

## ALKİL METAKRİLATLARIN GLİSİDİLMETAKRİLAT İLE KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Cengiz SOYKAN<sup>1</sup>, Zülfıye İLTER<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Erciyes Üniversitesi, Yozgat Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Yozgat/TÜRKİYE

<sup>2</sup>Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ/TÜRKİYE

**Özet:** Bu çalışmada, glisidilmetakrilatın (GMA), 1,4-dioksan çözeltisinde 60°C'de benzoilperoksitin başlatıcı olarak kullanılmasıyla alkil metakrilatlar ile kopolimerleri hazırlandı. Kopolimerlerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR teknikleriyle karakterize edildi. Kopolimerlerin çözünürlük parametreleri ve yoğunlukları sırasıyla titrasyon ve yüzdürme metotlarıyla belirlendi. Kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ve molekül kütleleri DSC ve GPC ölçümleriyle belirlendi. TGA çalışmaları ile kopolimerlerin sıcaklıkla bozunmalarındaki depolimerizasyon aktivasyon enerjileri (E<sub>a</sub>) hesaplandı.

**Anahtar Kelimeler :** Glisidilmetakrilat, Alkil Metakrilat, Kopolimer, Camsı Geçiş Sıcaklığı, Aktivasyon Enerjisi

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPOLYMERS OF ALKYL METHACRYLATES WITH GLYCIDYL METHACRYLATE

**Abstract:** In this work, copolymers of glycidylmethacrylate (GMA) were prepared with alkyl methacrylates in 1,4-dioxane solution at 60°C by using benzoylperoxide as initiator. The structures of copolymers were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR techniques. The solubility parameters and densities of copolymers were determined by titration and flotation methods, respectively. The glass transition temperatures and molecular mass of copolymers were determined by DSC and GPC measurements. The activation energies (E<sub>a</sub>) on the thermal decomposition of copolymers were calculated by TGA studies.

**Keywords :** Glycidylmethacrylate, Alkyl Methacrylate, Copolymer, Glass Transition Temperature, Activation Energy

### 1. Giriş

Glisidilmetakrilat (GMA), molekülünde epoksi grubu  $(-\text{CH}-\text{CH}_2)$  olan bileşiktir. Epoksi grubunun yüksek reaksiyon kabiliyetinden dolayı, kolayca birleşme reaksiyonları verirler [1]. Bu reaksiyonlar, epoksi halkasının açılması ve hidroksil grubunun meydana gelmesiyle gerçekleşir. Sanayide epoksitten elde edilen epoksi reçineleri ısıya, kimyasal maddelere, çözücülere ve suya dayanıklı sert malzemelerdir. Isıtılınca azot gazı açığa çıkaran azo bileşikleriyle karıştırılarak köpük yapımında kullanılır [2].

Glisidilmetakrilat monomeri, akrilat ve metakrilat monomerleri yanına eklendiğinde farklı özelliklere sahip kopolimerler elde edilmektedir. Epoksi grubu içeren polimerler doku ve idrarda çözünme özellikleri nedeniyle biyolojik aktif madde olarak kullanılır [3,4].

Metakrilat grubu monomerlerin en önemli özelliği optik berraklığıdır. Yüksek ışık geçirgenliği, iyi mekanik ve termal dayanıklılıklarından dolayı oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptirler [5,6]. Glisidilmetakrilat (GMA) radikaline karşı farklı alkil akrilatların reaktiflik oranları Dhal ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve bulunan sonuçlar karşılaştırılmıştır [7]. GMA-alkil akrilatların fizikomekanik özellikleri Babu ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır [8]. Etil akrilat - n-bütül metakrilat kopolimer sisteminin reaktiflik oranları <sup>1</sup>H-NMR sistemi ile

belirlenmiştir [9]. Akrlat ve metakrilat monomerlerini içeren kopolimerlerin bileşimini belirlemek, monomer ünitelerinin yapısal birimlerinin benzerliği yüzünden analitik teknikler ile hesaplamak zordur. Genellikle ultraviyole (UV) ve infrared (IR) spektroskopik metodları yapısal olarak farklı fonksiyonel birimlere sahip monomer bileşimlerini hesaplamada kullanılır. GMA monomeri yapısında bulunan epoksi grubunun <sup>1</sup>H-NMR'de verdiği piklerinin farklılığından dolayı hazırlanan kopolimerlerin bileşimleri integrasyon yöntemi ile hesaplanabilir [10,11].

