

Yan Dalda Flor Ve Keton İçeren Bir Metakrilat Monomerinin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin Belirlenmesi

İbrahim EROL

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar
e-posta: ierol@aku.edu.tr. ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5541-8354>

Geliş Tarihi: 14.03.2019; Kabul Tarihi: 25.07.2019

Anahtar kelimeler

Flor;
Metakrilat;
Keton;
Polimer

Öz

Bu çalışmanın ilk basamağında, yan dalda flor ve ester grubu içeren bir metakrilat monomeri (4-florofenil)-2- okso etil metakrilat (FFMA) sentezlendi. Daha sonra FFMA monomerin akrilonitril (AN) ile komopolimeri cam ampullerde, azot atmosferi altında benzoil peroksit(BPO) başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde 65 °C sıcaklıkta sentezlendi. Monomerin ve homopolimerlerin yapıları, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Oluşan kopolimerlerin bileşimleri kopolimer yapısında bulunan azot oranının elementel analizle tayiniyle belirlendi.

Synthesis And Determination of Some Properties of a Methacrylate Monomers Having Flour And Ketone

Abstract

In this work, new type of methacrylate monomers, with fluorine and ketone chain (4-florophenyl)-2-oxo ethyl methacrylate (FFMA) were synthesized. The free-radical-initiated copolymerization FFMA with acrylonitrile (AN) were carried out in 1,4-dioxane solution at 65 °C using 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator with different monomer-to-monomer ratios in the feed. The monomers and copolymers were characterized by FTIR, ¹H and ¹³C-NMR spectral studies. The copolymer compositions were determined by elemental analysis with nitrogen content.

Keywords

Fluor;
Methacrylate;
Ketone;
Polymer

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme ve dokunma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin yapımında çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddeleri kullanmışlardır. Keton grubu içeren polimerler geniş bir kullanım alanına sahiptir. Keton yan grupları içeren polimetakrilatlarla ilgili çok sayıda yapılmıştır ([Bıçak and Şenkal 1996, Arshady 1992, Erol 2004]. Karbonil fonksiyonlu gruplara sahip polimer büyük ölçekli entegre devreler, baskı plakaları, fotokurutmalı kaplamalar (Nagamatsu and Inui 1977), foto-kayıt cihazları (Kamogava 1971), foto iletkenler [Hayashi *et all* 1966, Shirito *et all* 1977) ve enerji

fotorezist olarak kullanılmaktadır. Bu tür bir yapının polimerik bir molekülde olması UV ışığa altında parçalanarak çapraz bağlar oluşturabileceği anlamına gelmektedir. Gerçektende yapılan spektroskopik çalışmalar bu tür bir eğilimin olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu tür grup ihtiva eden moleküllerin iyi biyolojik aktivite gösterdikleri bilinmektedir.

Flor içeren polimerler, yüksek termal, kimyasal, yaşlanma ve hava koşullarına dayanıklılık gibi benzersiz özelliklerinden dolayı polimer kimyası için ilgilii çekici ve faydalı moleküller olarak kabul edilirler. Bu tür polimerlerin düşük dielektrik sabitleri, kırılma indisi, yüzey enerjisi ve yanıcılık; Solventlere, hidrokarbonlara, asitlere ve alkalilere karşı direncinin yanı sıra, düşük polarize edilebilirliğe ve flor atomunun güçlü elektronegatifliğine bağlı

olarak ilginç yağ ve su iticiliğine karşı etkindir (Ravenstein *et all* 2004, Wei *et all* 2001, Lee *et all* 200,). Sonuç olarak, flor içeren polimerler, bina, otomotiv ve havacılık endüstrilerinden optik ve mikroelektronik sektörlerine kadar modern teknolojilerde geniş uygulama alanlarına sahiptir (Sacher 1994, Pu *et all* 2002).

Söz konusu çalışma kapsamında yan dalda keton grubu ve flor atomu gibi önemli iki fonksiyonel organik aktörün yer alıyor olması elde edilen makromolekülleri özellikleri bakımından polimer kimyası için önemli kılmaktadır. Literatürde her iki yapıyı ihtiva eden molekül sayısının sınırlı olması çalışmanın önemini ortaya koymakta olup literatür zenginliğine katkı sunmaktadır.

