
Araştırma Makalesi / Research Article

Poli (p-Tolil Metil Metakrilat)'ın Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Mustafa Hamdi KARAGÖZ^{1*}, Şinasi SEVEN²

¹Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Kimya Bölümü, Van

²Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van
(ORCID: 0000-0002-6830-7725) (ORCID: 0000-0003-2200-9113)

Öz

Bu çalışmada ilk kez sentezlenen poli (p-tolil metil metakrilat) (PTMMA) polimerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerinde çalışıldı. Bu amaçla sodyum metakrilatın p-tolil klorürle reaksiyonundan p-tolil metil metakrilat monomeri sentezlendi. Monomer, başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak 60 °C'de serbest radikallik yolla polimerleştirildi. Elde edilen monomer ve polimerin yapısı IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR teknikleriyle aydınlatıldı. Polimerin camı geçiş sıcaklığı 65 °C, çözünürlük parametresi 8.69 (cal cm⁻³)^{1/2}, GPC tekniği ile heterojenlik indisi 3.17 olarak bulundu. Bozunma sıcaklığı 205 °C ve yoğunluğu 1.12 gr cm⁻³ olarak belirlendi.

Anahtar kelimeler: Karakterizasyon, p-tolil metil metakrilat, sentez.

Synthesis, Characterization of (p-Tolyl Methyl Methacrylate) Polymer and Investigation of Thermal Properties

Abstract

In this study, synthesis and characterization of poly (p-tolyl methyl methacrylate) (PTMMA) polymer synthesized for the first time was studied. For this purpose, p-tolyl methyl methacrylate monomer was synthesized from the reaction of sodium methacrylate with p-tolyl chloride. The monomer was polymerized with free radical at 60 °C using benzoyl peroxide as the initiator. The structure of the resulting monomer and polymer was elucidated by IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR techniques. The glass transition temperature was 65 °C, the solubility parameter was 8.69 (cal cm⁻³)^{1/2}, the heterogeneity index was found to be 3.17 with GPC technique. The decomposition temperature was 205 °C and the density was determined as 1.12 gr cm⁻³.

Keywords: Characterization, p-tolyl methyl methacrylate, synthesis.

1. Giriş

Poli (metil metakrilat)(PMMA) yüksek ışık geçirgenliğine sahip olmasıyla bilinir. UV'ye ve hava koşullarına dayanımıyla uzun bir hizmet ömrüne sahiptir. Ayrıca yüzey sertliği en yüksek olan polimerdir. Bir termoplastik olması, üretiminde geniş seçenekler sunar. Çevre kirliliği konusunda artık uluslararası bir duyarlılığın paylaşıldığı günümüzde onu çekici kılan özelliklerinden biri de %100 geri dönüştürülebilir olmasıdır. Pleksiglas olarak bilinen poli (metil metakrilat) PMMA'nın sınırlı kullanım alanları, kopolimerleri ve modifikasyonu ile genişlemektedir. Kopolimerleri kontrollü ilaç salınımlarında kullanılan PMMA son zamanlarda C-ROM, D-ROM ve kontakt lens yapımında da kullanılmaktadır. PMMA'nın hem termal hem de termal olarak oksidatif dekompozisyonlarının sıcaklıklarına bakıldığında, polimer 200 °C'nin altındaki bir sıcaklıkta zorlukla ayrışabilir. Bu, polimerin üstün özelliklerinden ikisi olarak çok iyi bir termal stabilite ve hava koşullarına dayanıklılığının temel nedenidir [1]. Poli (metil metakrilat) (PMMA) ve PMMA türevleri gibi sentetik polimerlere dayalı mikroküreler, tıbbi uygulamalarda, özellikle sert doku onarımı ve yenilenmesi için

*Sorumlu yazar: mhkaragoz@yahoo.com.tr

Geliş Tarihi: 05.03.2019, Kabul Tarihi: 01.07.2019

kullanılır[2]. PMMA yapay diş ve protez kaidesi yapımında da kullanılmaktadır. Bu amaçla polimerin ısı ve mekanik özellikleri mikrodalga ve geleneksel ısı yöntemleri ile incelenmiştir[3].

Kullanım alanlarına katkıda bulunmak amacıyla metil metakrilat monomerine yan grup eklenerek polimerde meydana gelen fiziksel değişiklikler gözlenmiştir. Polimerler için en önemli kriterlerden olan camsı geçiş sıcaklığının belirgin bir şekilde düştüğü ve polimerin bozunma sıcaklığının 205 °C olarak gerçekleştiği gözlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Merck firmasından temin edilen metakrilik asit, p-tolil metil klorür, asetonitril, benzoil peroksit, dietil eter, etil alkol, toluen, n-hekzan kromatografik saflıkta olup, herhangi bir saflaştırma işlemine tabi tutulmamıştır. Metalik sodyum Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümü laboratuvarından alındı. Fırat Üniversitesi'nde bulunan, Mattson 1000 FTIR spektroskopisi, Shimadzu marka DTA 50, Shimadzu marka TGA 50, Shimadzu marka DSC 50, bruker 300 mhz NMR ve Agilent 1100 series GPC cihazları kullanılmıştır. Polimerin çözünürlük parametresinin alt ve üst değerleri bulunurken Eşitlik 1.'den yararlanıldı [4][5].

$$\delta_{Karişım} = \frac{\delta_1 X_1 V_1 + \delta_2 X_2 V_2}{X_1 V_1 + X_2 V_2} \quad (1)$$

Burada;

$\delta_{Karişım}$: Karışım çözünürlük parametresi

δ_1 : Çözücünün çözünürlük parametresi

δ_2 : Çöktürücünün çözünürlük parametresi

V_1, V_2 : Çözücü ve çöktürücünün molar hacimleri

X_1, X_2 : Çözücü ve çöktürücünün mol kesirleri

Titrasyon yöntemiyle polimerin çözünürlük parametresi Eşitlik 2. ve Eşitlik 3. yardımıyla hesaplandı [6].

$$\delta_{polimer} = \frac{\delta_{Karişım \text{ Üst Sınır}} + \delta_{Karişım \text{ Alt Sınır}}}{2} \quad (2)$$

Polimerin yoğunluğu, süspansiyon metoduyla aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplandı [4][5].