Bu çalışmada, glisidilmetakrilat'ın alkilmetakrilatlar ile kopolimerizasyonu amaçlandı. Bunun için glisidilmetakrilat'ın alkilmetakrilatlar ile mol olarak %50 : %50 oranlarında kopolimerleri hazırlandı ve kopolimerlerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopik teknikleriyle karakterize edildi. Hazırlanan kopolimerlerin bazı fiziksel parametreleri tayin edildi.

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1 Kimyasal Maddeler

Glisidilmetakrilat (Merck) : 75°C'de 5 mmHg'da vakumlu destilasyon ile saflaştırıldı.

Metilmetakrilat (MMA), Etilmetakrilat (EMA) ve Bütilmetakrilat (BMA) (Merck): Monomerler önce % 5'lik seyreltik NaOH çözeltisi ile yıkanarak hidrokinonları uzaklaştırıldı.

MMA: 32°C (70 mmHg), EMA: 45°C (60 mmHg) ve BMA: 73°C (5 mmHg)'de vakumlu destilasyon ile saflaştırıldı. Benzoilperoksit (Merck) : Kloroformda çözülüp metil alkolde çöktürülerek yeniden kristallendirildikten sonra vakumlu desikatörde kurutuldu. Kullanılan diğer kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı. Polimerizasyon tüplerindeki havayı uzaklaştırmak için Argon gazı kullanıldı.

### 2.2 Kullanılan Cihazlar

Polimerlerin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Gemini Varian 200 MHz NMR spektrometresinde CDCl<sub>3</sub>'ün çözücü, TMS'nin iç standart olarak kullanılmasıyla oda sıcaklığında çekildi. IR spektrumlarının alınmasında Mattson 1000 FT-IR spektrometre, DSC ve TGA ölçümlerinde Shimadzu DSC-50 ve TGA-50, molekül ağırlıkları ölçümlerinde Waters 510 HPLC pompalı GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) kullanıldı.

### 2.3 Glisidilmetakrilat'ın Alkil Metakrilatlar İle Kopolimerizasyonu

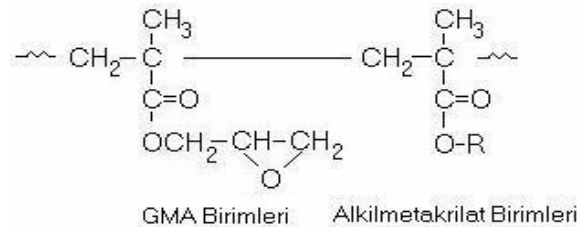
Saflaştırılan GMA ve alkil metakrilat monomerlerinden mol olarak % 50:% 50 oranlarında kopolimerler hazırlandı. Kopolimerizasyon için kullanılan kimyasal maddeler Tablo 1de verilmiştir.

Tablo 1. Poli(GMA), Poli(GMA-ko-Alkil Metakrilat)'leri hazırlanırken kullanılan kimyasal maddeler

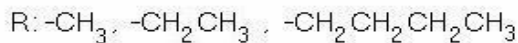
	Kopolimerlerdeki							GMA'nın Mol (Fraksiyonu)
	GMA (gr)	MMA (gr)	EMA (gr)	BMA (gr)	Bz <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr)	Dioksan (ml)	Verim (%)	
Poli (GMA)	1.42	-	-	-	0.0014	5	46	-
Poli(GMA-ko-MMA)	1.42	1.0			0.0024	10	40	0,62
Poli(GMA-ko-EMA)	1.42	-	1.14		0.0025	10	48	0,56
Poli(GMA-ko-BMA)	1.42	-	-	1.42	0.0028	10	39	0,59

Kopolimerizasyonlar 60°C'de 14 saat süreyle gerçekleştirildi. Her bir polimer 100 ml civarında metanol içine damla

damla ilave edilerek çöktürüldü. Elde edilen polimerler önce açık havada daha sonra 40°C'ye ayarlı vakumlu etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Daha sonra verimleri gravimetrik olarak hesaplandı. Kopolimerdeki GMA'nın oranları <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarından integrasyon yöntemiyle hesaplandı [10,11]. Kopolimerlerin monomer ünitelerinin yapısı aşağıdaki gibidir:



Her bir GMA molekülünde 10 proton, ve her bir alkil metakrilat molekülünde 5+ alkil grubu sayısı kadar proton vardır, fakat GMA sadece 3 tane epoksi protonu içermektedir. Bu yaklaşımdan GMA-MMA kopolimeri için aşağıdaki eşitlik türetilbilir:



$$\frac{\text{Epoksi reçinelerinin şiddeti (I}_A)}{\text{Kopolimerdeki alifatik protonların şiddeti (I}_a)} = \frac{3m_1}{7m_1 + 8m_2} \quad (1)$$

Burada,  $m_1$  = Kopolimerdeki GMA'nın mol fraksiyonu,  $m_2$  = Kopolimerdeki Alkil metakrilat (MMA)'ın mol fraksiyonu ve  $m_2 = 1 - m_1$  olduğundan, (1) eşitliğinden;

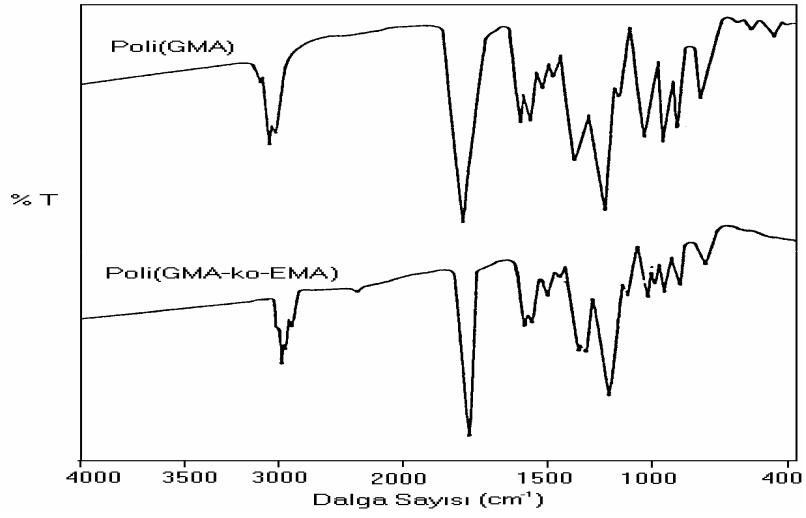
$$m_1 = \frac{8I_A}{3I_a + I_a} \quad (2)$$

eşitliği türetilbilir. Eşitlik (2) de, hazırlanan kopolimerlerin bileşimleri hesaplanmıştır.

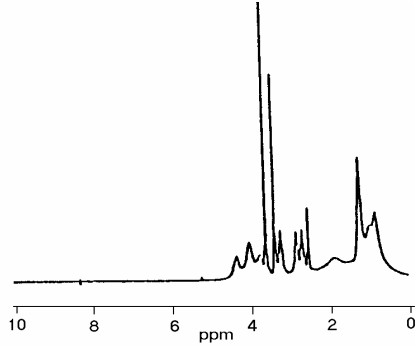
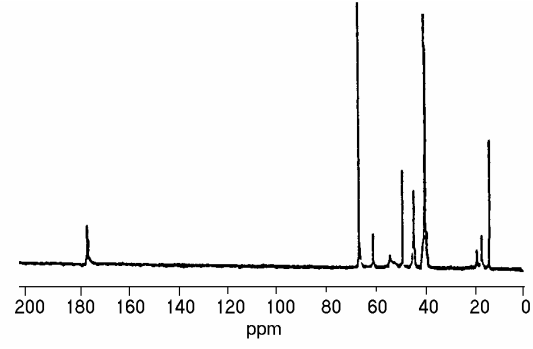
### 3. Sonuçlar ve Tartışma

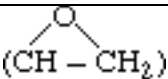
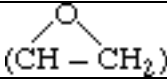

#### 3.1 (GMA-Alkil Metakrilat) Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

Kopolimerlerin IR spektrumları (Şekil 1) NaCl disk üzerinde film oluşturularak alındı. Yapılarda fonksiyonel gruplar aynı olduğundan sadece (GMA-EMA) kopolimeri için karakterizasyon verilmiştir. Spektrumdaki başlıca absorpsiyon pikleri şöyledir: 1740 cm<sup>-1</sup> C=O (ester) gerilme titreşimi, 1244 cm<sup>-1</sup> epoksi halkasındaki simetrik halka gerilme titreşimi, 760 cm<sup>-1</sup> epoksi halkasındaki C-H eğilme titreşimini göstermektedir. (GMA-EMA) kopolimerinin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumu Şekil 2 ve 3 de görülmektedir. Bunlarla ilgili değerlendirmeler Tablo 2 de verilmiştir.