2. Materyal ve Metot

4-Florofenasil klorür, sodyum metakrilat, kloroasetil klorür, sodyum asetat (Merck) sentezlerde alındığı haliyle kullanıldı. Etanol, asetonitril, kloroform, benzen, n-heksan ve diklorometan kullanılmadan önce moleküler elekler üzerinde taze olarak damıtıldı. Dikloroemtan, dimetil sülfoksit (DMSO), dietil eter, 1,4-dioksan ve (Aldrich) alındığı gibi kullanılmıştır. Azobisisobütironitril(AIBN) kloroformdan kristallendirilerek kullanıldı. Diğer tüm kimyasallar analitik sınıf ticari ürünler olup arıtılmadan kullanılmışlardır.

2.1 Karakterizasyon Tekniği

FTIR spektrumlar Perkin Elmer Spektrumu BX II FT-IR spektrometresi ile alınmıştır. NMR spektrumları, Bruker GmbH DPX-400 400MHz spektrometresi kullanılarak iç standart olarak tetrametilsilan ile $CDCl_3$ 'te kaydedilmiştir. Element analizleri Elementar CHNS oto mikroanalizörü kullanılarak yapılmıştır. Termogramlar Shimadzu TGA / DSC 60H ile 20 °C / dak ısıtma hızında, azot (% 99.99 saflık) altında(25 °C ile 500 °C sıcaklık aralığında alüminyum penler kullanılarak alınmıştır. Ölçüm esnasında yaklaşık 5-8 mg polimer örnekleri kullanılmıştır.

2.2 (4-florofenil)-2- okso etil metakrilat (FFMA) monomerinin sentezi

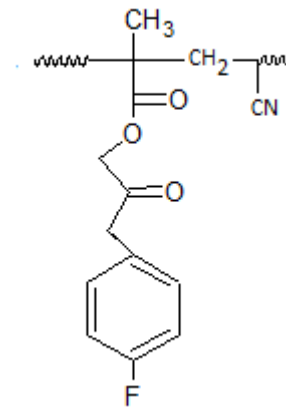
250 ml reaksiyon balonuna 0.033 mol 4-floro fenasil klorür konuldu, üzerine 0.034 mol sodyum metakrilat eklendi. Çözücü olarak 75 ml asetonitril kullanıldı. Reaksiyon 80 °C'de geri soğutucu altında, 24 saat devam etti. Reaksiyon tamamlandıktan sonra süzme işlemi yapıldı. Çözücü evaparetürde uzaklaştırıldı. Monomer etil alkolde saflaştırıldı. Verim % 80.

2.3. FFMA monomerinin polimerleştirilmesi

Bir polimerizasyon tüpüne 1 g monomer, 3 mL 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin ağırlıkça % 2'si oranında 0,02 g azobisisobütironitril(AIBN) kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiliye 5 dk süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan 65±1 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Polimerizasyon sonunda çözeltinin vizkositesinde artış görüldü. Oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü ve süzüldü. Diklor metanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürülerek saflaşması sağlandı. Polimer24 saat süre ile dışarıda kurumaya bırakıldı. Daha sonra 5 saat vakumlu etüvde kurutuldu.

2.4 Poli(FFMA-ko-AN) Kopolimerlerinin Sentezi

FFMA ve Akrilonitril (AN) monomerlerinden farklı miktarlardan alınarak 5 tane kopolimer örneği hazırlandı. Kopolimerizasyon işleminde çözücü olarak 1,4-dioksan, başlatıcı olarak ise benzoil peroksit(BPO) kullanıldı. Kopolimerlere ait formül aşağıda görüldüğü gibidir.



3. Bulgular

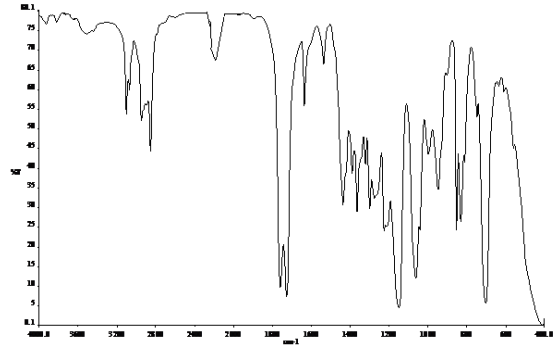
3.1 FFMA monomeri ve homopolimerinin karakterizasyonu

