



T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI POLİARAMİDLERİN SENTEZİ VE FİZİKOKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAZIRLAYAN  
ERGUN EKİNCİ**

**MALATYA - 1991**

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya  
Anabilim Dalında BİLİM UZMANLIĞI TEZİ  
olarak kabul edilmiştir.

Başkan *A. Karadağ*

Üye *S. Güşer*  
Prof. Dr. S. Güşer

Üye *F. Dipeç*

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine  
ait olduğunu onaylarım.

11.12.1991



*A. Nihat Bozcu*  
Prof. Dr. A. Nihat BOZCUK

Enstitü Müdürü

## TEŐEKKUR

Bana bu çalışma imkanını sağlayan ve çalıŐmalarım boyunca yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr. Suphi KORMALI'ya ayrıca çalıŐmalarım esnasında yardım ve desteklerini grdüğüm Yrd.Do.Dr. Turgay SEKIN ve ArŐ.Grv.Bölent ALICI'ya teŐekkürlerimi sunarım.

#### ABSTRACT

The purpose of this work is to prepare and determine physicochemical properties of some polyaramides. Therefore, some polyaramides were synthesized using low and high temperature solution polycondensation methods. The flexible polyaramide was synthesized by modifying the Yamazaki method. Then, polyaramide was synthesized from monomers having highly phenylated thiophene linkages, and thermal properties were measured by means of thermogravimetric analysis (TGA and DTG). Characterization studies of these polymers was carried out with thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy, viscosity, solubility and density measurements, respectively.

Key Words: Polyaramide, TGA, DTG

## ÖZET

Bu çalışmanın amacı, bazı poliaramidlerin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaçla, düşük ve yüksek sıcaklık çözelti polikondenzasyon metotlarını kullanmak suretiyle bazı poliaramidler sentezlenmiştir. Daha sonra Yamazaki metodunu modifiye etmekle esnek poliaramid sentezlenmiştir. Ardından çok sayıda fenilii tiyofen halkalı monomerlerden çıkılarak poliaramid sentezlenmiş ve bunun termal özellikleri TGA ile ölçülmüştür. Bu polimerlerin karakterizasyonu termogravimetrik analiz, infrared spektroskopisi, viskozite, çözünürlük ve yoğunluk ölçümleriyle yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Poliaramid, Termogravimetrik Analiz, Diferansiyel

Termogravimetri

## İÇİNDEKİLER

1.	GİRİŞ .....	1
1.1.	Tanımlar ve polimerlerin sınıflandırılması .....	1
1.2.	Polimerlerde kimyasal bağlar .....	3
1.3.	Polimerlerde ısı geçişler .....	4
1.4.	Polimerlerde molekül ağırlığı .....	6
1.4.1.	Polimerlerin molekül ağırlıklarının hesaplanması .....	3
1.5.	Polimerizasyon reaksiyonları.....	9
1.6.	Polimerlerin viskozitesi .....	11
1.7.	Isıl Analiz.....	12
1.8.	Polimerlerin endüstriyel kullanımları .....	13
1.8.1.	Elastomer .....	15
1.8.2.	Sentetik elyaf (Fiber) .....	15
1.8.3.	Yumuşak plastik .....	16
1.8.4.	Sert plastik .....	16
1.9.	Isıl kararlı polimerler .....	18
1.10.	Poliaramidler .....	19
1.11.	Poliaramidlerin sentezi .....	20
1.11.1.	Arayüzey polikondenzasyonu .....	20
1.11.2.	Çözelti polikondenzasyonu .....	21

## II

1.11.2.1.	Düşük sıcaklık çözelti polikondenzasyon	23
1.11.2.1.	Yüksek sıcaklık çözelti polikondenzasyonu	23
1.12.	Poliaramidlerin sentez uygulamaları	24
1.13.	Çözünürlük	27
1.14.	Viskozite	28
1.15.	Isıl kararlılık	30
1.16.	Poliaramidlerin endüstriyel kullanımları	31
1.17.	Amaç	33
2.	DENEYSEL BÖLÜM	34
2.1.	Monomer sentezleri	34
2.1.1.	Benzidin sentezi	34
2.1.2.	2,5-Bis(3,4-Diaminofenil)-3,4-Difeniltiyofen sentezi	35
2.2.	Polimerizasyon Reaksiyonları	37
2.2.1.	Poli(p-benzamid) sentezi	37
2.2.2.	Poli(m-aminobenzamid) (met-1) sentezi	38
2.2.3.	Poli(m-aminobenzamid) (met-2) sentezi	39
2.2.4.	Poli(benzidintereftalamid) sentezi	40
2.2.5.	Poli(p-fenilentereftalamid) (met-1) sentezi	41
2.2.6.	Poli(p-fenilentereftalamid) (met-2) sentezi	42

### III

2.2.7.	Poli(p-fenilenizoftalamid) sentezi .....	43
2.2.8.	Poli(p-fenilen-izo-tereftalamid) ( % 50-% 50) .....	44
2.2.9.	Poli(p-fenilen-izo-tereftalamid) ( % 20-% 80) .....	45
2.2.10.	Poli(p-fenilen-izo-tereftalamid ( % 30-% 70) .....	45
2.2.11.	Poli (2,5-Bis(3,4-Diaminofenil)-3,4-Difeniltiyofen- izoftalamid sentezi .....	46
2.2.12.	Poli (2,5-Bis(3,4-Diaminofenil)-3,4-Difeniltiyofen- tereftalamid sentezi .....	47
2.3.	Polikondenzasyon mekanizması .....	48
3.	POLIARAMİDLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE BULGULAR ...	54
3.1.	Film Hazırlama .....	54
3.2.	Çözünürlük .....	55
3.3.	Viskozite Ölçümü .....	57
3.4.	Yoğunluk Ölçümü .....	59
4.	SONUÇ VE YORUM .....	63
	<b>KAYNAKLAR</b> .....	66



