338	0,3548	-0,8467	0,1638
2	0,4286	0,4970	-0,4338	0,3696	-0,1989	0,1695
3	1	0,9566	-0,0454	1,0454	-0,0159	0,3660
4	3	1,5246	1,0323	5,9032	0,1338	0,7652
5	5,6667	3,4743	4,0357	9,2426	0,3651	0,8362

Tablo 4. MPAEMA-ko-MMA kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranları
(The monomer reactivity ratios for MPAEMA-co-MMA copolymer system)

Yöntem	r_{MPAEMA}	r_{MMA}	r_1, r_2
KT	0,521	1,183	0,616
FR	0,515	1,193	0,614
RREVM	0,510	1,188	0,606

 $r_1: r_{MPAEMA}$ ve $r_2: r_{MMA}$

5. SİMGELER (SYMBOLS)

 T_g : Camısı geçiş sıcaklığı T_k : Kristallenme sıcaklığı r_1 : r_{MPAEMA} r_2 : r_{MMA}

MPAEMA: 2-(4-metoksifenilamino)-2-oksoetil metakrilat

KT : Kelen Tüdos

FR : Fineman Ross

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada ilk olarak 2-(4-metoksifenilamino)-2-oksoetil metakrilat (MPAEMA) monomeri, 2-klor-N-(4-metoksifenil)asetamit ile sodyum metakrilattan başarılı bir şekilde sentezlendi. MPAEMA monomerinin orijinal olarak homopolimeri ve metil metakrilat ile kopolimerleri serbest radikalik polimerizasyon yöntemiyle hazırlandı. Monomerin yapısı FT-IR, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri ile Poli(MPAEMA) homopolimerinin yapısı FT-IR, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve TGA/DTA termal analiz yöntemleriyle; Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimerinin yapısı ise FT-IR, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopik teknikleri ve TGA termal analiz yöntemiyle karakterize edildi. Polimerlerin termal özelliklerini belirlemek amacıyla TGA analizleri yapıldığında, başka bir akrilat türevi (metil metakrilat) ilavesiyle polimerlerin termal kararlılığında artış olduğu görüldü. Reaktivite oranlarını bulmak amacıyla yaklaşık %15 dönüşümle sentezlenen Poli(MPAEMA-ko-MMA) kopolimer serileri FT-IR ve TGA ile karakterize edildi. Kopolimer serilerinde metil metakrilat miktarının artmasıyla termal kararlılığın arttığı gözlemlendi. Elementel Analiz sonuçlarına göre azot miktarından belirlenen reaktivite oranları r_{MPAEMA} ve r_{MMA} ; lineer yöntem olan Kelen Tüdos (KT) ve Fineman Ross (FR) ile ve lineer olmayan

yöntem RREVM metodu ile hesaplandı. $r_{MPAEMA} < 1$, $r_{MMA} > 1$ ve $r_1, r_2 \approx 0,61$ olduğundan, elde edilen kopolimerin *ideal kopolimer* davranış gösterdiği bulundu.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışmanın yürütülmesinde 2014/TP06 nolu proje ile mali destek sağlayan Uşak Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Birimine teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- İsmail O., ve Kuyulu, A., Akrilik asit esaslı süper absorban kopolimerlerin sentezi ve bahçe bitkilerine uygulanması, Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi, 3, 33-40, 2003.
- Zengin H.B., Basan S., Ekberov O.H., Maleik Anhidrit-Stiren Kopolimerinin Amid ve İmid Türevlerinin Sentezi ve Isısal Davranışları, Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi, 26 (2), 1-21, 2005.
- Nie L., Narayan R., Grafting cellulose acetate with styrene maleic anhydride random copolymers for improved dimensional stability of cellulose acetate, Journal of Applied Polymer Science, 54, 601-607, 1994.
- Barım G., Coşkun M., (2,3-Difenil-1,3-oksazolidin-5-il) metil metakrilat'ın metil metakrilat ile kopolimerlerinin sentezi, karakterizasyonu ve termal özellikleri, Adıyaman Üniversitesi, Fen Bilimleri Dergisi, 2 (2), 75-85, 2012.
- Soykan C., İlter Z., Alkil metakrilatların glisidilmetakrilat ile kopolimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 17 (1-2), 103-110, 2001.
- Nicholson J.W., Brookman P.J., Lacy O. M., Sayers G.S., Wilson A.D., A study of the nature and formation of zinc polyacrylate cement using Fourier transform infrared spectroscopy, Journal of Biomedical Materials Research, 22, 623-631, 1988.
- Parker S., Braden M., Water absorption of methacrylate soft lining materials, Biomaterials, 10, 91-95, 1989.
- Patel J.N., Dolia M.B., Patel K.H., Patel R.M., Homopolymer of 4-chloro-3-methyl Phenyl Methacrylate and its Copolymers with Butyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios and Antimicrobial Activity, Journal of Polymer Research, 13, 219-228, 2006.