FFMA monomerine ait FTIR spektrumu incelendiğinde en karakteristik pikin 1633 cm^{-1} de çıkan C=C bağına ait gerilme titreşim bandları olduğu görülmektedir. Ayrıca ester karbonili gerilme titreşim bandları 1726 cm^{-1} , keton titreşim bandları ise 1700 cm^{-1} de gözlenmiştir. Poli(FFMA)'nın FTIR spektrumunda ise en önemli değişiklik 1633 cm^{-1} de gözlenen piklerin polimerleşmeyle birlikte ortadan kaybolmasıdır. Buna ilaveten keton pikinde önemli değişiklik olmamaış ancak ester pikinde konjugasyonun ortadan kalkmasıyla 1742 cm^{-1} 'e kayma gözlenmemiştir. FFMA monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 1' de görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 5.6 ve 6.2 ppm'de gözlenen sinyaller vinilik protonlara aittir. 4.8 ppm' de gözlenen pikler ise OCH_2 protonlarına aittir. Aromatik protonlara ait pikler ise 7.2-7.5 ppm civarında gözükmemektedir.

3.2. Poli(FFMA-ko-AN) kopolimerlerinin karakterizasyonu

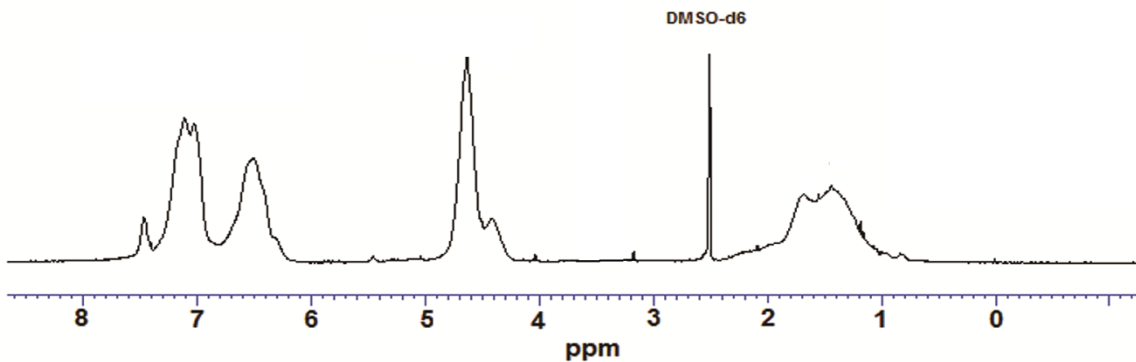
FFMA-ko-AN Kopolimerlerinin (% 50 FFMA- %50 AN) IR spektrumu şekil 1'de verilmiştir. Kopolimer yapısında bulunan FFMA birimlerinden kaynaklanan karbonil gerilme titreşimleri 1736 cm^{-1} olarak

bulunmuştur. 2200 cm^{-1} de görülen pik AN birimlerine ait CN gerilme titreşim bandlarıdır.



Şekil 1. %50 FFMA ve %50 AN monomerlerinden oluşan kopolimerin FTIR spektrumu.

FFMA-ko-AN kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 2'de görülmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda kimyasal kayma değeri 4.4 ppm olan sinyaller $\text{OCH}_2\text{-C=O}$ protonlarına aittir. 6,8-7,7 ppm'de çıkan pikler ise aromatik halka protonlarına aittir. Kopolimere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki diğer sinyaller yapı ile uyum göstermektedir.



Şekil 2. %50 FFMA ve %50 AN monomerlerinden oluşan kopolimerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

3.3 FFMA-ko-AN Kopolimerlerinin Bileşiminin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Parametrelerin Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerin Afyon Kocatepe Üniversitesi kimya bölümünde elementel analizleri yapıldı. Dikat edilirse azot sadece AN monomerinin yapısında bulunmaktadır, dolayısı ile bir

kopolimerdeki azot miktarı ölçülerek AN monomerinin kopolimerdeki miktarı tespit edilebilir. N yüzdesinden faydalanarak FFMA ve AN

monomerlerinin oranları hesaplandı. Hazırlanan kopolimer örnekleri çizelge 1'de görülmektedir.

Çizelge 1. FFMA-ko-AN kopolimerlerindeki monomerlerin bileşimi.

