



(2,3-Difenil-1,3-oksazolidin-5-il)metil Metakrilat'ın Metil Metakrilat ile Kopolimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özellikleri

Gamze Barım^{1*}, Mehmet Coşkun²

¹Adiyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adiyaman/TÜRKİYE

²Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ/TÜRKİYE
gbarim@adiyaman.edu.tr

Özet

Bu çalışmada (2,3-difenil-1,3-oksazolidin-5-il)metil metakrilat (DOMMA), glisidil metakrilat (GMA) ile N-benziliden anilinin SnCl₄ katalizörü yanında kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Bu monomerin homopolimerizasyonu ve metil metakrilat monomeri ile kopolimerizasyonu, α - α' -Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı varlığında dioksan çözeltisinde 70 °C'de serbest radikalik yolla gerçekleştirildi. Monomer, homopolimer ve kopolimerlerin karakterizasyonunda FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanıldı. Homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları DSC, termal kararlılıkları TGA ile araştırıldı. Homopolimerin molekül ağırlığı GPC ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: 1,3-Oksazolidin, Metakrilat, Karakterizasyon, Kopolimer, Termal kararlılık.

Copolymers of (2,3-Diphenyl-1,3-oxazolidin-5-yl)methyl Methacrylate with Methyl Methacrylate: Synthesis, Characterization and Thermal Properties

Abstract

In this work, (2,3-diphenyl-1,3-oxazolidin-5-yl)methyl methacrylate(DOMMA) was synthesized by condensation reaction of N-benzyliden aniline with glycidyl methacrylate (GMA) in the presence of SnCl₄ as catalyst. Homopolymerization and copolymerization of this monomer with methyl methacrylate were carried out by free radical polymerization in

dioxane solution using α - α' -Azobisisobutyronitrile (AIBN) as initiator at 70 °C. FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques were used in characterization of the monomer, homopolymer and copolymers. The glass transition temperature and thermal stabilities of the homopolymer and the copolymers were investigated by DSC and TGA, respectively. The molecular weight of the homopolymer was determined by GPC.

Keywords: 1,3-Oxazolidin, Methacrylate, Characterization, Copolymer, Thermal stability.

Giriş

Günümüzde fonksiyonel polimerler, hem yapılarında buldukları fonksiyonel grubun özelliği hem de makromoleküler özelliklerinin incelenmesi bakımından sentezlenmiş ve çeşitli amaçlar için kullanımları araştırılmıştır [1-4]. Bu polimerlerle ilgili yapılan çalışmalar sentezlenen monomere bağlı süstitüentün yapısının ve konumunun monomerin birçok özelliğini değiştirdiğini göstermiştir [5, 6]. Bu amaçla en yaygın olarak kullanılan polimerlerden biri de metakrilat esaslı polimerlerdir. Akrilik ve metakrilik esaslı polimerler uygulama alanları geniş olan çok yönlü malzemelerdir. Tıp alanında, ortopedik [7], diş dolgusu [8] ve yumuşak doku uyumlu malzemelerin [9] geliştirilmesinde akrilat/metakrilat türü polimerlerden yararlanılmıştır. Bu uygulama alanlarına ek olarak son yıllarda biyolojik aktif madde olarak kullanılabilen metakrilat esaslı polimerler de sentezlenmiştir [10]. Aromatik akrilat ve metakrilatlar aromatik halkanın varlığından dolayı yüksek reaktif monomerlerdir. Poli(fenil metakrilat)lar yüksek gerilme kuvvetine, yüksek termal kararlılığa ve akrilat türü polimerlerle karşılaştırıldığında ana zincirde alfa metil grubunun varlığından dolayı daha yüksek yumuşama sıcaklığına sahiptir. Bu sebeple fotorezist [11], deri için yapıştırıcı [12-14], fotosensitif [15], biomateryal [16, 17] ve optikal telekomünikasyon malzemelerinin [18] hazırlanmasında geniş uygulama alanı bulurlar.