Şekil 1. Poli(GMA) ve Poli(GMA-ko-EMA)'nın IR spektrumu

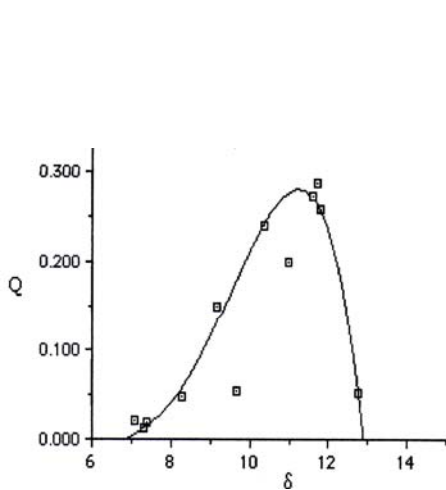
Şekil 2. Poli(GMA-ko-EMA)'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumuŞekil 3. Poli(GMA-ko-EMA)'nin <sup>13</sup>C-NMR spektrumuTablo 2. (GMA-EMA) Kopolimerlerinin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi

Poli(GMA-ko-EMA) <sup>1</sup> H-NMR		Poli(GMA-ko-EMA) <sup>13</sup> C-NMR	
Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup	Kimyasal Kayma (ppm)	Fonksiyonel Grup
0.6 - 1.2	(-CH <sub>3</sub> )	13.8, 16.6	(-CH <sub>3</sub> )
1.2 - 2.4	(-CH <sub>2</sub> -)	16.7, 18.6	(-CH <sub>3</sub> )
2.5 - 3.4		38.5, 39.7	(-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
3.5 - 4.5	(-OCH <sub>2</sub> )	40.0, 44.8	
		48.8	(-CH <sub>2</sub> )
		64.1	
		68.6	(OCH <sub>2</sub> )
		177.2	(C=O)

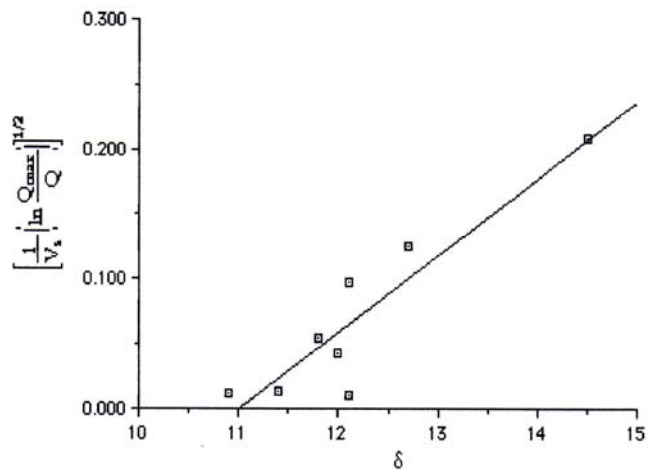
### 3.2 (GMA-Alkil Metakrilat) Kopolimerlerinin Bazı Fiziksel Parametrelerinin Tayini

Polimerlerin % l'lik (m/v) çözeltilerinin limit viskozite sayıları 1,4-dioksanda, 30°C'de Ubbelohde viskovimetresiyle tayin edildi. Çözünürlük parametreleri titrasyon yöntemiyle [12] 25°C'de, 1,4-dioksan'ın çözücü, n-hekzan ve etanol'ün çöktürücü olarak kullanılmasıyla hesaplandı. Ayrıca, polimerlerin çözünürlük parametreleri şişme yöntemiyle [13] hesaplandı ve iki yöntem karşılaştırıldı. Her iki yöntemle bulunan sonuçların birbirleriyle paralellik gösterdiği görüldü. Poli(GMA-ko-MMA) için şişme katsayılarına (Q) karşılık çözücülerin çözünürlük parametrelerinin ( $\delta$ ) değişimi grafiği Şekil 4 de poli(GMA-ko-MMA)'nın  $\delta \rightarrow \left[ \frac{1}{V_s} \left( \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right) \right]^{1/2}$  değişimi grafiği

Şekil 5 de verildi. Polimerlerin yoğunlukları deneysel olarak yüzdürme yöntemiyle [12], 25°C'de metanol ve formik asit karışımında tayin edildi. Sonuçlar Tablo 3 de verildi.