Örnek no.	FFMA % (Mol)	AN % (Mol)	BPO (mgr)	1,4-dioksan (ml)
1	25	75	25,78	3,10
2	40	60	25,89	3,50
3	50	50	25,90	3,81
4	65	35	24,10	3,16
5	80	20	25,05	3,33

Sıcaklık; 65±1 °C, Çözücü; 1,4-dioksan İndikatör; Benzoil peroksit (%2), Çöktürücü; Etanol

Kopolimerlerdeki bileşim oranları yapıda bulunan azot miktarının elementel analiz yardımıyla belirlenmesinden sonra hesaplanmıştır. Finemann-Ross (F-R) ve Kelen- Tudos (K-T) Parametreleri

hesaplanarak monomer reaktivite oranları belirlenmiştir. Çizelge 2'de elde edilen parametreler görülmektedir.

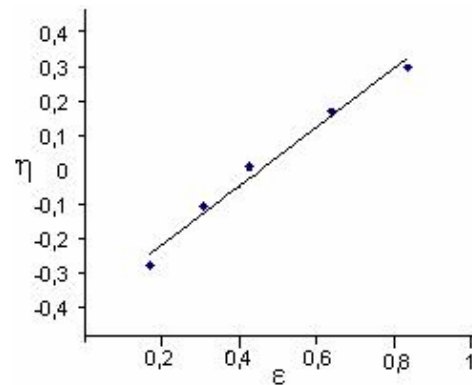
Çizelge 2. Kopolimerdeki FFMA ve AN monomerlerinin Finemann-Ross ve Kelen- Tudos-Parametreleri.

Örnek no.	F=M ₁ /M ₂	f=m ₁ /m ₂	G=F(f-1)/f	H=F ² /f	η=G/(α+H)	ε=H/(α+H)
1	0.333	0.420	-0.459	0.264	-0.281	0.166
2	0.666	0.759	-0.211	0.584	-0.110	0.306
3	1.000	1.020	0.019	0.980	0.008	0.426
4	1.857	1.495	0.614	2.306	0.169	0.635
5	4.000	2.422	2.348	6.606	0.296	0.833

$$\alpha = \sqrt{H_{\max} \cdot H_{\min}} = 1.320$$

Çizelge 2' deki bilgileri kullanarak Kelen-Tudos parametrelerinden η'ye karşılık ε grafiği çizildi. Bu grafik $\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha}$ ilişkisine göre

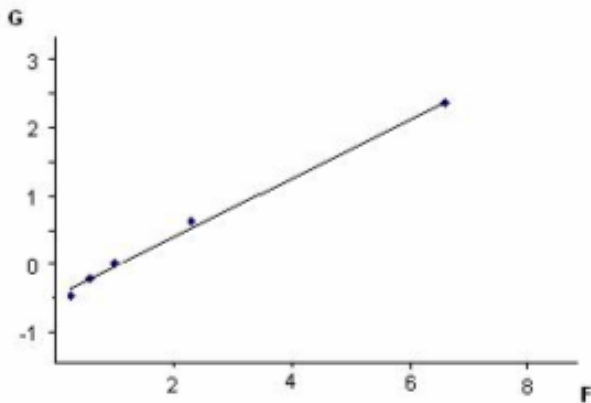
bir doğrudur. Doğrudan yararlanarak r₁ ve r₂ hesaplandı. η-ε grafiği şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3. FFMA-AN sistemi için K-T parametrelerinden hesaplanan η - ε grafiği.

Bu grafikten elde edilen reaktivite oranları; FFMA monomeri için r₁ = 0.41, AN monomeri için r₂ = 0,55 olarak hesaplandı.

Ayrıca G değerine karşı F değerleri grafiğe alınarak (F-R) metoduyla r_1 ve r_2 hesaplandı. G-F grafiği şekil 4.'de verilmiştir.



Şekil 4. FFMA-AN sistemi için F-R parametrelerinden G-F grafiği.

Kelen-Tudos parametreleri hesaplanırken kullanılan G değerleri F değerlerine karşı grafiğe geçirilip bir doğru elde edildi. Bu doğru $G = F \cdot r_1 - r_2$ eşitliğine uygundur.. Bu doğrunun eğimi ve kaymasından r_1 ve r_2 hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan FFMA monomerinin reaktivite oranı $r_1=0.42$, AN monomeri için $r_2=0.53$ dir. G-F grafiği şekil 4'.de görülmektedir.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu proje çalışmasında sentezlenen monomer bir metakrilat türevidir. Literatürde metakrilat monomerlerinin modifikasyonu üzerine bir çok çalışma mevcuttur. Erol ve Soykan tarafından bu anlamda yapılan çalışmalarda yan dalda amit ve ester grubu taşıyan yeni metakrilatlar sentezlenmiş ve yayınlanmıştır. Bu çalışmada da yan dalda p-florofenil taşıyan ester yan gruplu ester tabanlı yeni bir metakrilat sentezlenmiş ve bunun ticari bir monomer olan akrilonitril ile kopolimerleri hazırlanmıştır.