1,3-oksazolidin grubu içeren bileşikler amino alkollerin aldehitlerle reaksiyona sonucu sentezlenir [19]. Oksazolidin grubu taşıyan bileşikler biyolojik ve fizyolojik aktivite gösteren, önemli teknik özelliklere sahip fonksiyonel bileşiklerdir [20, 21]. Bu bileşikler konformasyon analizi [22] ve bileşik yapısıyla reaktifliği arasındaki ilişkiler üzerine teorik çalışma nesnesi olarak da kullanılırlar [23].

Bu çalışmada, glisidil metakrilat N-benziliden anilin schiff bazıyla reaksiyona sokularak yapısında 1,3-oksazolidin halkası içeren yeni bir metakrilat türü monomer sentezlenmiş, sentezlenen monomerin metil metakrilat ile farklı oranlarda kopolimerleri

hazırlanmıştır. Polimerlerin yapısı spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiş, termal özellikleri incelenmiştir.

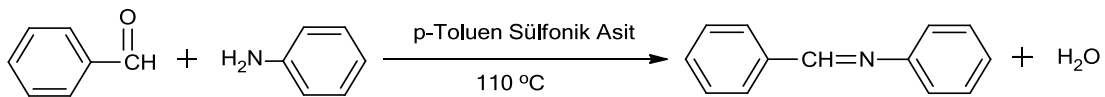
Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan anilin, glisidil metakrilat ve metil metakrilat vakumlu destilasyon yöntemi ile saflaştırıldı. Çözücü olarak kullanılan karbontetraklorür, P₂O₅ üzerinden 3-4 saat kaynatıldıktan sonra damıtılarak kullanıldı. Başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit kloroformda çözülüp, metil alkolde çöktürülerek yeniden kristallendirildikten sonra vakumlu desikatörde kurutuldu. Kullanılan diğer kimyasallar maddeler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadı. Polimerizasyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için Argon gazı kullanıldı.

Polimerlerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları, Jeol 90 MHz NMR spektrometresinde CDCl₃'ün çözücü, TMS'nin iç standart olarak kullanılmasıyla oda sıcaklığında çekildi. IR spektrumları ise Matson 1000 FT-IR spektrometresiyle NaCl pencere üzerinde film haline getirilerek alındı. DSC ve TGA ölçümlerinde Shimadzu DSC-50 ve TGA-50, molekül ağırlıkları ölçümlerinde Waters 510 HPLC pompalı GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) kullanıldı.

N-Benziliden Anilin'in Sentezi

Üç ağızlı 1000 mL'lik reaksiyon balonuna 100 g (1 mol) benzaldehit, 93 g (1 mol) taze damıtılmış anilin, 0.2 g p-toluen sülfonik asit ve 300 mL toluen konularak mekanik karıştırıcıyla karıştırıldı. Reaksiyon balonunun diğer ağızlarına dean stark düzeneği, geri soğutucu ve termometre yerleştirildi. Reaksiyona 110 °C'de dean stark düzeneğinde 1 mol su (18 mL) toplanıncaya kadar devam edildi.



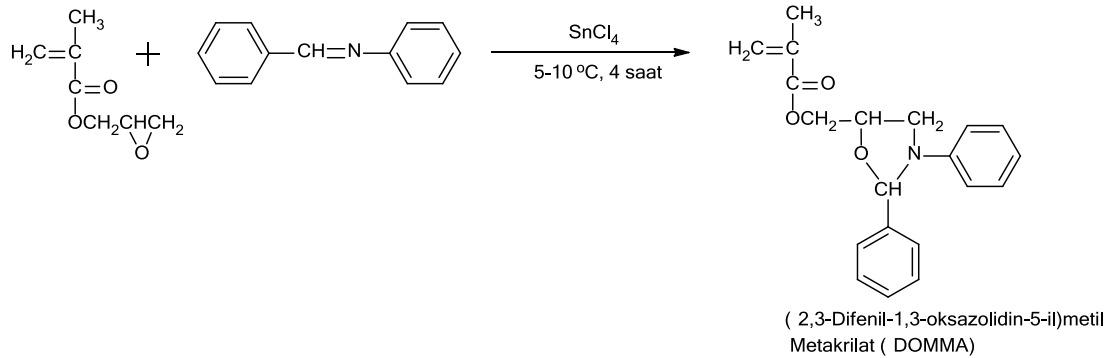
Şema 1. N-Benziliden Anilin'in Sentezi

Reaksiyon sonunda ortamdaki toluen döner buharlaştırıcıda destillendi. Elde edilen madde etil alkolde yüksek sıcaklık da çözülerek, etil alkol-buz karışımında kristallendirilip vakumlu etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Verim: %72, e.n: 55 °C