$$\delta_{polimer} = \frac{d_{CCL_4} + V_{CCL_4} + d_{n-hekzan} \times V_{n-hekzan}}{V_{Toplam}} \quad (3)$$

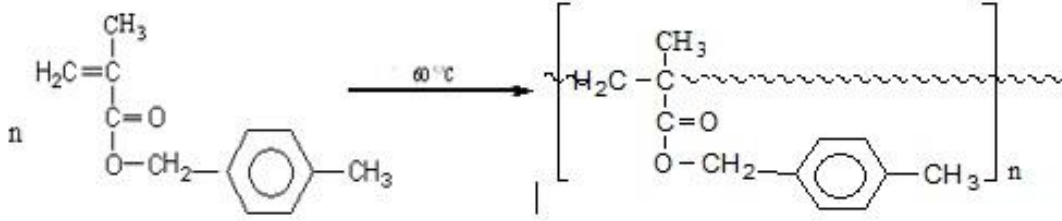
2.1. Monomer Sentezi

P-tolil metil metakrilat monomeri, asit tuzlarından ve alkil halojenürlerden ester sentezi için verilen yöntemlere göre hazırlandı [7]. Kurutma başlıklı geri soğutucu ile donatılan 250 ml'lik deney balonuna 1.4 mol sodyum metakrilat, 1 mol p-tolil metil klorür konuldu. Sentez esnasında polimerizasyonu önlemek amacıyla toplam madde miktarının %1'i kadar hidrokinon ilave edilerek 50 ml asetonitril içinde çözüldü. Karışım 80 °C'de sürekli karıştırıldı ve reaksiyon 22 saate tamamlandı. Elde edilen ürün dietil eter ve saf su ile ekstrakte edildi. Dietil eter, evaporatörde uzaklaştırıldı. Monomer içerisinde bulunan hidrokinon ise %5'lik NaOH çözeltisi ile muamele edilerek ayrıldı ve susuz MgSO₄ katılarak kurutuldu.

2.2. Homopolimerin Hazırlanması

Polimerizasyon serbest radikalik yolla gerçekleştirildi. Bir deney tüpüne 3.199 gr monomer ve monomer miktarının %2'si kadar başlatıcı olarak benzoil peroksit konuldu. Monomer ve başlatıcı 20 ml toluende

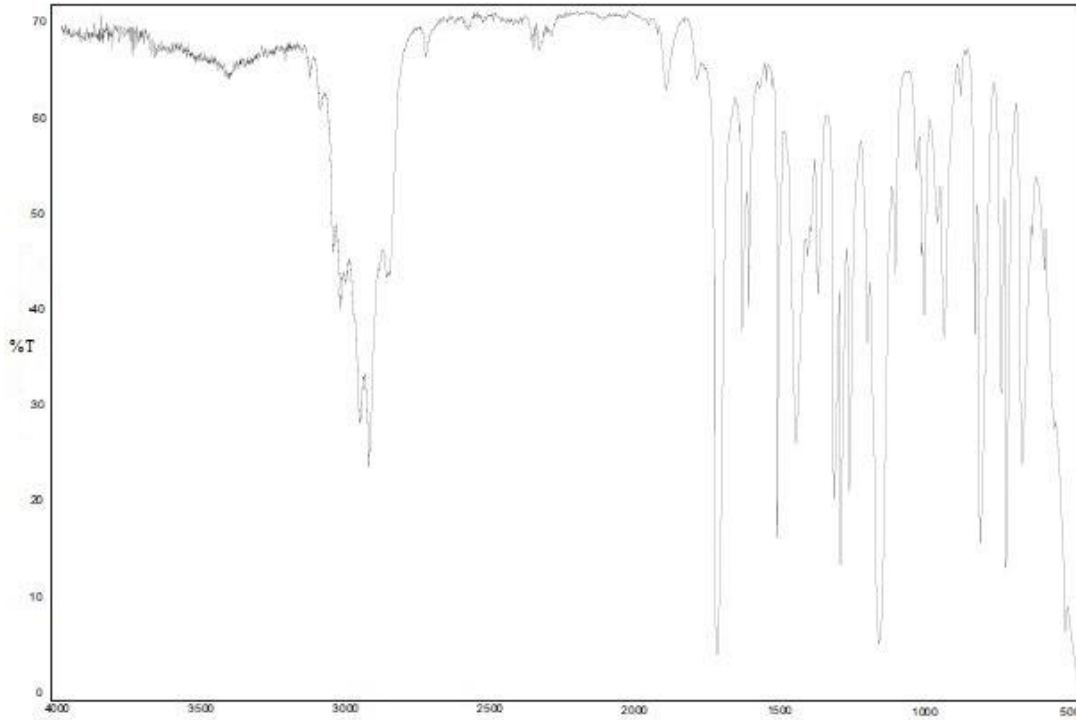
çözüldü ve karışım 10 dakika süreyle azot gazından geçirilerek deney tüpünün ağzı kapatıldı. P-tolil metil metakrilat'ın polimerizasyonu Şekil 1'de verildiği gibi yapılmıştır. Reaksiyon tüpü sıcaklığı 60 °C'ye ayarlanmış su banyosuna bırakıldı ve 72 saat sonra karışımın viskozite artışına bakılarak polimerizasyona son verildi. Elde edilen polimer etanolde çöktürüldü. Polimer bir kaç kez toluende çözülüp yeniden çöktürüldü. Polimer vakum altında 40 °C'de 24 saat boyunca kurutularak çözücü uzaklaştırıldı [8].