## TABLO VE ŞEKİLLER

Tablo 1.	Çözünürlük Tablosu.....	56
Tablo 2.	Inherent Vizkozite Değerleri.....	58
Tablo 3.	Yoğunluk Ölçümü.....	59
Şekil 1.1.	Tg ile Tm Arasındaki İlişki.....	14
Şekil 1.2.	Gerilme ve Gevşeme Eğrileri.....	17
Şekil 1.3.	Bazı poliaramidlerin kimyasal Yapıları .....	26
Şekil 2.1.	Monomer Sentez Şeması .....	36
Şekil 2.2.	Fosforilasyon Reaksiyon Mekanizması .....	53
Şekil 3.1.	Infrared 2.2.1 .....	60
Şekil 3.2.	Infrared 2.2.2.....	60
Şekil 3.3.	Infrared 2.2.5.....	60
Şekil 3.4.	Infrared 2.2.7.....	61
Şekil 3.5.	Infrared 2.2.11.....	61
Şekil 3.6.	Infrared 2.2.12.....	61
Şekil 4.1.	TGA (Termogravimetrik analiz) (2.2.12).....	62

## KISALTMALAR

NMP	.....	N-Metilprolidon
DMF	.....	N,N-Dimetilformamid
DMAc	.....	N,N-Dimetilasetamid
DMSO	.....	Dimetilsülfoksit
TPT	.....	Tetrafeniltiyofen
DTA	.....	Ayrımsal Isıl Analiz
TGA	.....	Termogravimetrik Analiz

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Tanımlar ve polimerlerin sınıflandırılması

Polimer, küçük kimyasal birimlerin reaksiyona girmesiyle meydana gelen büyük bir moleküldür. Zincir lineer, dallanmış veya çapraz bağlı bir yapıda olabilir (1). Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları adı verilir. Polimerin yapı birimi monomere eşit yada hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce hatta daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak gerek laboratuvarında ve gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5000-250000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur.

Polimerler, doğal, sentetik yada yarı sentetik olarak sınıflandırılabilirler. Doğal polimerik maddeler, yiyeceklerin, giyeceklerin ve yapı malzemesinin temel ögesidir. İnsanın günlük gereksinimleri ve uygarlık düzeni içinde yararlandığı hemen bütün maddeler, doğal organik ürünlerden sağlanır (2).

Doğal polimerik maddelerin endüstriyel kullanımında ortaya çıkan problemlerin başında hammaddelerin işlenmesindeki zorluklar ile ürünlerin mekaniksel ve fiziksel özelliklerinin yetersiz olması sayılabilir. Bu ve diğer dezavantajları nedeniyle doğal polimerler yerlerini tarihsel gelişim içinde modifiye edilmiş doğal polimerlere, başka bir ifadeyle yarı sentetik polimerlere bırakmışlardır. Son yıllarda özellikle yüksek ısı ve mekaniksel dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfid, polibütillereftalat, polieteterketon, polifenil v.b gibi önemli plastikler geliştirilmiştir. Polimerler doğal veya sentetik olmalarına bakılmaksızın kimyasal bileşimlerine göre, organik, inorganik yada elementoorganik polimerler olarak sınıflandırılabilirler. Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomlarını içerirler (3). Bir polimer aynı yada farklı kimyasal yapılardan oluşabilir. Polimer aynı tür monomerlerden meydana geliyorsa "homopolimer" zincirlerinde farklı tür monomer birimleri içeriyorsa "kopolimer" yada "karışık polimer" adını alır. Kopolimerler, ardışık, blok ve gelişigüzel şekilde olabilirler (4). Eğer bir polimerin ana zincirine başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmışsa bu "graft" polimer olarak adlandırılır. Homopolimer yada kopolimer olsun polimerler lineer, dallanmış veya çapraz bağlı olabilirler.

Bir atomun polimerin ana zincirinde yer alabilmesi için, en az iki değerlikli olması gerekmektedir. Örneğin, hidrojen ve halojenler bu sebeple polimerin ana zincirinde yer alamazlar. Ayrıca kararlı yapılar elde edilebilmesi için ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterince yüksek olması gerekir.

Organik polimerler alifatik ve aromatik olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Sübstitüentin yapısına bağlı olarak, bu sınıflar hidrokarbonlar, halojen türevleri, alkoller, asitler, eter ve esterler, nitriller, aldehitler ve ketonlar gibi kısımlara ayrılabilirler. Polimerler sentez yöntemlerine göre sınıflandırılabilirler. Reaksiyon sonucunda su ve amonyak gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla oluşan polimerlere "kondenzasyon polimerleri", bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine, zincirin halkaları gibi, katılmasıyla oluşan polimerlere "zincir" veya "katılma polimerleri" denir.

## 1.2. Polimerlerde Kimyasal Bağlar

Polimerlerde atomlar arasındaki bağlar oldukça kuvvetli olan kovalent bağlardır. Moleküller arasında ise aşağıda da belirtildiği gibi dipol-dipol etkileşmesi, dipol-uyarılmış dipol etkileşmesi, dispersiyon

kuvvetleri, hidrojen bağları v.s kovalent bağlara oranla daha zayıf olan ikincil bağlar mevcuttur. Polimerik yapı üzerinde etkili olan diğer bir bağ türünde, kimyasal olarak reaksiyona girmeyen, polimer molekülleri arasında oluşan, bağ enerjileri 1-20 kcal/mol ve bağ uzunlukları 2-5 Å aralığında olan Van der Waals kuvvetleridir.

- a. Dipol-Dipol etkileşmesi
- b. Dipol-Uyarılmış dipol etkileşmesi
- c. Dispersiyon kuvvetleri
- d. Hidrojen Bağları

Hidrojen bağlarının enerjileri 3-7 kcal/mol ve bağ uzunlukları 2,4-3,1 Å aralığındadır. Diğer bir bağ türünde polimer molekülleri veya segmentleri arasındaki iyonik etkileşmelerdir. Burada ise polar bağların limit durumu olan elektronun bir atomdan diğerine tamamen verildiği durum söz konusudur (3).

### 1.3. Polimerlerde Isıl Geçişler

Doğrusal bir polimer yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan diğerine rastgele dönme ve bükülme hareketleri yaparlar.

Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden tamamen ayrı iki mekanizma ile katılaşır. Bunlardan biri kristallenme diğeri ise camsılaşmadır. Bazı polimerlerde kristallenme önemli bir olay olduğu halde bazılarında camsılaşma öne geçer. Bir polimerik maddenin ne tür bir pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca,  $T_m$  (kristal erime sıcaklığı) ve  $T_g$  (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir. Erimiş halde bulunan sıcak bir polimer soğutulursa,  $T_m$  sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenme başlar ve genellikle bir miktar amorf madde içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Organik polimer hızla soğutulursa, polimerin çoğu kristallenmeksizin  $T_m$  sıcaklığının altına inilebilir.