IR (KBr, cm⁻¹): 3100-3000 (aromatik C-H); 1690 (-CH=N-); 1600,1500,1450 (Aromatik C=C); 750 (mono süstitüe benzen için aromatik C-H).

(2,3-Difenil-1,3-oksazolidin-5-il)metil Metakrilat (DOMMA) Monomeri'nin Sentezi

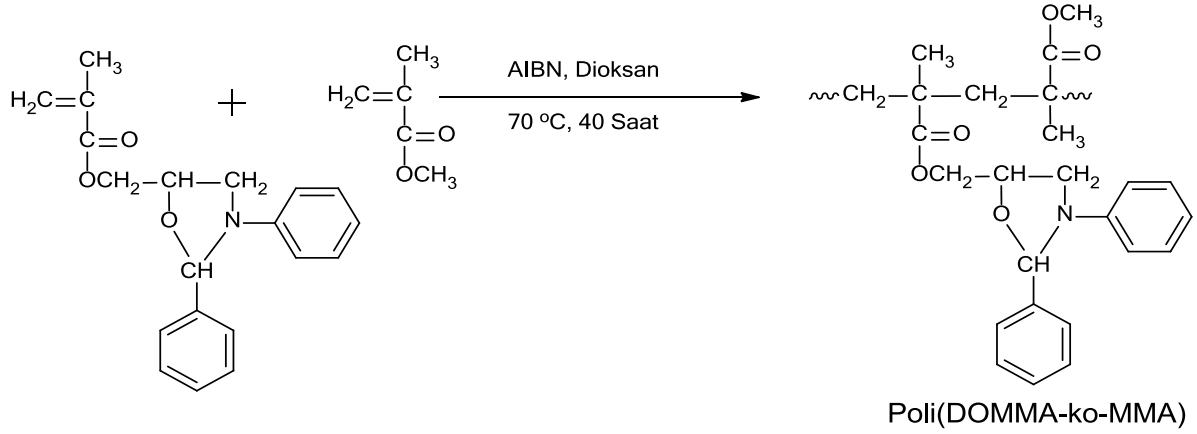
Üç ağızlı 500 ml'lik bir reaksiyon balonuna 31.24 g (0.22 mol) glisidil metakrilat (GMA) ve 36.2 g (0.2 mol) N-benziliden anilin konuldu. Üzerine 100 mL kuru CCl₄ ilave edilerek mekanik karıştırıcıyla karıştırılmaya başlandı. Reaksiyonda katalizör olarak 50 mL CCl₄'de çözünen 2.35 gr (0.02 mol) SnCl₄ kullanıldı. Reaksiyon balonunun diğer ağızlarına termometre ve katalizör ilavesi için damlatma hunisi yerleştirildi. Katalizör reaksiyon ortamına 5-10 °C'de 1 saat süreyle damla damla ilave edildi. Katalizör ilavesi bittikten sonra reaksiyona oda sıcaklığında 3 saat daha devam edildi. Bu süre sonunda reaksiyon ortamına 50 mL soğuk su eklenerek 5 dakika sonra reaksiyon durduruldu. Sulu reaksiyon karışımı CCl₄ ile üç defa ekstrakte edildi. CCl₄'lü faz bir toplama kabına alınarak içerisine yeterli miktarda susuz MgSO₄ eklenip kurumaya bırakıldı. Süzme işlemi sonunda elde edilen monomerin çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılarak, az miktarda hidrokinon ilave edildi. Bu karışım vakum destilasyonu ile 2 mmHg'da 155 °C'de destillenerek (2,3-difenil-1,3-oksazolidin-5-il)metil metakrilat (DOMMA) monomeri elde edildi [22].