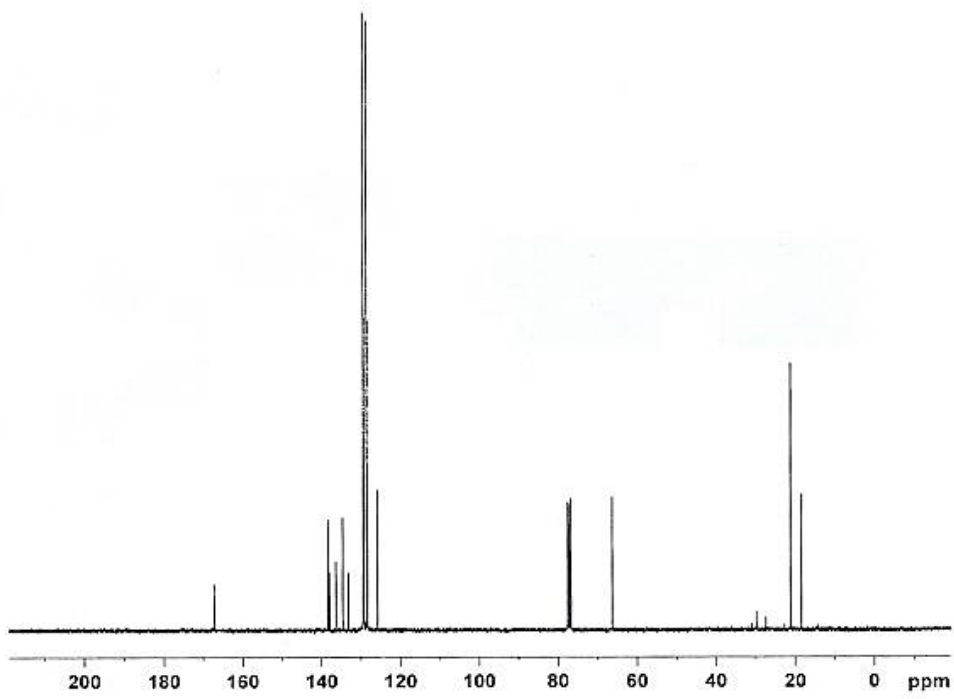
Şekil 1. P-tolil metil metakrilat polimerizasyonu

3. Bulgular ve Tartışma

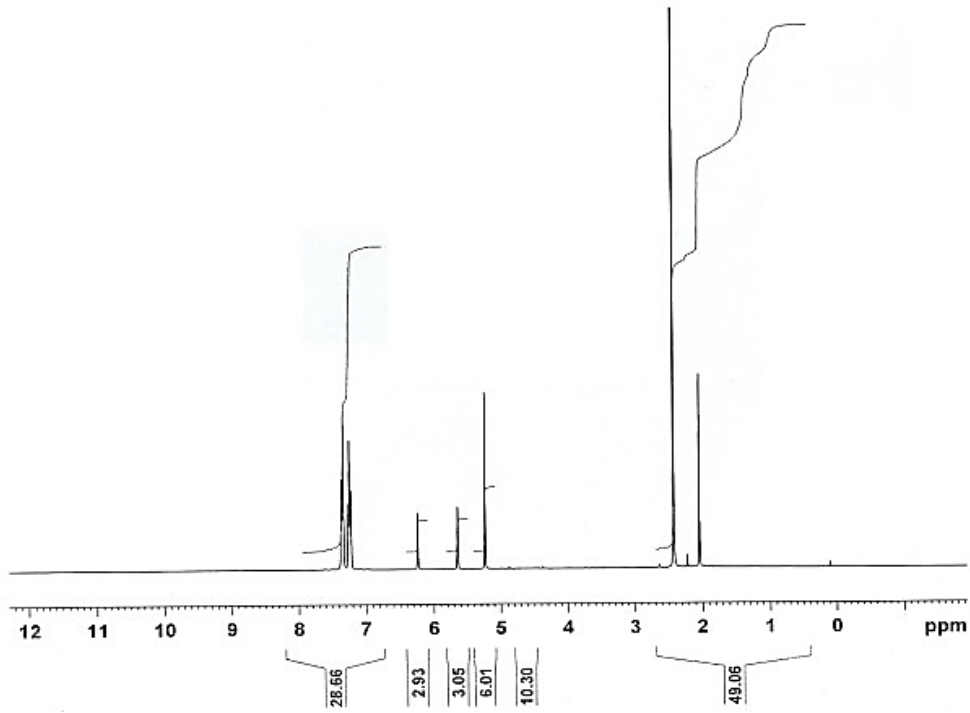
Monomere ait IR, ¹³C-NMR ve ¹H-NMR değerleri sırasıyla Şekil 2, 3, 4'te, polimere ait IR, ¹³C-NMR ve ¹H-NMR değerleri ise sırasıyla Şekil 5, 6, 7'de gösterilmiştir. Monomerin IR spektrumundaki 3100 cm⁻¹ (aromatiklikten kaynaklanan C-H gerilmesi), 1715 cm⁻¹ C=O gerilmesi), 1637 cm⁻¹ (olefinik C=C gerilmesi) 1620 cm⁻¹ (aromatik C=C gerilmesi), 1210 cm⁻¹ (asimetrik C-O gerilmesi) bantları yapıyı desteklemektedir. Ayrıca H-NMR'da görülen 7.23-7.38 ppm (aromatik halka protonları), 6.24 ppm (CH₂, 1H), 5.65 ppm (CH₂, 1H), ¹³C-NMR spektrumunda görülen 167.34 ppm (esterdeki C=O), 125.80 ppm (CH₂, 1H) 18.45 ppm (tersiyer karbona bağlı CH₃) gibi sinyallerde monomerin varlığını destekleyen diğer spektroskopik verilerdir.