Bu durumda termodinamik bakımdan yarı kararlı aşırı-soğumuş, amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin dönüp bükülme hareketleri sürdürüldüğü için polimer sert değildir. Sıcaklık daha da düşürülürse, moleküllerin hareketleri gittikçe yavaşlar ve camsı geçiş sıcaklığının altında durur.

Bu durumda polimer, sert, kırılğan, camsı bir katı durumunu alır. Öte yandan,  $T_g$  sıcaklığının üstünde ve altında, kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleride farklıdır.  $T_g$ 'nin altında, polikristalin kütle, camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur.  $T_g$  ve  $T_m$  sıcaklıkları arasında ise, kristaller yumuşak amorf bir ortam içerisinde bulunur. Amorf kütlelerin kesri büyükse, bu sistem, yumuşak amorf bir

matriks içine daldırılmış kristaller görünümündedir. Böyle bir madde kırılğan olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Bir polimer örneğinin her iki termal geçişi ( $T_m$  ve  $T_g$ ) yada bunlardan sadece birini göstermesi polimer morfolojisine bağlıdır. Tümü ile amorf polimerler sadece,  $T_g$ , tümü ile kristal polimerler ise sadece  $T_m$  geçişi gösterirler. Polimerlerin çoğu  $T_m$  sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde,  $T_m$  değerleri düşük ise,  $T_g$  değerlerinin de düşük olduğu,  $T_m$  yükseldikçe  $T_g$ 'nin de yükseldiği görülür (2) .

#### 1.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük öneme haizdir. Polimerik maddelerin ilginç ve yararlı özellikleri, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Polimerin belirli bir amaçla uygulanmasında, optimum koşulların sağlandığı bir molekül ağırlığı bölgesi bulunabilir. Bu nedenle pratik uygulamalarda, polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının denetlenmesi gereklidir. Basamaklı polimerizasyonda olsun, zincir polimerizasyonunda olsun, polimer zincirinin uzunluğu tamamen



rastgele olaylarla belirlenir. Basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarında zincir uzunluğu, büyümekte olan zincirlerin ucundaki reaktif gruplarla reaksiyon verecek diğer fonksiyonlu grupların yerel olarak sağlanması ile sınırlanır. Elde edilecek olan polimerik ürün çok çeşitli zincir uzunluklarındaki moleküllerden meydana gelebilir. Bir polimerin molekül ağırlığı, küçük moleküllü bileşiklerinkinden tamamen değişik bir niceliktir. Polimerik maddelerde makromolekül zincirleri, molekül ağırlığı bakımından heterojen yada polidisperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Polimerlerin karakterize edilebilmeleri için ortalama molekül ağırlığının bilinmesi gerekir. Polimerizasyonda kullanılan monomerin yapısı, oluşan polimerin molekül ağırlığını önemli ölçüde etkiler. Örneğin, poliaramidlerin sentezinde, alifatik diaminlerin kullanılması molekül ağırlığını sınırlandırır (5). Bir polimerin molekül ağırlığının artmasıyla yapıda moleküller arası çekim kuvveti artar ki buda polimerik yapının mekanik ve ısı özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirir.

#### 1.4.1. Polimerlerin molekül ağırlıklarının hesaplanması

Sayıcı ortalama molekül ağırlığı kolligatif özelliklerin ölçülmesiyle, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı her fraksiyonun molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlıklarına bölünmesi ile, viskozite ortalama molekül ağırlığı ise, polimerin uygun bir çözücüdeki, çözeltisinde viskozite değeri ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi gösteren, Kuhn-Mark-Sakadura eşitliği kullanılarak bulunur.

$$\eta_{inh} = k M^a \quad (\text{Kuhn-Mark-Sakadura eşitliği})$$

Burada viskozite sayısı,  $M$ , molekül ağırlığı,  $K$  ve  $a$  ise çözücü ve sıcaklığa bağlı ampirik sabitlerdir. Molekül ağırlıklarının büyüklüğü  $M_n > M_v > M_w$  şeklinde dizilmektedir.

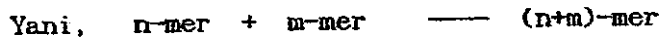
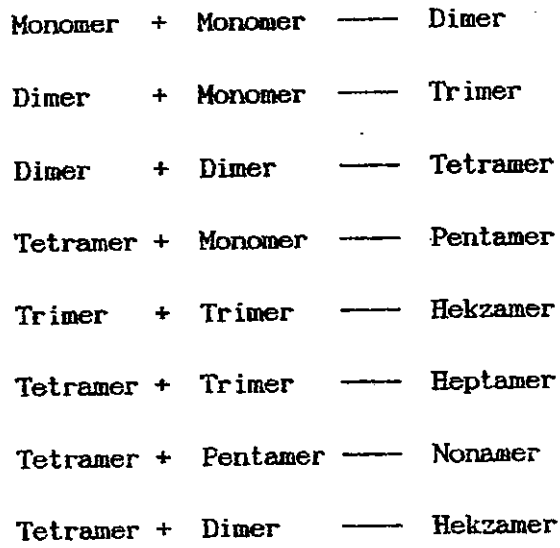
Burada  $M_n$ , sayıcı ortalama,  $M_v$ , viskozite ortalama,  $M_w$  ise polimerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını göstermektedir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarını ölçmede kullanılan her yöntem aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez (2).

### 1.5. Polimerizasyon reaksiyonları

Polimerizasyon prosesleri Flory ve Carothers tarafından kondenzasyon ve katılma polimerizasyonları olmak üzere iki genel gruba ayrılmıştır. Kondenzasyon polimerizasyonunda kondenzasyon, iki polifonksiyonlu molekül arasında daha büyük polifonksiyonlu molekül vermek için su gibi küçük moleküllerin eliminasyonuyla vuku bulur. Bu kondenzasyon reaksiyonu, reaktantlardan birinin hemen hemen kullanılıp, reaktant ve ürünlerin miktarını kontrol etmekle denge kuruluncaya kadar devam eder.