Şema 2. DOMMA Monomerinin Sentezi

Damıtılan monomerdeki hidrokinonu uzaklaştırmak için monomer CCl₄ fazına alınarak % 5'lik KOH çözeltisi ile iyice yıkandı ve su ile nötr oluncaya kadar ekstrakte edildi. Çözücü fazında bulunan monomer yeterli miktarda susuz MgSO₄ üzerinden kurutulurak CCl₄ çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Verim: % 52

IR (KBr, cm⁻¹): 3100-3000 (aromatik C-H); 2950-2850 (Alifatik C-H); 1726 (C=O); 1640 (Olefinik C=C); 1600 (Aromatik C=C); 1220, 1166 (C-O-C); 780 (Mono süstitüe benzen için aromatik C-H). ¹H-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 1.91 (s, 3H, CH₃); 3.25-4.05 (m, 2H, CH₂-N); 4.05-4.62 (m,3H, CHO ve CH₂O); 5.86-6.00 (1H, -OCH(C₆H₅)N-); 5.54-6.09 (2H, =CH₂); 6.50- 7.60 (m, 10H, C₆H₅-). ¹³C-NMR (CDCl₃, δ, ppm): 19.2 (-CH₃); 52.20 (-CH₂N);



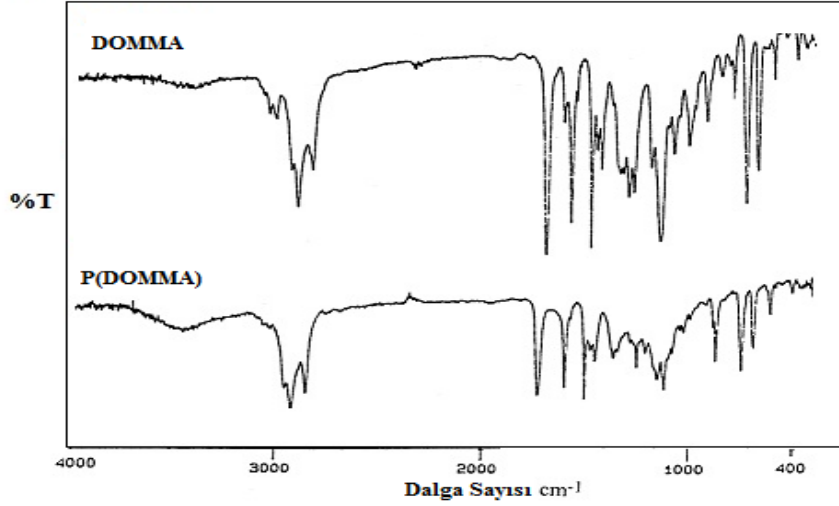
Şema 4. DOMMA-MMA Kopolimerinin Sentezi

Polimerleşme reaksiyonları 70 °C'ye ayarlı bir yağ banyosunda 40 saat süreyle gerçekleştirildi. Elde edilen kopolimerler, polimer çözeltisinin yaklaşık 10 katı kadar etil alkol-su karışımında çöktürülerek vakumlu etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

IR (KBr, cm^{-1}): 3010-3000 (aromatik C-H); 2965-2865 (Alifatik C-H); 1740 (C=O); 1600 (Aromatik C=C); 1250 (C-O-C); 750 (Mono süstitüe benzen için aromatik C-H). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 0.92-2.00 (- CH_3 ve - CH_2 -); 2.9-4.05 (CH_2 -N); 3.36 (OCH_3); 4.16 (CH_2O); 4.56 (CHO); 5.09-6.04 (- $\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$ -); 6.63- 7.60 (C_6H_5 -). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , δ , ppm): 19.30 (- CH_3); 44.80, 50.30, 46.90 (- CH_2 -); 51.7 (OCH_3); 54.5 (tersiyer C); 68.3 (CH_2O); 73.50 (CHO); 92.60 (- $\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$ -); 145.50-113.20 (C_6H_5 -); 177.60 (C=O).