Şekil 2. P-tolil metil metakrilat'ın IR spektrumu

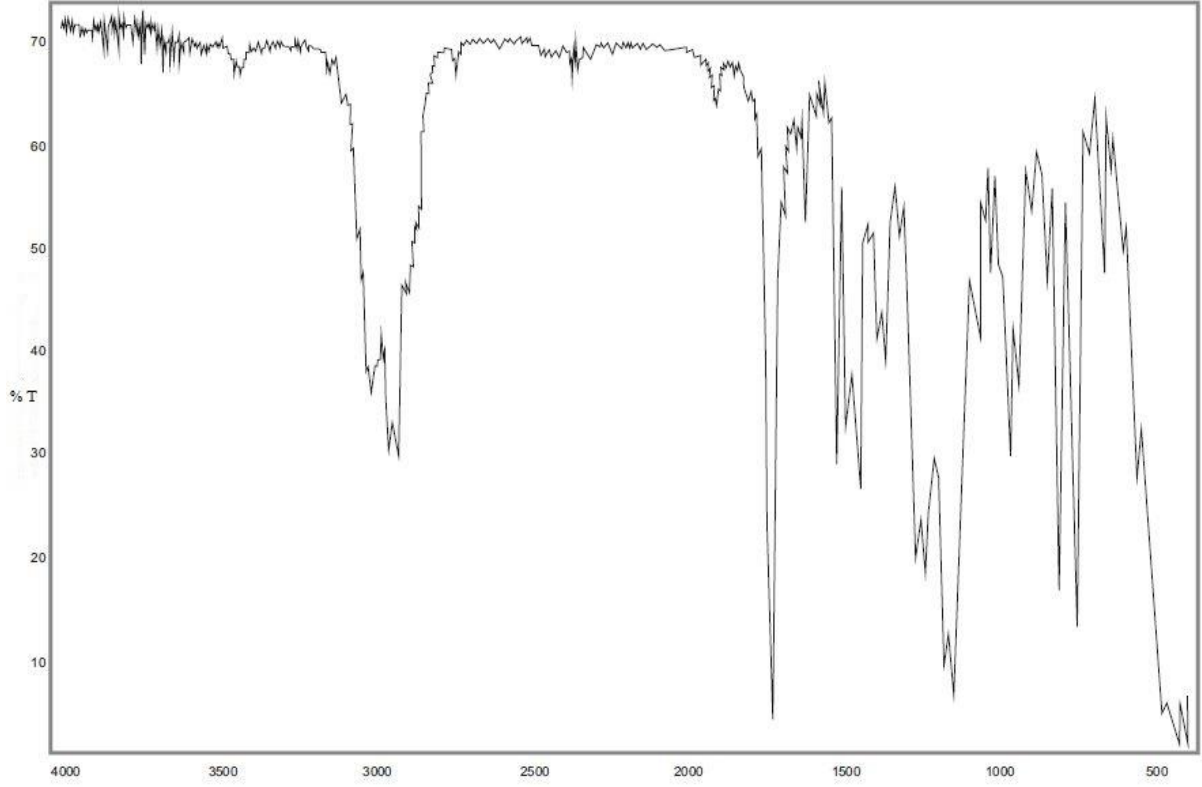


Şekil 3. p-tolil metil metakrilat'ın ¹³C-NMR spektrumu (Çözücü:CDCl₃)

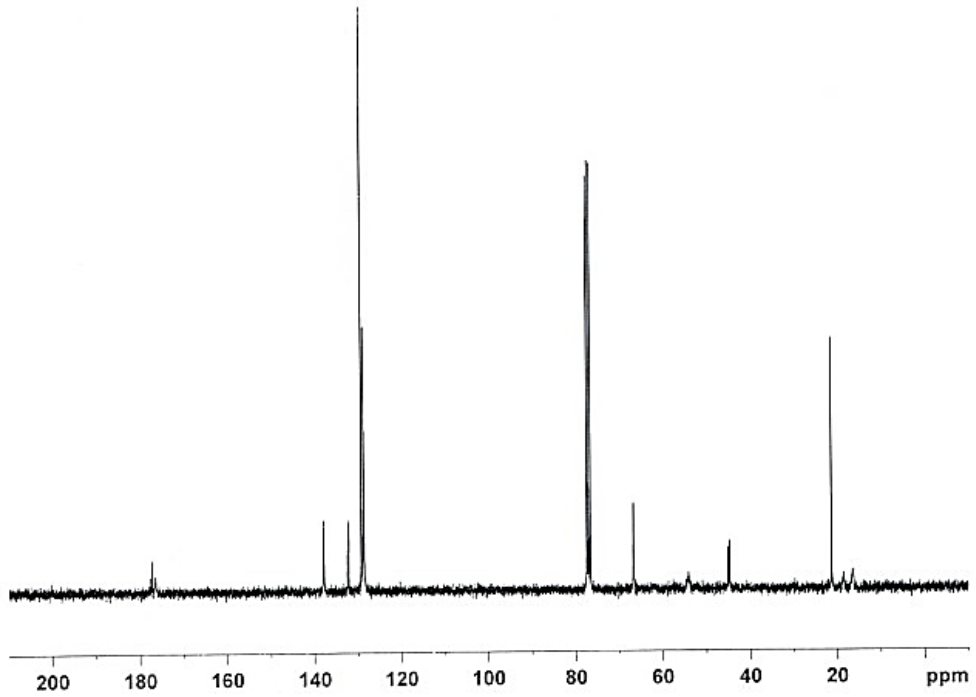


Şekil 4. p-tolil metil metakrilat'ın ¹H-NMR spektrumu (Çözücü:CDCl₃)

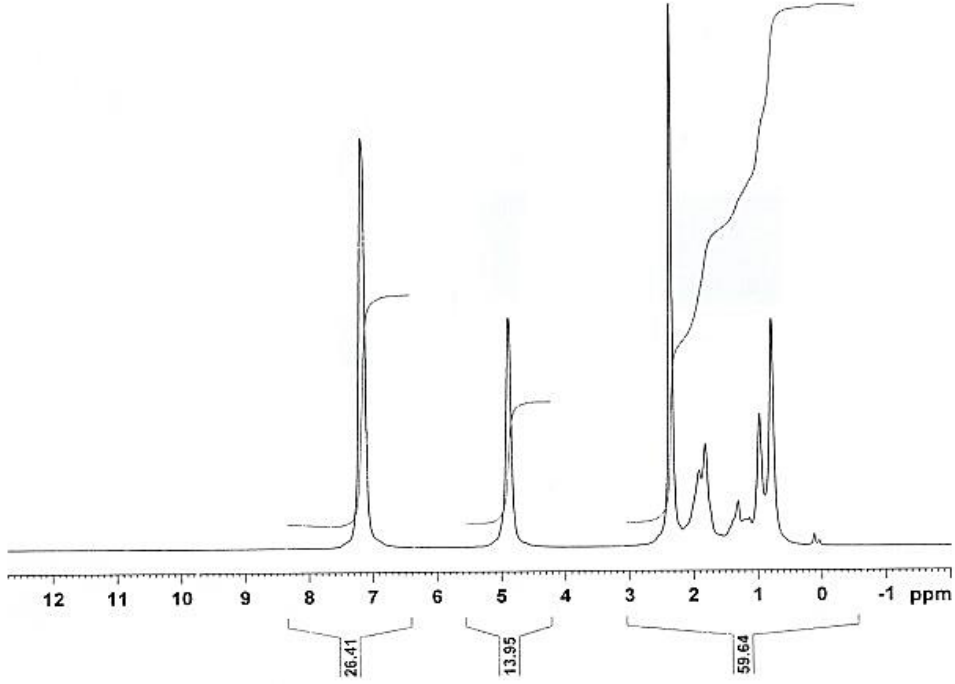
Monomerin ¹H-NMR spektrumunda görülen metile göre cis ve trans konumlu protonların (5.65-6.24ppm) yüksek alana kayması (1.91ppm,1.81ppm), ¹³C-NMR spektrumunda ester piki (167 ppm) sinyalinin 177 ppm'e kayması IR'de 1637 cm⁻¹ (olefinik C=C) bandının kaybolması, p-tolil metil metakrilat homopolimerinin oluştuğunu gösteren spektroskopik değişikliklerdir.