Katılma polimerizasyonunda ise, zincir taşıyıcısının bir iyon yada serbest radikal adı verilen paylaşılmamış elektronlu reaktif bir madde olduğu zincir reaksiyonları mevcuttur. Serbest bir radikal, başlatıcı adı verilen bağıl olarak kararsız bir maddenin parçalanmasıyla teşkil edilir. Daha sonra bu oluşan radikal, monomerin çift bağını açarak katılma veya zincir polimerizasyonunu başlatır (1) .

Kondenzasyon polimerizasyonlarında reaksiyon basamaklı şekilde cereyan eder. Zincir aşağıda gösterildiği gibi devam eder.



şeklinde gösterilir. Basamaklı polimerizasyonda,

- Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir.
- Monomer reaksiyon başlangıcında tükenir.
- Reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- Yüksek molekül ağırlıklı polimerler için uzun reaksiyon süreleri gerekebilir.
- Reaksiyonun herhangi bir aşamasında ortamda her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

## 1.6. Polimerlerin viskozitesi

Polimer çözeltilerinin viskozitesi, belirli miktarda polimer örneğinin iyi bir çözücünde ki çözeltisinde ölçülür. Polimer çözeltisinin viskozitesi üzerinde etkili olan birçok sebep vardır. Örneğin, çözücünün cinsi, konsantrasyon, polimerin yapısı, polimer yumağının yoğunluğu. İyi çözücüdeki polimer yumakları çözücü ile solvatize olduğundan, polimer yumakları fazlaca şişmiş olup yumak yoğunluğu düşer ve böylece de polimerin o çözücüdeki viskozitesi yüksek olur. Molekül ağırlığı ile viskozite arasındaki ilişki ilk defa Staudinger tarafından ileriye sürülmüş ve daha sonra diğer araştırmacılar tarafından geliştirilmiştir.

Kuhn-Mark-Sakadura eşitliğinde,  $K$  ve  $a$  sabitlerdir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı sadece viskozite ölçümleriyle bulunabilir.  $a$  sabiti 0,5-0,8 aralığında olup stif ve kısa moleküllü polimerler için daha yüksek değerlerde bulunabilir.  $K$  ve  $a$  sabitleri  $\log \eta$ 'un  $\log M_v$ ,  $\log M_n$  veya  $\log M_w$ 'ye karşı grafiğe alınmasıyla hesaplanabilir (3).

### 1.7. Isıl analiz

Polimerlerin sıcaklığa dayanıklılığı, endüstriyel kullanımı açısından oldukça önemlidir. Polimerlerin ısıl kararlılığının ölçülmesini, polimerik yapının karışık olması, polimerin bozunmaya uğraması, bozunma atmosferi gibi birçok nedenler zorlaştırmaktadır. Isıl kararlılığın ölçülmesinde, sıcaklığa karşı polimerin fiziksel özelliklerindeki değişim göz önüne alınmaktadır.

Isıl analiz için genel olarak kullanılan aletler aşağıda kısaca izah edilmiştir.

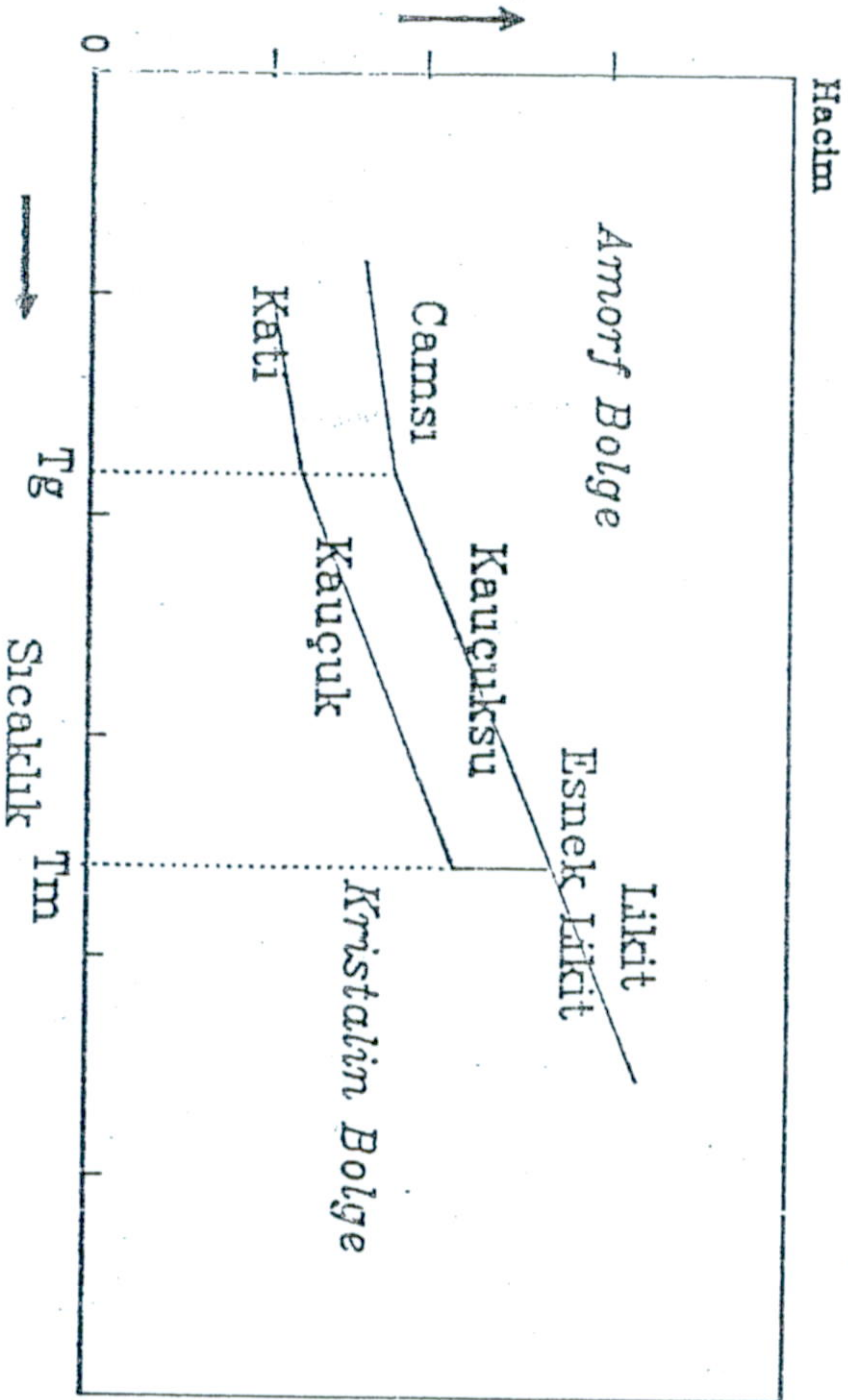
1. DTA ve DSC : Ayrımsal ısıl analiz ve ayrımsal taramalı ısıl ölçer, T<sub>g</sub> ve T<sub>m</sub>'nin bulunması için.
2. TGA : Termogravimetrik analiz, kütlenin sıcaklıkla değişiminin ölçülmesi
3. İzotermal Termogravimetrik analiz : Sabit sıcaklıkta kütle değişiminin ölçülmesi
4. TMA : Termomekanik analiz, mekaniksel özelliklerin sıcaklığa karşı ölçülmesi