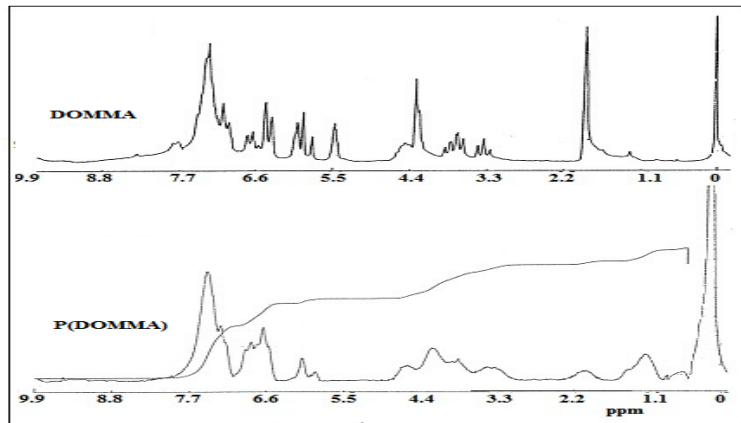
Sonuçlar ve Tartışma

(2,3-Difenil-1,3-oksazolidin-5-il)metil metakrilat monomeri, glisidil metakrilat ile N-benziliden anilinin CCl_4 çözücüsü varlığında SnCl_4 katalizörü yanında kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Bu monomerin homopolimerizasyonu ve metil metakrilat monomeri ile kopolimerizasyonu, α - α' -Azobisisizobütironitril başlatıcısı kullanılarak dioksan çözücüsünde 70 °C'de serbest radikalik yolla gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik veriler kullanılarak aydınlatıldı.



Şekil 1. DOMMA ve Poli(DOMMA)'nın IR Spektrumu

DOMMA monomerinin IR spektrumunda 1640 cm^{-1} 'de olefinik C=C gerilme titreşiminin varlığı (Şekil 1), $^1\text{H-NMR}$ 'da $5.54, 6.09\text{ ppm}$ 'de $=\text{CH}_2$, $3.25-4.05\text{ ppm}$ 'de $\text{CH}_2\text{-N}$ ve $5.86-6.00\text{ ppm}$ 'de $-\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N-}$ protonlarının oluşması (Şekil 2) ile $^{13}\text{C-NMR}$ 'da 93.8 ppm 'de $(-\text{OCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N-})$ ve 121.9 ppm 'de $=\text{CH}_2$ karbon sinyallerinin varlığı monomer oluşumuna dair en karakteristik piklerdir.

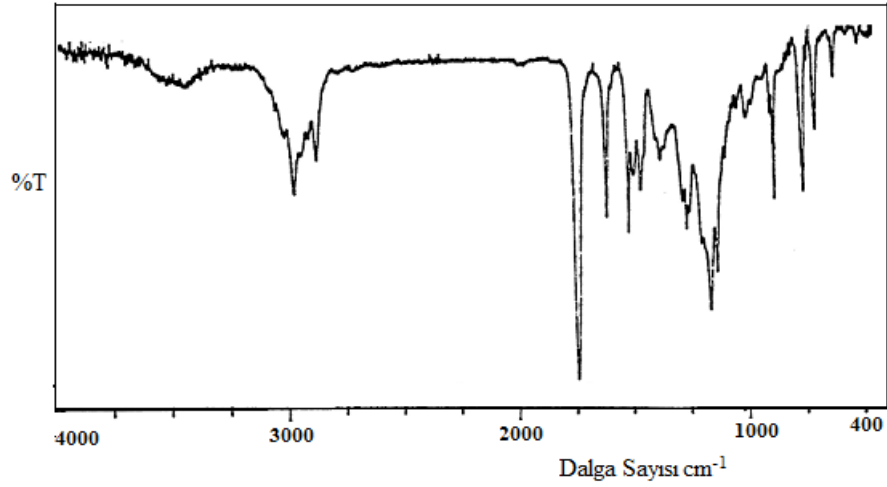


Şekil 2. DOMMA ve Poli(DOMMA)'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Spektroskopik verilerde monomer oluşumunu gösteren piklerin kimyasal kayma değerlerinde meydana gelen değişimler incelenerek homopolimerin sentzlendiğine karar verilmiştir. Homopolimerin IR spektrumunda, olefinik çift bağa ait 1640 cm^{-1} 'deki pikin ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda $6.09-5.54\text{ ppm}$ 'deki piklerin kaybolması polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca homopolimerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ana zincirde