Şekil 5. Poli(p-tolil metil metakrilat)'ın IR spektrumu

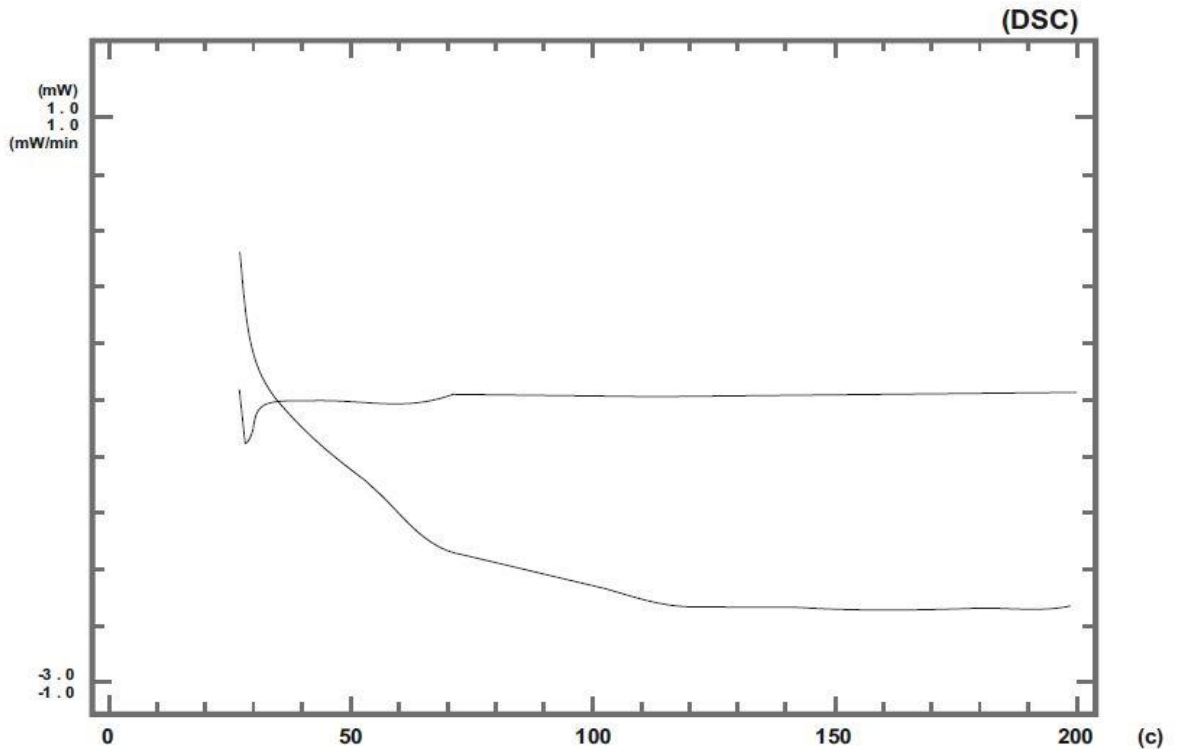


Şekil 6. Poli(p-tolil metil metakrilat)'ın ¹³C-NMR spektrumu(Çözücü:CDCl₃)



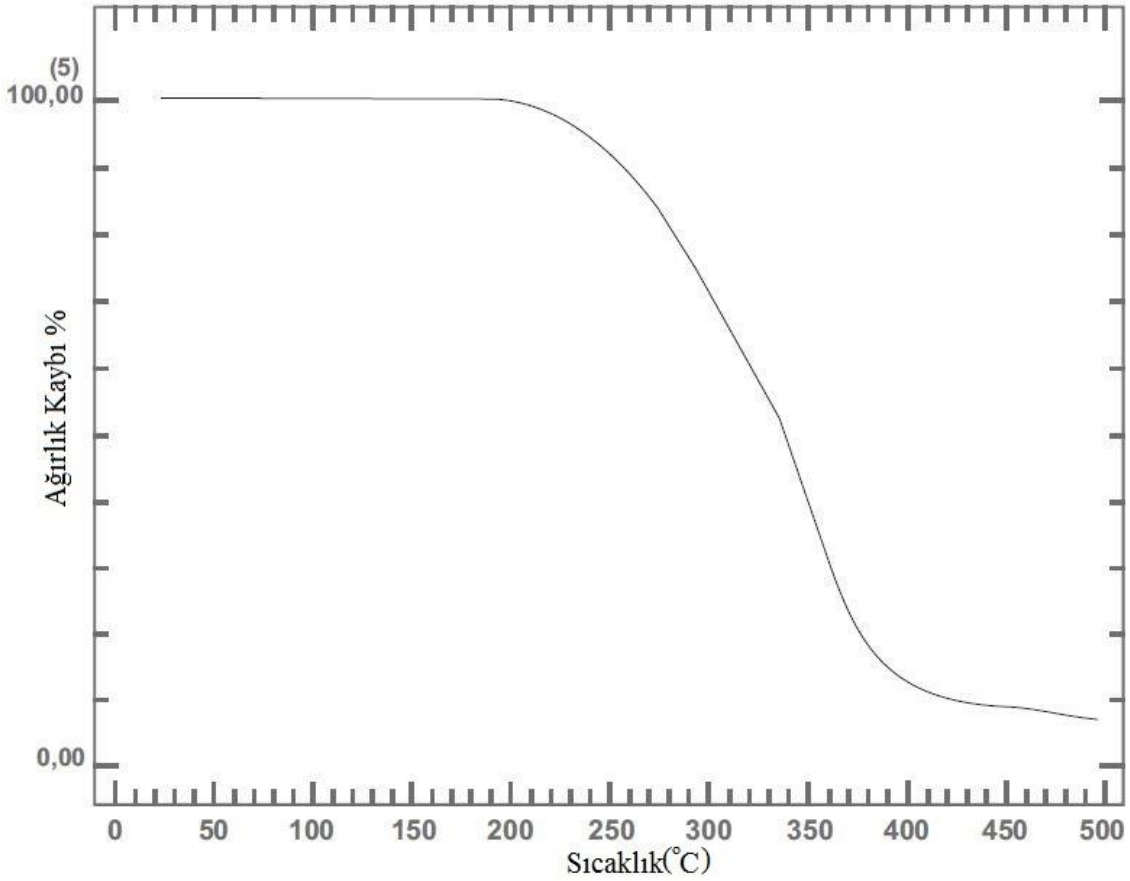
Şekil 7. Poli(p-tolil metil metakrilat)'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (Çözücü: CDCl_3)