DTA ölçümünde, polimer örneği ve inert karşılaştırma örneği aynı şartlar altında ısıtılıp yada soğutulup polimer örneği ve referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı alınarak zamana veya sıcaklığa karşı grafiğe geçirilir. Polimer örneğindeki fiziksel veya kimyasal değişim, sıcaklığı karşılaştırma örneğine bağlı olarak yükseltir, yada düşürür. Sıcaklıktaki yükselme DTA eğrisinde ısı veren (ekzoterm) bir yükselme, sıcaklıkta düşme olursa, ısı alan (endoterm) bir düşme olacaktır.

Termogravimetrik analizde (TGA), tartılan örnek istenilen sıcaklığa kadar ayarlanarak hava, argon veya azot atmosferinde ısıtılır. Kütleinin sıcaklıkla değişimi ölçülür. TGA, DTA ve DTG sonuçları karşılaştırmalı olarak kullanıldıkları zaman faydalıdır (8).

#### 1.8. Polimerlerin endüstriyel kullanımları:

Polimerik maddelerin endüstriyel amaçla kullanımında, malzemenin kullanılacağı yere göre belli sertlik ve sağlamlıkta olması, mekanik özelliklerini istenilen süre koruyabilmesi, elektriksel yalıtım özellikleri nedeniyle elektrik ve elektronik endüstrisinde kullanımı sayesinde, bu maddeler endüstride çeşitli ihtiyaçlara cevap vermektedir (1).



Şekil 1.1.  $T_g$  ile  $T_m$  arasındaki ilişki



Bazı polimerlerin yararlılığı bu maddelerin elektriksel özelliklerine dayanır. Bu tür polimerler, elektriksel yalıtıcı, dielektrik kapasitörü yada mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılır. Bazı polimerlerin üstün optik özellikleri önem taşır. Bu polimerlerden uçak camları, güvenlik camlarının iç katmanları yapılır. Bazı plastikler ve elastomerler, operasyonla insan vücudunun çalışmayan organları yerine konur. Bu tür maddelerin biyokimyasal davranışları bu amacı karşılamalıdır. Polimerik maddelerin en önemli yanı, bu maddelerin doğal ürünler yerine materyel olarak kullanılmasına olanak sağlayan mekaniksel özellikleridir.

#### 1.8.1. Elastomer :

Bir polimerik maddenin elastomer özellik gösterebilmesi için polimerin camsı geçiş sıcaklığının düşük ve tümüyle amorf olması gerekir. Ayrıca, polimer zincirlerinin çeşitli segmental hareketleri kolayca yapabilmesi için moleküller arası çekim kuvvetlerinin küçük olması zorunludur.

### 1.8.2. Sentetik elyaf (fiber) :

Bir polimerin lif (fiber) olarak kullanılabilmesi için, kristallik derecesinin çok yüksek olması, zincirleri arasında büyük çekim kuvvetleri bulunan polar gruplu moleküllerden oluşması gerekir. Nylon 66'da ki, zincirde bulunan amid grupları hidrojen bağları yaparak çok kuvvetli çekim kuvvetlerinin oluşmasına yol açar.

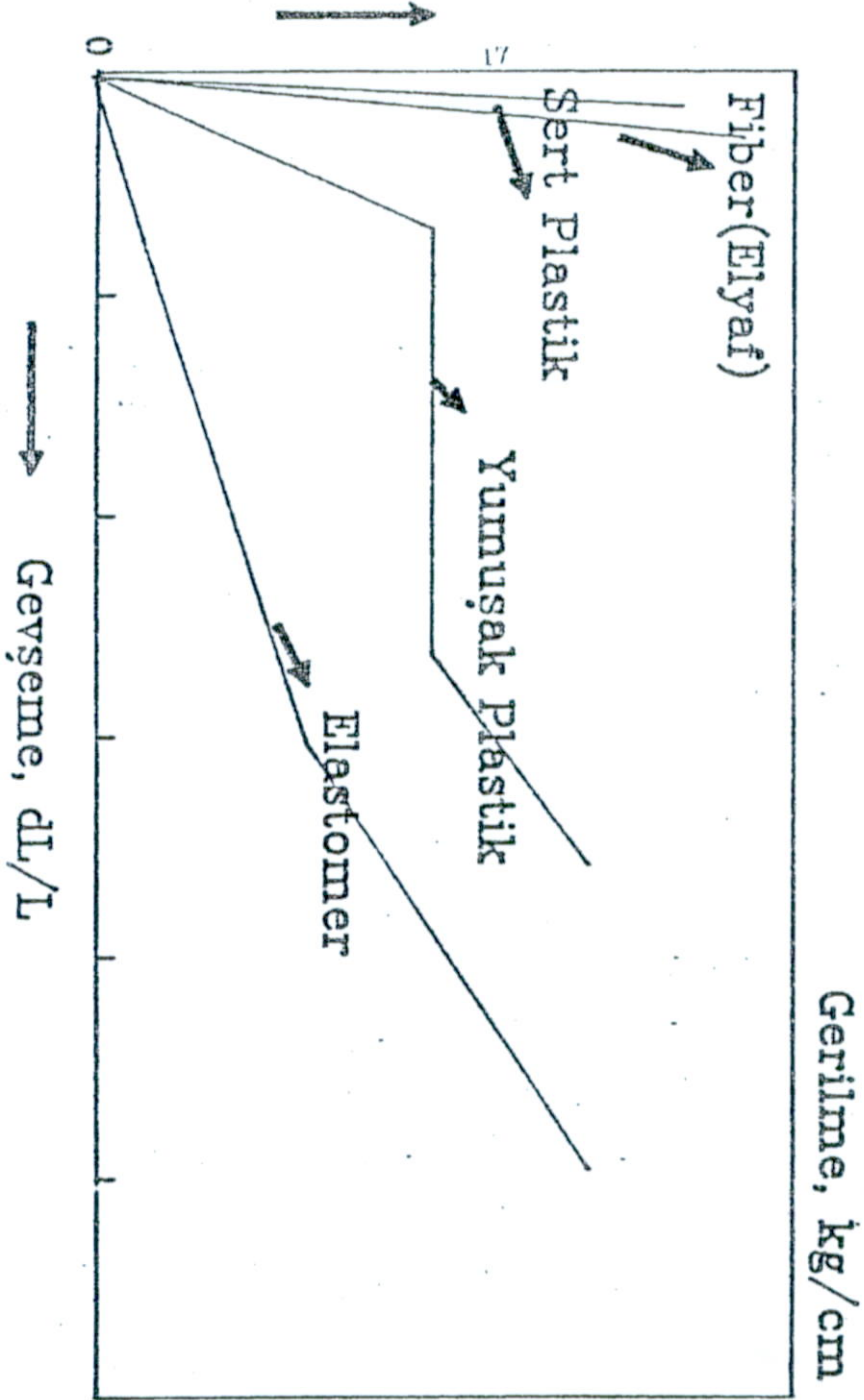
Sentetik plastiklerin mekanik davranışları elastomerler ile fiberler arasında yer alır. Sert ve yumuşak plastiklerin mekaniksel davranışları oldukça farklıdır.