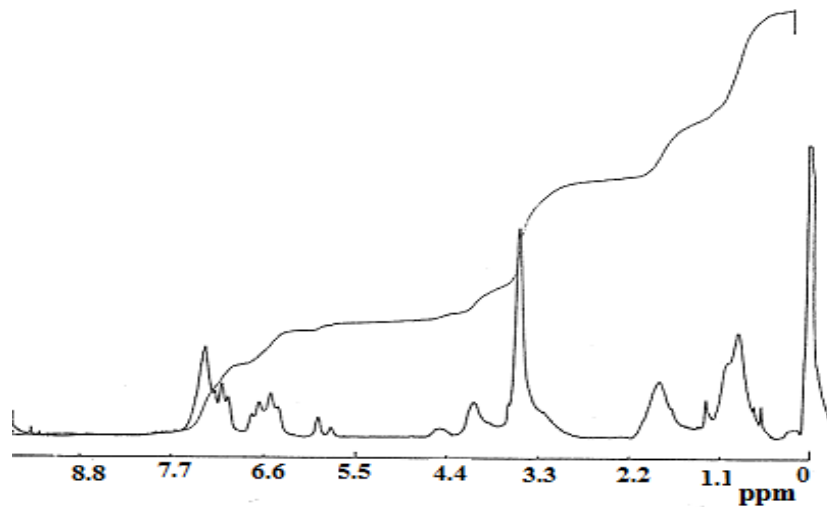
45.2 ppm'de $-CH_2$ ve 54.7 ppm'de tersiyer karbona ait pikin varlığı homopolimer oluşumunu göstermektedir. Homopolimerizasyonun gerçekleştiğine dair diğer önemli bir gözlem polimerleşmeyle konjügasyonun ortadan kalkmasından dolayı IR spektrumunda karbonil gerilme titreşiminin 1726 cm^{-1} 'den 1740 cm^{-1} 'e kaymasıdır.

DOMMA monomeri ile DOMMA-MMA kopolimerlerinin verileri birbirleri ile karşılaştırıldığında kopolimerlerin sentezlendiğine dair en önemli gözlem IR spektrumunda 1640 cm^{-1} 'de olefinik çift bağa ait pikin kaybolması ve monomerde 1740 cm^{-1} 'de gözlenen karbonil gerilme titreşiminin kopolimerde 1726 cm^{-1} 'e kaymasıdır (Şekil 3).



Şekil 3. P(DOMMA0.23-ko-MMA)'nın IR spektrumu

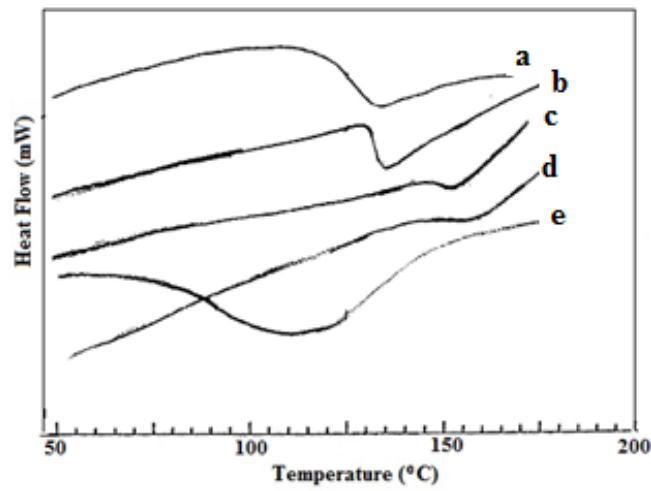
$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3.36 ppm'de (Şekil 4) ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda ise 51.68 ppm'de metoksi grubuna ait piklerin gözlenmesi kopolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.