Polimerin camsı geçiş sıcaklığının DSC ile tayininde $65\text{ }^\circ\text{C}$ dolaylarında olduğu görüldü (Şekil 8). Şekil 10'da gösterilen DTA eğrisinden polimerin camsı geçiş sıcaklığının $60\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında olduğu görülmektedir. DSC ile yapılan başka bir çalışmada PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığı $108\text{ }^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur [9]. Birçok kaynakta da PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığının $100\text{-}110\text{ }^\circ\text{C}$ dolaylarında olduğu belirtilmektedir. p-tolil grubunun metil metakrilat'a eklenmesiyle sentezlenen polimerin camsı geçiş sıcaklığının $65\text{ }^\circ\text{C}$ dolaylarına düşmesi, yan grubun büyüklüğünden ve serbest hacmin artmasından kaynaklanmaktadır. Ester bileşiklerinin erime noktalarının, bağlı alkol grubunun molekül ağırlığı büyüdükçe düşmesi, camsı geçiş sıcaklığının düşük sıcaklıklara kaymasını desteklemektedir.



Şekil 8. Polimerin DSC Eğrisi ($20\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızı ile alındı)

Şekil 9’da görüldüğü gibi polimerin termal gravimetrik analiz sonucu 205 °C’de bozulmaya başladığı ve 420 °C’de kütle kaybının %90’a ulaştığı gözlenmiştir. Serbest radikal polimerizasyonla elde edilen saf PMMA’nın termal degradasyonunda, kütle kaybının üç safhada oluşması beklenir. Radikalik yolla elde edilen PMMA’nın termal degradasyonunun ilk adımında, sentez süresince monomerin O₂ ile birleşmesinden oluşan zayıf peroksit ve hidroperoksit bağları ve düşük sıcaklıklarda birleşerek sonlanmadan oluşan baş-baş bağlanmada H-H bağları kolaylıkla kırılır. İkinci adımda ağırlık kaybı orantısız sonlanmadan dolayı polimer sonlarındaki kararsız C=C çift bağlardan kaynaklanmaktadır. Son adımdaki ağırlık kaybının ise PMMA zincirlerinin rastgele kırılmasından meydana geldiği ifade edilmiştir [10]. poli (p-tolil metil metakrilat) (PTMMA) polimerinin termal analizinde benzer adımları izlediği gözlenmiştir.

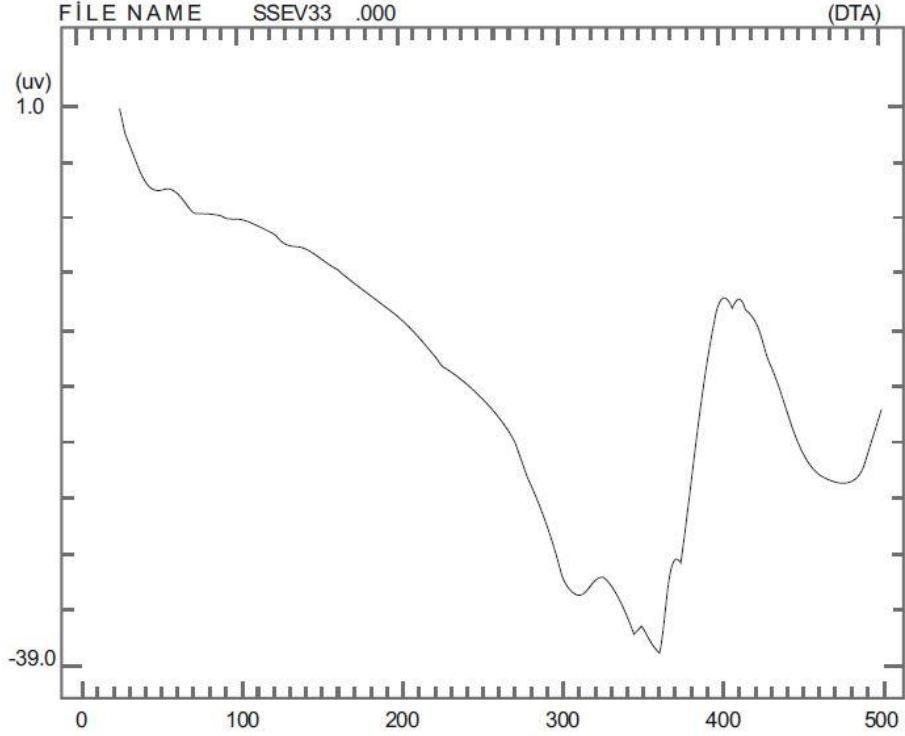


Şekil 9. Polimerin TGA analizi (10 °C/dk ısıtma hızı ile alındı)

Şekil 10’da görülen DTA eğrisinde erimeye ait bir endoterm pike rastlanmaması polimerin tamamen amorf bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bozunmanın 205 °C civarında başladığı, TGA verilerinden de görülmektedir. Kütle kayıpları Tablo 1’de görülmektedir. DTA verilerinden 300-370 °C arasında endotermik pik ve 400 °C ekzotermik pik gözlenmiştir. Önceden yapılan bir çalışmada, fotopolimerizasyonla sentezlenen PMMA’nın DTA verilerinde 300-400 °C’de endotermik pik ve 420 °C’de ekzotermik pik gözlenmiştir [11].