### 1.8.3. Yumuşak plastik :

Yumuşak polimerlerin kristallik oranı orta ile yüksek değerler arasında yer alır.  $T_m$  ve  $T_g$  değerleri ise geniş bir bölgeyi kapsar. Yumuşak plastiklerin kopma uzaması elastomerler kadar büyük olduğu halde, uzama tersinir değildir.

### 1.8.4. Sert plastik :

Sert zincirlerden oluşan amorf polimerler sert plastik verir. Sert plastikler biçim değiştirmeye karşı büyük direnç gösterirler. Çapraz bağ sayısı çok olan polimerlerde sert plastiklerin davranışını gösterir (2).



Şekil 1.2. Gerilme Geleşme Eğrileri

### 1.9. Isıl Kararlı Polimerler

Daha önceden açıklandığı gibi, endüstriyel açıdan çok çeşitli kullanım alanı bulunan polimerlerin, kullanım alanlarından biriside, uzay teknolojisi, yüksek sıcaklık, ısı ve alev dayanıklılığın gerektirdiği, sıcaklığa dayanıklı polimerlerin sentezini kendisine konu edinen ısı kararlı polimer kimyasıdır. Son yıllarda, yüksek sıcaklıklardaki yüksek performans özellikleriyle ısı kararlı polimerler, endüstri ve uzay alanında büyük rol oynamaktadır (7). Polimerik maddenin ısı kararlılığından kasıt o maddenin termal stressinin zamana ve sıcaklığa karşı bağımlılığıdır. Genel olarak bir polimerin ısı kararlı olabilmesi için, 250 °C'da uzun süre, 500 °C'da orta süre, ısı ile fiziksel ve kimyasal özelliklerini koruması gerekir. Genel olarak ifade edilecek olursa,

177°C (350 °F) ...	30000 saat
260°C (500 °F) ...	1000 saat
538°C (1000°F) ...	1 saat
816°C (1500°F) ...	5 dakika

süreyile ısı ile özelliklerini muhafaza etmesi gerekir. Isıl kararlı yüksek sıcaklık polimerleri genel olarak, yüksek  $T_m$  ve  $T_g$  değerlerine sahip, termolitik proseslere kararlı, radyasyona dayanıklıdır.

Polimerin kristallik derecesini arttırarak yada polimerik yapıdaki çapraz ve zayıf bağları azaltmak suretiyle, polimerin ısı kararlılığı yükseltilebilir (6).

#### 1.10. Poliaramidler

Teknolojik gelişimin getirdiği doğal sonuçlardan biriside, geleneksel fiberlerin (Naylon 66, vb.) yetersiz kaldığı yüksek sıcaklıklara dayanıklı film ve fiber polimerlerine duyulan ihtiyaçtır. Poliaramidler böyle bir polimer için gerekli teknik ve pratik birkaç özelliğe sahiptir. Zira, poliaramidler moleküller arası bağ, zincir sertliği, ve bünyelerinde ihtiva ettikleri aromatik yapıların temel kararlılığından dolayı yüksek bir ısı kararlılığına sahiptir (8).

1960 yılından bu yana, ihtiyaç duyulan yüksek modüllü ve yüksek ısı kararlılığına sahip poliaramidlerin hazırlanması ve karakterizasyonu üzerine, büyük ölçüde araştırmalar yapılmıştır (9). 1960 yılından günümüze kadar geçen süre içerisinde, genel anlamda du Pont

firması tarafından Kevlar (Poli(p-fenilentereftalamid)) ve Nomex (Poli(m-fenilenizoftalamid)) fiberleri yapılmış ve bunlara paralel olarak, monomer birimleri üzerindeki süstitüe gruplar değiştirilerek, yüksek sıcaklıklara dayanıklı, kimyasal olarak kararlı ve yüksek modüllü poliaramidlerin sentezine ağırlık verilmiştir.