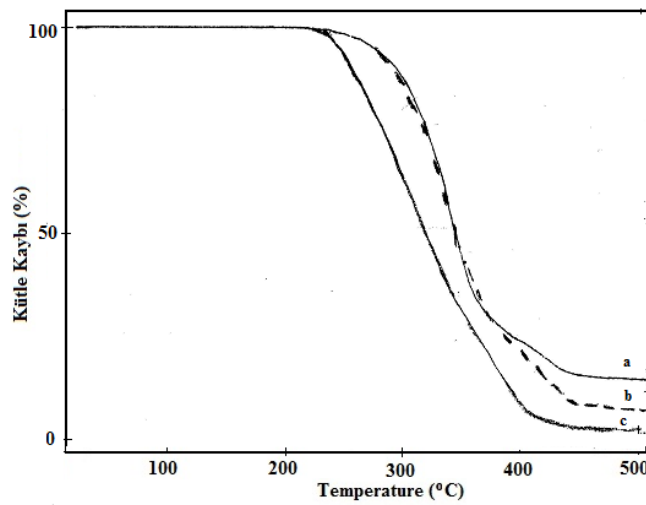
Şekil 4. Poli(DOMMA0.23-ko-MMA)'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Termal Analiz Çalışmaları

Sentezlenen polimerlerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre(DSC) ile incelenen camısı geçiş sıcaklıkları Poli(DOMMA), Poli(MMA), Poli(DOMMA0.09-ko-MMA), Poli(DOMMA0.40-ko-MMA), Poli(DOMMA0.64-ko-MMA) için sırasıyla 95, 125, 120, 115, 105 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 5). Kopolimerlerin camısı geçiş sıcaklıkları homopolimerlerinin camısı geçiş sıcaklıkları arasında beklenirken bunların üstünde çıkması pozitif sapmayı gösterir. Bu durum, kopolimer içerisinde MMA birimleri ve DOMMA birimleri arasındaki çekim etkilerinin, MMA birimleri ile DOMMA birimlerinin kendi aralarındaki çekim etkilerinden daha güçlü olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. P(DOMMA) ve P(DOMMA-ko-MMA) nın DSC eğrileri a) P(DOMMA0.09-ko-MMA), b) P(DOMMA0.23-ko-MMA), c) P(DOMMA0.40 ko-MMA), d) P(DOMMA0.64-ko-MMA), e) P(DOMMA)



Şekil 6. P(DOMMA-ko-MMA) nın TGA eğrileri a) P(DOMMA0.64-ko-MMA), b) P(DOMMA0.40-ko-MMA), c) P(DOMMA0.09-ko-MMA)

Polimerlerin Termogravimetrik Analiz(TGA) ile incelenen başlangıç bozunma sıcaklıkları Poli(DOMMA), Poli(MMA), Poli(DOMMA0.09-ko-MMA), Poli(DOMMA0.40-ko-MMA), Poli(DOMMA0.64-ko-MMA) için sırasıyla 262, 250, 243, 223, 221 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 6). DOMMA-MMA kopolimerlerinin bozunma sıcaklıklarının, homopolimerlerinin bozunma sıcaklıklarının altında çıkması, bu polimerlerin birbirinin termal kararlılığını azalttığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 6'da görüldüğü gibi kopolimerler % 1-13 oranlarında artık bırakmıştır. Bu durum kopolimer içerisinde DOMMA birimlerinin artmasına paralel olarak artık oranlarının arttığını göstermektedir.

Sentezlenen DOMMA homopolimerinin THF çözücüsünde jel geçirgenlik kromatografisi(GPC) yöntemiyle ortalama molekül ağırlıkları bulundu. Buna göre, ağırlıkça ortalama molekül kütlesi $M_w=143887$, sayıca ortalama molekül kütlesi $M_n=25996$ ve heterojenlik indisi $M_w/M_n=5.53$ olarak belirlendi.