Tablo 1. Poli (p-tolil metil metakrilat) (PTMMA) polimerinin TGA eğrisinden hesaplanan sonuçlar

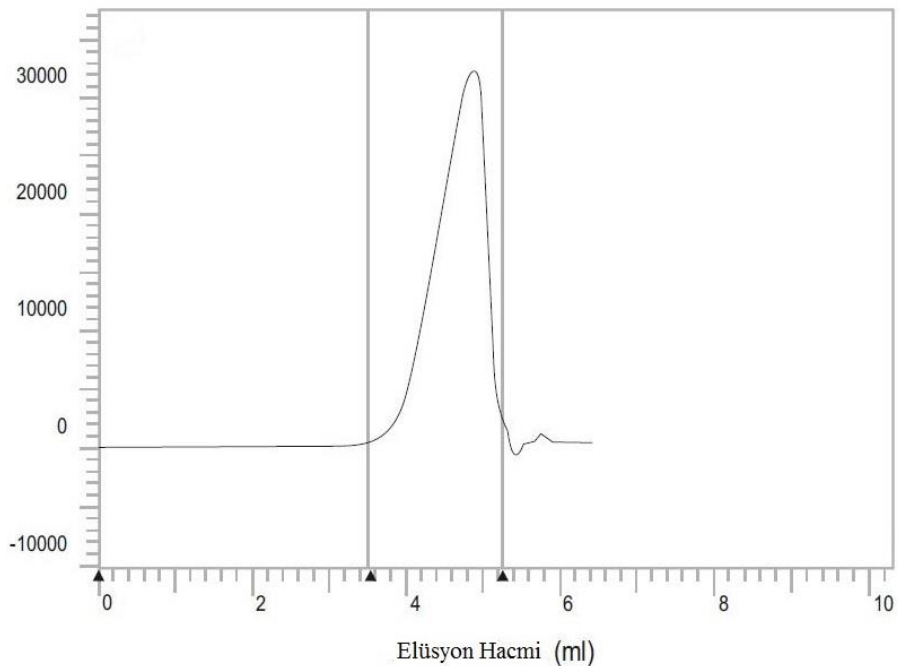
Polimer	Boz. Baş. Sıc. (°C)	%20 Küt. Kay. (°C)	%50 Küt. Kay. (°C)	%70 Küt. Kay. (°C)	%90 Küt. Kay. (°C)
Poli (p-tolil metil metakrilat)	205	295	345	365	420



Şekil 10. Polimerin DTA eğrisi

Poli (p-tolil metil metakrilat) (PTMMA) polimeri ile PMMA'nın aynı termal davranışları gösterdiği gözlenmiştir. Bir başka çalışmada, PMMA'nın gravimetrik analizinde bozunmanın yaklaşık olarak 220 °C'de başladığını gözlemişlerdir [12]. PMMA'nın genellikle 200 °C civarında bozunmaya başladığı bilinmektedir. P-tolil halkasının yan grup olarak eklenmesi polimerin termal kararlılığında herhangi bir değişikliğe yol açmadığı gözlenmiştir.

Şekil 11'de görüldüğü gibi jel geçirgenlik kromatografisi ile ortalama molekül ağırlığı Mw 39895 gr mol⁻¹ olarak bulundu. Heterojenlik indisi HI, 3.17 olarak hesaplandı [13]. Bu değer dar molekül dağılımına sahip radikalik polimerizasyonla sentezlenen polimerler için öngörülen değerler arasındadır [14].



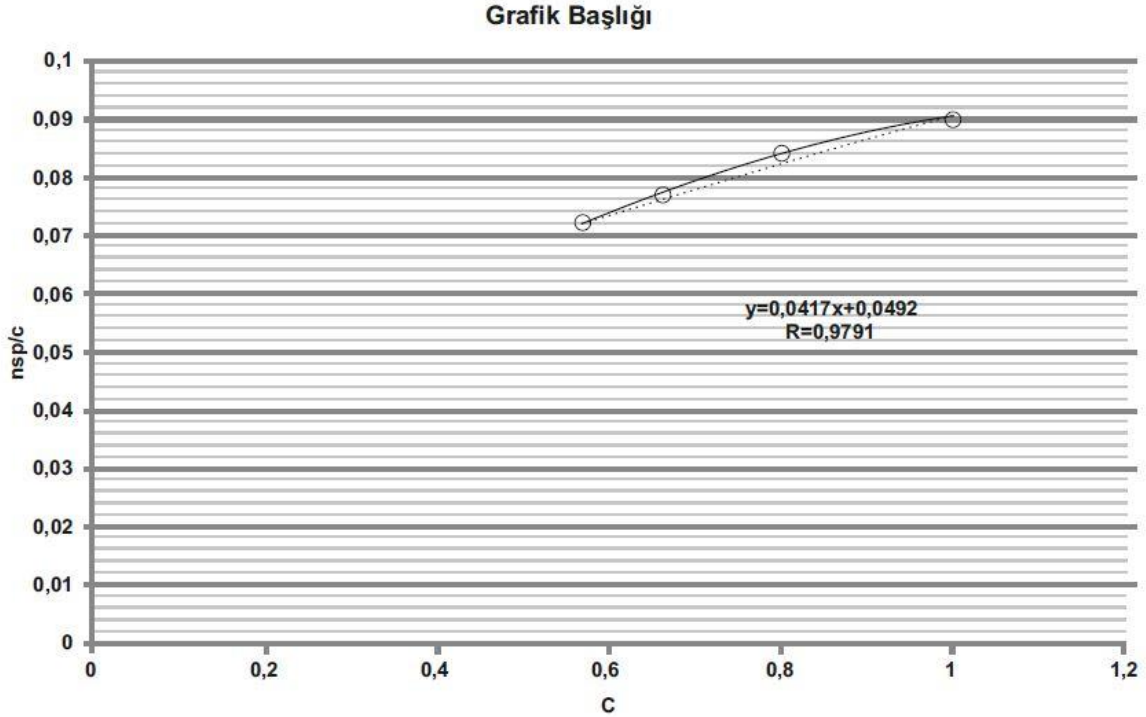
Şekil 11. Poli(p-tolil metil metakrilat)'ın GPC analizi

Poli(p-tolil metil metakrilat) (PTMMA) homopolimerinin yoğunluğu süspansiyon metodu kullanılarak hesaplandı. Polimerin yoğunluğu 1.12 cm gr^{-3} olarak ölçüldü. Kaynaklarda PMMA'nın yoğunluğu 1.20 cm gr^{-3} olarak verilmektedir [1].