Monomer sentezinde çıkış maddesi olarak florofenol içeren aktif halojenli fenasil klorür bileşiği sodyum metakrilatla etkileştirilerek yeni monomer elde edilmiştir. FFMA monomeri IR ve NMR teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Monomerin IR spektrularında 1721 cm^{-1} civarındaki pik sodyum metakrilattan gelen ester

karboniline ait olan piktir. Bu konjugasyondan dolayı 1721 cm^{-1} civarlarında çıkmıştır. Yine monomerin oluştuğuna dair en önemli piklerden bir tanesinde 1633 cm^{-1} de çıkan alifatik C=C çift bağların ait olan piktir.

FFMA monomeri 1,4-dioksanda 65°C 'de AIBN başlatıcısı ile yaklaşık 24 saatte polimerleştirilmiştir. Poli(FFMA)'nın IR ve NMR spektrumlarında çift bağlara ait olan sinyaller kaybolmuştur. Özellikle IR'de konjugasyonun ortadan kalkmasıyla polimerde de ester ve karbonil pikleri ayrı yerlerde pik vermişlerdir. Yine ^{13}C -NMR'da 125-150 ppm arasındaki sinyal sayılarında azalma görülmüştür.

FFMA ve AN kopolimerleride FFMA homopolimeri ile aynı şartlarda hazırlanmıştır. Kopolimer karakterizasyonunda kullanılan spektroskopik yöntemler kopolimerin oluştuğunu göstermektedir. Kopolimer içerisindeki monomere ait monomer reaktivite oranları FR ve KT yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. FFMA-AN sisteminde her iki metoda göre hesaplanan değerler, FFMA monomerini AN'ye göre daha reaktif olduğunu göstermektedir. Ayrıca $r_1 \cdot r_2$ değerinin (0.09) sıfıra yakın olması da bu kopolimer türünün alternatif eğilim gösterdiğini ifade etmektedir.

Teşekkür

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 14.FENBİL.24 nolu proje kapsamında desteklenmiştir.

5. Kaynaklar

Arshady, R., 1992. Functional monomers, *Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics.*, **C32**, 101-132.

Bicak, N., Senkal, B.F.,1996. Polystyrene sulfonic acid esters as alkylating agents: preparation of unsymmetrical secondary amines, *Reactive and Functional Polymers*, 29, 123-128.

Hayashi Y., Kuroda, M., Inami, A. 1966. Sensitization in the Photoconductance of Poly-N-

vinylcarbazole, *Bulletin Chemistry Society Japan*, **39**, 1660-1670.

Erol, I., 2004. Synthesis characterization and biological activity of 2 oxo 2 4 acetyl phenyl amino ethylene methacrylate and its derivatives, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **42**, 3157-3165.

Kamogawa, H., 1971. Syntheses and properties of photochromic polymers of the mercury thiocarbazonate series, *Journal of Polymer Science*, **9**, 335-344.

Lee, J.R., Jin, F.L., Park, S.J., Park, J.M. 2004. Study of new fluorine-containing epoxy resin for low dielectric constant, *Surface and Coating Technology*, **180-181**, 650-654.

Nagamatsu, G., Inui, H. 1977. *in: Photosensitive Polymers*, Kodansha, Tokyo.

Pu, F.R., Williams, R.L., Markkula, T.K., Hunt, J.A. 2002. Effects of plasma treated PET and PTFE on expression of adhesion molecules by human endothelial cells in vitro. *Biomaterials*, **23**, 2411-2428.

Sacher, E. 1994, Fluoropolymer metallization for microelectronic applications *Progress in Surface Science*, **47**, 273-300.

Van Ravenstein, L., Ming, W., Van de Grampel, R.D., Van der Linde, R., De With, G., Loontjens, T., Thune, P.C., Niemantsverdriet, J.W. 2004. Low Surface Energy Polymeric Films from Novel Fluorinated Blocked Isocyanates, *Macromolecules*, **37**, 408-413.

Wei, H.M., Luc, V.R., Robert, V.D.G. 2001. Low surface energy polymeric films from partially fluorinated photocurable solventless liquid oligoesters, *Polymer Bulletin*, **47**, 321-328.