#### 1.11. Poliaramidlerin Sentezi

##### 1.11.1. Arayüzey Polikondenzasyonu

Eğer bir asit halojenür ile glikol yada diamin arasında, reaktantlardan herbirini içeren iki faz içerisinde arayüzey kondenzasyonu gerçekleştirilirse, çok yüksek molekül ağırlığına sahip bir polimer elde edilir. Tipik olarak, diamin yada glikol içeren sulu faz ile asitklorür içeren organik faz oda sıcaklığında iki tabakaya ayrılır ve arayüzeyde oluşan polimer sürekli bir şekilde, film yada filament olarak çekilir. Bu metot alışılmış basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarındaki yüksek sıcaklıklarda kararsız polimerlerin hazırlanması için kısmi olarak faydalı bir metottür. Ancak, arayüzey teknikleriyle aromatik diaminlerden hazırlanan poliamidler, düşük molekül ağırlığına sahiptir. Arayüzey

sistemlerindeki polimerizasyon oranı polimerin çökmesiyle hızlı bir şekilde azalmaktadır. Ayrıca, aromatik diaminlerin, alifatiklere oranla daha az reaktivite göstermesi ve alifatik poliamidlerin hazırlanması için faydalı bir çözügen olan klorlu solventlerde daha az çözünmesi sebebiyle oluşan aromatik poliamidin molekül ağırlığı düşüktür. Eğer diasit klorürü çözmek için suyla bir polar çözügen karıştırılırsa ve aromatik diamin için çözügen olarak su kalırsa, polimerizasyon oranı artacak ve buna paralel olarakta polimerin çözünürlüğü artacak ve sonuç olarakta karışabilir yüzey tekniğinin kullanılmasıyla yüksek molekül ağırlıklı aromatik poliamid yapılabilecektir. Bu yöntemin sakıncası ise, asitklorürün hidrolize uğramasıdır. Aromatik asitklorürler suda çözünmediklerinden (düşük oranda hidrolize uğrarlar) kısmi olarak hidrolizi minimuma indirmek için daha zayıf asit akseptörler kullanılır. Poliamidlerin çoğu organik ve inorganik çözücülerde çözünmezler sadece DMSO ve DMF gibi çözücülerde kısmen çözünürler.

#### 1.11.2. Çözelti Polikondenzasyonu

Çözelti polikondenzasyonunda polimerizasyon uygun bir çözücü veya seyreltici faz içerisinde yürütülür. Bu polimerizasyon gaz, sıvı veya

katı fazların bulunabileceği homojen veya heterojen ortamlarda yürütülebilir. Bu tür prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortamın viskozitesinin düşük kalması ve karıştırma dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolayca yapılabilmesidir. Ayrıca, bu yaklaşımda ölü polimere radikal transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir. Ancak çözücünün varlığıyla hem polimerizasyon hızı yavaşlar ve hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli oranda düşme gözlenir. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini arttırır. Çözelti polikondenzasyonu için en başarılı tekniklerden biriside hem bir çözücü ve hem de bir asit "akseptörü" olarak görev yapabilen N,N-Dimetilasetamid, N-Metilprolidon yada heksametilfosforamid gibi yüksek aprotik polar çözücülerin kullanılabilmesidir. Çözelti polikondenzasyonu tamamlandıktan sonra oluşan polimer çözeltisini su içerisine akıtmakla polimer çöktürülebilmekte ve sonrada süzülerek ayrılabilir.



#### 1.11.2.1. Düşük sıcaklık çözelti polikondenzasyonu

Çözelti polikondenzasyonu atmosferik nemi engellemek ve saf reaktantların tam bir ekivalensiyle, reaktif kirlilikler içermeyen inert çözücülerde yan reaksiyonları en aza indirmek için düşük sıcaklıklarda yapılmaktadır. Poliaramidler, arayüzey polimerizasyonundan elde edilenden daha yüksek bir inherent viskozite veren düşük sıcaklık çözelti polikondenzasyonu ile hazırlanırlar. Düşük sıcaklıklı polimerizasyonlar, diaminleri asit kabul edici (proton alıcı) olarak görev yapan çözücülerde çözmek yada dağıtmakla yapılır ve çözelti (-20 - 0 °C'ye) soğutulur. Daha sonra oda sıcaklığına kadar ısıtılır.

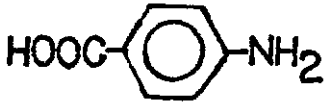
#### 1.11.2.2. Yüksek sıcaklık çözelti polikondenzasyonu

Düşük sıcaklıklardaki polimerizasyon oranı düşük olduğundan daha yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Sıcaklık artışı reaksiyon oranını arttırırken diğer taraftan da yan reaksiyonların ihtimaliyetini arttırır, termal olarak hassas reaktantların parçalanmasını kolaylaştırır ve ekzotermik polimerizasyon reaksiyonlarında uygunsuz bir şekilde denge durumunu değiştirir (10). Bununla beraber yüksek sıcaklıklarda polimerizasyonu gerçekleştirmek kondenzasyon sonucu oluşacak küçük

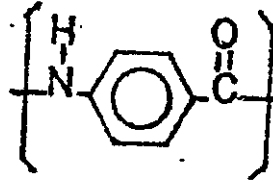
moleküllerin ortamdan daha kolay bir şekilde uzaklaşmasını sağlarken aynı zamanda çözeltide mevcut bazı sıvıların destillenmesinde sebebiyet verecektir.

### 1.12. Poliaramidlerin Sentez Uygulamaları

Son zamanlara kadar genel olarak üç ayrı poliaramid türü sentezlenmektedir. Bunların birincisinde polimerizasyon, aynı monomer birimi üzerinde hem amin ve hem de karboksil grubu ihtiva eden bir monomerin (aromatik aminoasitin) kendi kendine polimerizasyonu ile gerçekleştirilmektedir. Örneğin, p-aminobenzoik asit monomerinden poli(p-aminobenzamid) polimeri.

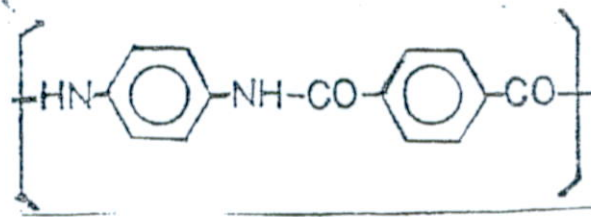


P-aminobenzoik asit



Poli(p-aminobenzamid)