Polimerin toluende en derişığı 1 gr ml^{-1} olan 4 ayrı çözeltisi hazırlandı. $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ubbelohde viskozimetresi ile akış süreleri ölçüldü ve η_{sp} , $\eta_{sp/c}$ değerleri hesaplandı. Değerler Tablo 2'de görülebilir. Denklem 3'te verilen Huggins eşitliğinden [15] yararlanılarak çizilen (Şekil 12) doğrunun ekstraplasyonundan intrinsik viskozite değeri okundu [16]. (2-fenil-1,3 dioksalan-4 il) metil metakrilat (DMMA) polimerinin $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ubbelohde viskozimetresiyle dioksalan çözücüsü varlığında yapılan viskozite ölçümlerinde limit viskozite sayısı 0.44 olarak bulunmuştur [17].

Tablo 2. Polimerin $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de toluende viskozimetre ile ölçülen η_{sp} , $\eta_{sp/c}$ ve çözeltinin C değerleri

Çözeltinin Derişimi C (g dl^{-1})	η_{sp}	$\eta_{sp/c}$	η (dl gr^{-1})
1	0.090	0.090	
0.8	0.067	0.084	0.0492
0.66	0.051	0.077	
0.57	0.041	0.072	



$$\eta_{sp/c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (4)$$

4. Sonuç

Metil metakrilat monomerine p-tolil grubu eklenerek elde edilen monomerden serbest radikalik yolla Poli(p-tolil metil metakrilat) (PTMMA) polimeri sentezlendi. Monomer ve polimerin yapısı, IR ve NMR teknikleriyle aydınlatıldı. Polimerin heterojenlik indisi, serbest radikalik yolla elde edilen heterojenlik indisi değerleri arasında bulunmuştur. Elde edilen polimerin camısı geçiş sıcaklığının, PMMA'nın camısı geçiş sıcaklığından oldukça düşük olduğu gözlemlendi. Camısı geçiş sıcaklığında gözlenen bu düşüş, polimere yeni kullanım alanları sunma potansiyeli taşımaktadır. DTA analizlerinden polimerin tamamen amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. Polimerin yoğunluğunda beklentiler dahilinde

bir azalma görüldü. Polimerin TGA analizi sonucu, PMMA'nın termal degradasyonunda elde edilen bulgular, p-tolil metil metakrilat polimerlerinde de büyük ölçüde benzerlik göstermektedir. P-tolil grubunun eklenmesiyle oluşan polimerin termal stabilitesinde herhangi bir değişiklik olmamıştır. PMMA'yı çözen çözücülerin, poli(p-tolil metil metakrilat) (PTMMA) polimerini de çözebileceği elde edilen çözünürlük parametresinden anlaşılmaktadır.

Kaynaklar

- [1] Ali U., Abd Karim K.J., Buang N.A. 2015. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*, 55 (4): 678-705.
- [2] Sivakumar M., Panduranga K.R. 2000. Synthesis and Characterization of Poly(methyl methacrylate) Functional Microspheres. *Reactive and Functional Polymers*, 46 (1): 29-37.
- [3] Usanmaz A., Ateş J., Doğan A. 2003. Thermal and Mechanical Properties of Microwave- and Heat-Cured Poly(methyl methacrylate) Used as Dental Base Material. *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (1): 251-256.
- [4] Allen G., Gee G., Wilson G.J. 1960. Intermolecular forces and chain flexibilities in polymers: I. Internal pressures and cohesive energy densities of simple liquids. *Polymer*, 1:456-466.
- [5] Beret S., Prausnitz J.M. 1975. Densities of Liquid Polymers at High Pressure. Pressure-Volume-Temperature Measurements for Polyethylene, Polyisobutylene, Poly(vinyl acetate) and Poly(dimethylsiloxane) to 1 kbar. *Macromolecules*, 8: 536-538.
- [6] McCaffery E.L. 1970. *Laboratory Preparation for Macromolecular Chemistry*. Mc Gram Hill Book Company, New York.
- [7] Linstromberg W.W., Uyar T. 1983. *Modern Organik Kimya*, Okan Yayın Dağıtım, 208s. Ankara.
- [8] Kurbanova R. 1995. *Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler*. S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, 134s. Konya.
- [9] Crystal E.P., Frank D.B. 2000. Thermal Characterization of PMMA Thin Films Using Modulated Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules*, 33 (19): 7016-7020.
- [10] Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M., Oget N., Mieloszynski J.L. 2003. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA) modelling of DTG and TG curves. *Polymer Degradation and Stability*, 79 (2): 271-281.
- [11] Sankar V., Suresh K.T., Panduranga R.K. 2004. Preparation, Haracterisation And Fabrication of Intraocular Lens From Photo Initiatedpolymerised Poly Methyl Methacrylate), *Trends Biomater. Artif. Organs*, 17 (2): 24-30.
- [12] Elshereksi N.W., Mohamed S.H., Arifin A., Ishak Z.A.M. 2014. Thermal Characterisation of Poly(Methyl Methacrylate) Filled with Barium Titanate as Denture Base Material, *Journal of Physical Science*, 25 (2): 15-27.
- [13] Soundararajan S., Reddy B.S.R., Rajadurai S. 1990. Synthesis and Characterization of Glycidyl Methacrylate-Styrene Copolymers and Determination of Monomer Reactivity Ratios. *Polymer*, 31 (2): 366-370.
- [14] Madheswari D., Nanzundan S., Venkata R.A. 1992. Copolymers of p-Biphenyl Acrylate with Methyl Methacrylate: Synthesis, Characterisation and Monomer Reactivity Ratios. *European Journal Polymer*, 28 (9): 1123-1126.
- [15] Huggins M.L. 1942. The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules. IV. Dependence on Concentration. *J. Am Chem Soc.*, 64 (11): 2716-2718.
- [16] Sandler S.R., Karo W., Bonestel J., Perace E. 1998. *Polymer synthesis and characterization a laboratory manual*. Academic, New York.
- [17] İltar Z. 1997. (Alkil) Metakrilatların Glisidilmetakrilat ve 1,3-dioksalan ile Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyon. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 127s, Elazığ.