Şekil 4. Poli(GMA-ko-MMA) için şişme katsayılarına karşı çözücülerin çözünürlük parametrelerinin değişimi



Şekil 5. Poli(GMA-ko-MMA)'nın  $\delta \rightarrow \left[ \frac{1}{V_s} \left( \ln \frac{Q_{\max}}{Q} \right) \right]^{1/2}$  değişimi

Tablo 3. Polimerlerin bazı fiziksel parametreleri

Polimer	d(gr/cm <sup>3</sup> )	[η] (dl/g)	$\delta$ (cal / cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	
			Titrasyon Metodu	Şişme Metodu
Poli (GMA)	1.22	1.66	10.85	10.45
Poli(GMA-ko-MMA)	1.20	1.63	10.95	11.00
Poli(GMA-ko-EMA)	1.19	1.05	10.40	10.80
Poli(GMA-ko-BMA)	1.18	0.96	10.62	11.30

Hazırlanan polimerlerin tetrahidrofuran, diklormetan, aseton, 1,4-dioksan gibi çözünürlük parametreleri 10 civarında olan çözücülerde çözünmesi, bulunan değerlerin güvenilirliğini göstermektedir. Polimerlerin yoğunlukları kopolimerleri hazırlanan monomerlerin yoğunluklarına paralel, fakat onlardan büyük çıkmıştır. Polimerlerin yoğunluklarının monomerlerinin yoğunluklarına göre büyük olması beklenen bir durumdur.

### 3.3 (GMA-Alkil Metakrilat) Kopolimerlerinin Ortalama Molekül Ağırlıklarının Tayini

Mol olarak % 50:% 50 oranlarında hazırlanan GMA-Alkil metakrilat kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları, THF çözücüsü kullanılarak Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) (Gel Permeation Chromatography) ile belirlendi. Ortalama molekül ağırlığı değerleri, Universal Kalibrasyon yöntemiyle standart olarak polistiren kullanılarak hesaplandı (Çözücü akış hızı: 1.0 ml/dk). Bulunan değerler Tablo 4 de verilmiştir.

Tablo 4. GMA-Alkil metakrilat kopolimerlerinin ortalama molekül ağırlıkları

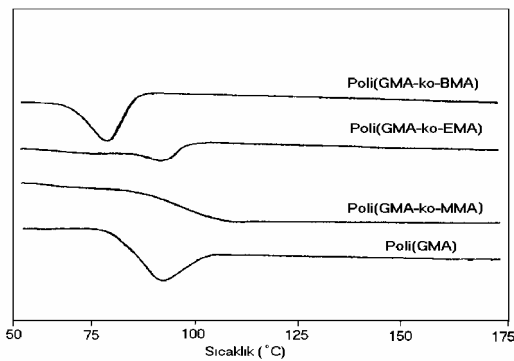
Polimer	Ortalama Molekül Ağırlığı		Heterojenlik İndisi
	$\overline{M}_n \times 10^5$	$\overline{M}_w \times 10^5$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
Poli(GMA-ko-MMA)	5.55	7.10	1.27
Poli(GMA-ko-EMA)	4.41	7.00	1.58
Poli(GMA-ko-BMA)	5.29	7.38	1.39

Birleşmeyle veya ayrı-ayrı sonlanmayla ilerleyen radikalik polimerizasyonlarda teorik olarak heterojenlik indisi değerleri 1.5-2.0 arasındadır [14,15]. Kopolimerizasyonda heterojenlik indisi aynı zamanda zincir transfer reaksiyonlarına da bağlıdır [16].