9. Açıkbay Y., Çankaya N., Capan R., Erdogan M., Soykan C., Swelling behavior of the 2-(4-methoxyphenylamino)-2-oxoethyl methacrylate monomer LB thin film exposed to various organic vapors by quartz crystal microbalance technique, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 53 (1), 18–25, 2016.
10. Hemalatha P., Veeraiyah M.K., Kumar S. P., Madegowda N.M., American M. M., Reactivity ratios of n-vinylpyrrolidone-acrylic acid copolymer, *Journal of Polymer Science*, 4 (1), 16-23, 2014.
11. Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley Interscience, New York, 1986.
12. Rajdeo K.S., Ponrathnam S., Pardeshi S., Chavan N.N., Bhongale S.S., Harikrishna R., Ambient Temperature Photocopolymerization of Tetrahydrofurfuryl Methacrylate and Isobornyl Methacrylate: Reactivity Ratios and Thermal Studies, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 52, 982-991, 2015.
13. Çankaya N., Aril gruplu metakrilat monomerinin atom transfer radikal polimerizasyonu, Türkiye Alim Kitapları, morebooks publishing, Lambert Academic Publishing, Saarbrücken-Germany, 2015.
14. Çankaya N., Demirelli, K., Atom transfer radical copolymerization of phenoxy carbonylmethyl methacrylate with methylmethacrylate: their monomer reactivity ratios and thermal stabilities, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 33 (6), 884, 2011.
15. Esen H., Synthesis and characterization of linear dendritic homo and copolymers acrylated behera amine, *Designed Monomers and Polymers*, 18 (8), 745-752, 2015.
16. Tudos F., Kelen T., Turcsanyi B., Kennedy J.P., Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. VI. A comprehensive critical reexamination of oxonium ion copolymerizations, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 19, 1119–1132, 1981.
17. Çankaya N., Temüz M.M., Characterization and Monomer Ratios of Grafted Cellulose with N-(4-nitrophenyl) acrylamide and Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Cellulose Chemistry and Technology*, 46 (9-10), 551-558, 2012.
18. Çankaya N., Temüz M.M., Monomer Reactivity Ratios of Grafted Cellulose with N-cyclohexylacrylamide and Methyl Methacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Cellulose Chemistry and Technology*, 48 (3-4), 209-215, 2014.
19. Erol I., Kolu S., Copolymers of a new methacrylate monomer bearing oxime ester and ether with methyl methacrylate: synthesis, characterization, monomer reactivity ratios, and biological activity, *Journal of Applied Polymer Science.*, 120, 279–290, 2011.
20. Ilter Z., Soykan C., Solmaz A., Copolymers of 7-Methoxy-2-Acetyl Benzofuryl Methylmethacrylate With Styrene: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios and Determination of Kinetic Parameters With Thermogravimetric Analysis, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 52, 175–185, 2015.
21. Nanjundan S., et al., Homopolymer of 4-benzoylphenyl Methacrylate and its Copolymers with Glycidyl Methacrylate: Synthesis, Characterization, Monomer Reactivity Ratios and Application as Adhesives, *React. and Func. Polym.* 62, 11-24, 2005.
22. Soykan C., Delibas A., Coskun R., Novel copolymers of 4-chloronaphthyl methacrylate with acrylonitrile: determination of monomer reactivity ratios and antimicrobial activity, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 46, 250-267, 2009.
23. Soykan C., Yakuphanoglu F., Sahin M. Synthesis, Antimicrobial Activity and Semi-conducting Properties of Novel 2-(4-Chloro-1-Naphtyloxy)-2-Oxoethyl Methacrylate with 2-(Diethylamino)Ethyl Methacrylate Copolymers, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 50, 953–965, 2013.
24. Kaştan A., Yalçın Y., Ünal H., Talaş Ş., Investigation on thermal properties of nanoclay added polyamide 6 / high density polyethylene (HDPE) composites, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University* 32 (1) 89-99, 2017.
25. Orman F., Altınten A., Temperature controlled synthesis of polystyrene/clay nanocomposites and their characterizations, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (2), 303-312, 2017.