Sonuç olarak, bu çalışmada DOMMA monomeri, glisidil metakrilatın $SnCl_4$ katalizörü yanında N-benziliden anilin ile reaksiyonundan sentezlendi. Elde edilen monomerin homopolimeri ve metil metakrilatla farklı oranlarda bir seri kopolimeri hazırlandı. Sentezlenen bileşikler spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi ve termal özellikleri incelendi.

Kaynaklar

- [1] B. Yactine, A. Ratsimihety, F. Ganachaud, *Polym. Adv. Technol.*, 2010, **21**, 139–149.
- [2] T. Fresvig, P. Ludvigsen, H. Steen, O. Reikeras, *Med. Eng. Phys.*, 2008, **30**, 104–108.
- [3] M. Ishio, T. Terashima, M. Ouchi, M. Sawamoto, *Macromolecules.*, 2010, **43**, 920–926.
- [4] I. Erol, *J. Fluorine. Chem.*, 2008, **129**, 613–620.
- [5] I. Erol, S. Kolu, *Journal of Applied Polymer Science.*, 2011, **120**, 279–290.
- [6] C. Soykan, A. Delibas, R. Coskun, *J. Macro. Sci. Part A: Pure and Appl. Chem.*, 2009, **46**, 250-267.
- [7] K. B. Kwarteng, *SAMPE Quarterly.*, 1988.
- [8] S. Parker, M. Braden, *Biomaterials.*, 1989, **10**, 91.
- [9] J. W. Nicholson, P. J. Brookman, O. M. Lacy, G. S. Sayers, A. D. Wilson, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1988, **22**, 623.

- [10] J. N. Patel, M. B. Dolia, K. H. Patel, R. M. Patel, *J. Polym. Research.*, 2006, **13**, 219-228.
- [11] K. Ichimura, Y. Nishio, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1987, **25**, 1579–1590.
- [12] P. S. Vijayanand, R. Arun Prasath, R. Balaji, S. Nanjundan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, **85**, 2261–2270.
- [13] P. G. Vijayaraghavan, B. S. R. Reddy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **61**, 936–943.
- [14] C. S. Jone Selvamalar, P. S. Vijayanand, A. Penlidis, S. Nanjundan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, **91**, 3602–3604.
- [15] R. Balaji, D. Grande, S. Nanjundan, *Polymer.*, 2004, **45**, 1089–1099.
- [16] S. C. Pandey, N. Rather, A. Singh, *J. Polym. Mater.*, 1999, **16**, 253–258.
- [17] A. Arun, B. S. R. Reddy, *Biomaterials.*, 2005, **26**, 1185–1193.
- [18] M. Johnck, L. Muller, A. Neyer, J. W. Hofstraat, *Eur. Polym. J.*, 2000, **36**, 1251–1264.
- [19] D. L. Rakhmankulov, V. V. Zorin, F. N. Latypova, S. S. Zlot-skii, *Khim. Getterotsikl. Soedia.*, 1982, **4**, 435.
- [20] E. S. Kurmaeva, O. B. Chalova, R. F. Khazipov, D. K. Kladze, E. A. Kantor, D. L. Rakhmankulov, *Inventor's Certificate, No: 1211258 (1983); Syul. Izobr.*, 1986, **6**, 118.
- [21] D. Bonerjje, S. Mukerjje, N. K. Dutta, B.N Mitra, *Indian J. Chem.*, 1971, **8**, 799-800.
- [22] D. L. Rakhmankulov, R. A. Karakhanov, S. S. Zlotskii, E. A. Kantor, U. B. Imashev, A. M. Syrkin, *Itogi Nauki i Tekhniki, Ser. Tekhnol. Organ. Veshchestv, Moscow: VINITI*, 1979, **5**, 287.
- [23] D. L. Rakhmankulov, V. V. Zorin, E. M. Kuramshin, S. S. Zlotskii, L. N. Zorina, L. G. Sergeeva, V. V. Sherepovets, *Methods of Investigation of Reactivity of Organic Compounds., Ufa: GINTL[Reaktiv]*, 1999.