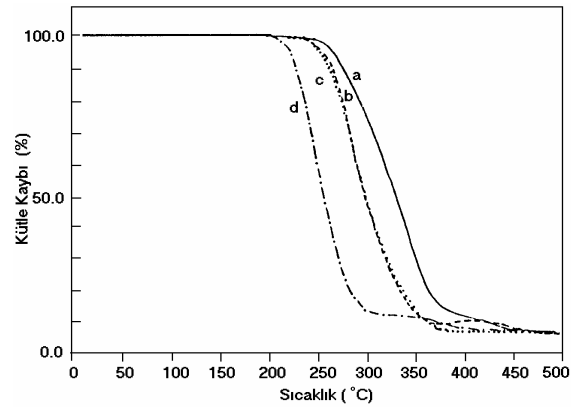
### 3.4 Termal Analiz Çalışmaları

Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ), DSC (Differential Scanning Calorimetry) ile belirlendi (şekil 6). Camsı geçiş sıcaklıkları Poli(GMA), Poli(GMA-ko-MMA), Poli(GMA-ko-EMA), Poli(GMA-ko-BMA) için sırasıyla 79, 99, 82 ve 61°C'dir. Kopolimerizasyonda alkil grubu büyüdükçe  $T_g$ 'nin azaldığı görülmektedir.

Polimerlerin sıcaklıkla bozunmaları TG (Thermal Gravimetry Analyses) ile incelendi. Poli(GMA) için TG eğrisinden (şekil 7) bozunma sıcaklığı 265°C olarak bulundu. Şekil 7 de görüldüğü gibi Poli(GMA-ko-Alkil Metakrilat)'ların TG eğrilerinden alkil grubu uzadıkça bozunma sıcaklığı düşmüştür. Bütün kopolimerlerin tek basamakta bozunma gösterdiği ve sonuçta herbirinin de yaklaşık % 3-4 oranlarında artık bıraktığı görülmektedir. Aynı şekilde kopolimerizasyonda alkil grubu uzadıkça bozunmanın bittiği sıcaklığın da düştüğü (380°C'den 300°C'ye doğru) görülmektedir.



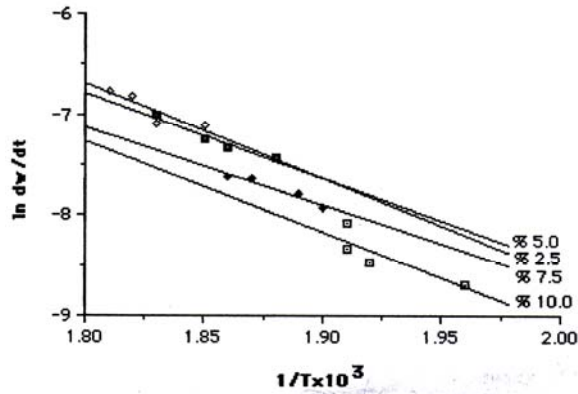
Şekil 6. Poli(GMA) ve Poli(GMA-ko-Alkil Metakrilat)'ların DSC eğrileri



Şekil 7. Poli(GMA) ve Poli(GMA-ko- AlkilMetakrilat)'ların TGA eğrileri: a) Poli(GMA), b) Poli(GMA-ko-MMA), c) Poli(GMA-ko-EMA), d) Poli(GMA-ko-BMA).

### 3.5 (GMA-Alkil Metakrilat) Kopolimerlerinin Depolimerizasyon Aktivasyon Enerjilerinin Hesaplanması

Depolimerizasyon aktivasyon enerjilerini hesaplamak için polimerlerin farklı ısıtma hızlarındaki (5, 10, 15 ve 20°C/dk) termogramları alındı. TG eğrilerine ait şekiller üzerinde farklı ağırlık azalmalarına teğetler çizilerek bu teğetlerin eğimleri olan  $dw/dt$  değerleri ve teğetlerin çizildiği noktalara karşılık gelen sıcaklıklar ( $1/T$ ) hesaplandı.  $\ln(dw/dt)$  değerleri  $1/T$ 'ye karşı çizildi. Grafiklerin eğimlerinden polimerlerin ağırlık azalmasıyla ilgili aktivasyon enerjileri kaynak [17]'ye göre hesaplandı. Poli(GMA-ko-BMA)'nın  $\ln(dw/dt)$  ye karşı  $1/T \times 10^3$  grafiği Şekil 8 de gösterildi. Hesaplanan depolimerizasyon aktivasyon enerjisi değerleri ise Tablo 5 de verildi.



Şekil 8. Poli(GMA-ko-BMA)'nın  $\ln(dw/dt) - 1/T \times 10^3$  grafiği

Tablo 5. Poli(GMA) ve Poli(GMA-ko-Alkil Metakrilat)'lar için hesaplanan depolimerizasyon aktivasyon enerjileri

Polimer	% Kütle kaybı	$E_a$ (kJ / mol)				
		2.5	5.0	7.5	10.0	Ort.
Poli(GMA)		78.1	59.1	53.2	53.2	60.9
Poli(GMA-ko-MMA)		67.3	47.4	80.6	92.2	71.4
Poli(GMA-ko-EMA)		84.9	72.3	78.9	78.9	78.8
Poli(GMA-ko-BMA)		123.0	110.5	127.9	104.8	116.6

Tablo 5 de görüldüğü gibi Poli(GMA) için depolimerizasyon aktivasyon enerjisi 60.9 kJ/mol'dür. Farklı kaynaklarda Poli(GMA)'nın depolimerizasyon aktivasyon enerjisi 64.9 kJ/mol [18], ve 75.2 kJ/mol olarak verilmiştir [19]. Ayrıca Poli(GMA-ko-MMA), Poli(GMA-ko-EMA), Poli(GMA-ko-BMA)'ya doğru depolimerizasyon aktivasyon enerjisinin değerinin arttığı görülmektedir. Polimer yapısındaki yan zincir uzadıkça  $E_a$ 'nın artması, zincirdeki kırılmaların zorlaşacağını gösterir.

### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, glisidilmetakrilatin alkil metakrilatlar ile kopolimerleri hazırlandı. Kopolimerlerin yapısı FT-IR,  $^1H$ - ve  $^{13}C$ -NMR spektroskopik teknikleri ile aydınlatıldı. Kopolimerlerin bazı fiziksel parametreleri tayin edildi. Termal analiz teknikleri ile kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) ve termal bozunma sıcaklıkları belirlendi. Bulunan sonuçlar yorumlandı, sonuçların komonomer bileşimleri ile uyumlu olduğu görüldü.

### Kaynaklar

1. Paul, S., and Ranby, B., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 14, 2449, 1976.
2. Kurbanova, R., Polimer Kimyası, Konya, 1995.
3. Warson, H., The Application of Synthetic Resin Emulsion, Ernest Benn, London, 1972.
4. Gorg, B. K., Corredor, J. and Subramanian, R. V., J. Macromol. Sci., 11 9, 1567, 1977.
5. Martin, C. R., Technology of Plants, Varnishes and Lacquers, Reinhold, New York, 1968.
6. Payene, H.F., Organic Coating Technology, Vol. 1, Wiley, New York, 1964.
7. Dhal, P., Ramakrishna, M. S. and Babu, G. N., J. of Poly. Sci : Polymer Chemistry Edition, 19, 1982.
8. Babu, G. N., Xavioir, S. F. and Goel, T. C., J. Polym. Sci. Polymer Chem. Ed., 15, 1473, 1977.
9. Pitchumani, S., Reddy, C. R. and Rajadurai, S., Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 20, 1982.

10. Narasimhaswamy, T., Sumathi, S. C. and Reddy, B. S. R., *Eur. Polym. J.*, **27**, 3, 1991.
11. Narasimhaswamy, T., Sumathi, S. C., Reddy, B. S. R., and Rajadurai, S., *Journal Polym. Mater*, **6**, 209, 1989.
12. McCafferty, E. L., *Laboratory Preparation For Macromolecular Chemistry*, McGraw - Hill Book Comp., 9, 22, New York, 1970.
13. Mencer, H. J. and Gamzi, Z., *Eur. Polym. J.*, **30**, 1, 1994.
14. Teremachi, S., Hasegava, A., Akatsaka, M., Yamashita, A. and Takemoto, N., *Macromolecules*, **11**, 1206, 1978.
15. Bevington, J. C., Melville, H. W. and Taylor, R. P. J., *Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 463, 1954.
16. Melville, H. W., Noble, B. and Watson, W. F., *J. Polym. Sci.*, **4**, 629, 1949.
17. Doyle, C.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 639, 1962.
18. Narasimhaswamy, T., *J. of Polym. Sci : Part A : Polym. Chem.*, **30**, 1992.
19. Reddy, B. S. R. , Arshady, R and George, M.H., *Eur. Polym. J.*, **41**, 511, 1985.