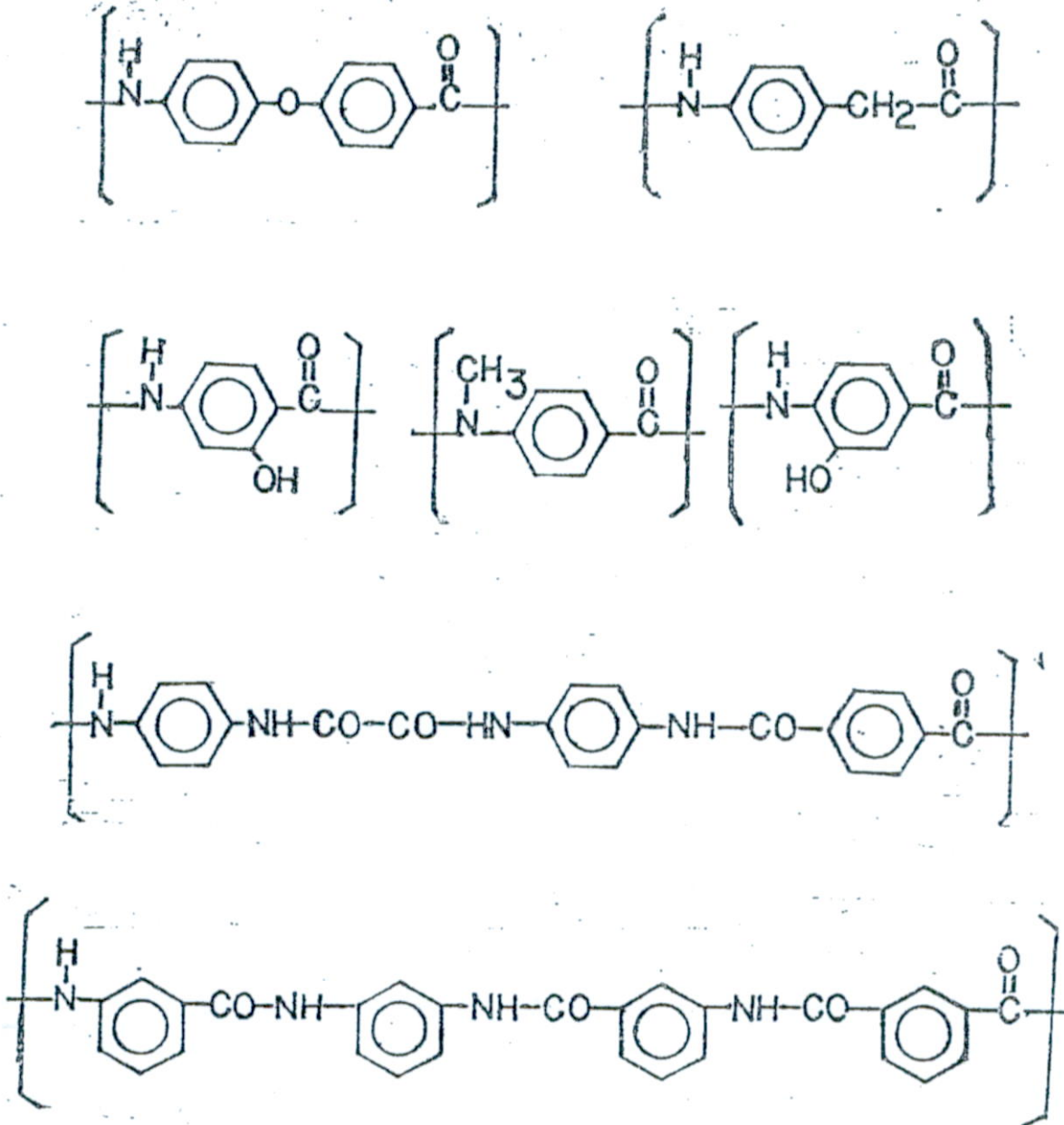
Bu durumda polimer zinciri,  $-(\text{NH-X-CO})-$  şeklindedir. İkincisinde ise, iki amino grubu ihtiva eden bir monomer ile, iki karboksilik asit grubu ihtiva eden diğer monomer arasındaki polikondenzasyon söz konusudur. Buna örnek olarak p-fenilendiamin ile tereftalikasit arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu verilebilir.



Poli(p-fenilentereftalamid)

İkinci sentez türünde, polimer zinciri  $-(\text{NH-X-NH-CO-Y-CO})-$  şeklinde olup zincirdeki X ve Y aromatik yapıları göstermektedir.

Üçüncü poliaramid sentez türü ise,  $\text{H}_2\text{N}\dots\text{CO-NH}\dots\text{NH}_2$  yada  $\text{HOOC}\dots\text{NH-CO}\dots\text{COOH}$  yapısına sahip önceden oluşmuş amid halkasıyla ya bir aromatik diasitin yada bir aromatik diaminin kondenzasyonu sonucu meydana gelen uzun zincirli bir poliaramid sentezidir (8).



Sekil 1.3. Bazı poliaramidlerin kimyasal yapıları

## 1.13. Çözünürlük

Polimerlerin film, fiber yada zar haline getirilebilmeleri için uygun bir çözücüde çözünmeleri gerekmektedir. Aromatik poliamidler Tm sıcaklığının altında kimyasal bozunmaya uğradıklarından, bu poliaramidlerin çözelti halinde işlenmeleri gerekmektedir (11). Poliaramidler, organik polimerler olduklarından çözünürlükleri diğerlerinden daha düşüktür. Çözünürlük polimerik yapıda yapılacak değişikliklerle arttırılabilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler DMSO, DMF, DMAc, NMP gibi dipolar aprotik çözücülerde zor çözünmesine rağmen LiCl ilavesi çözünürlüğü arttırır. Poliamidlerin hepsi konsantre sülfirik asit ve metasülfonik asit gibi güçlü asitlerde çözünürler fakat alifatik poliamidler için iyi bilinen çözümler olan formik asit ve m-krezolde çözünmezler. Dipolar aprotik çözümler arasında heksametilenfosforamid (HMPA) zayıf bir çözümler iken, DMAc ve NMP bağıl olarak iyi çözümlerdir. Ayrıca sistematik olmayan diaminden meydana gelen rastgele aromatik kopoliamid DMAc'de kolayca çözünürken, düzenli kopoliamid çözünmez. Yukarıda belirtildiği gibi, rastgele poliamidde yapılacak bir yapısal değişim düzenli poliamide oranla, amid gruplarındaki hidrojen bağının güçlenmesine sebebiyet vermektedir.

Sübstitüe olmamış poliamidler genelde sadece bazı asidik çözücülerde çözünürler (12). Monomer birimi üzerinde yapılacak bir halojen (örneğin, flor) sübstitüsyonu poliaramidin dipolar aprotik çözügenlerdeki çözünürlüğünü arttırır (13). Dahası, polimer fonksiyonel grupların reaktivitesi çözügenlerle değişebilir (14). Çözünürlüğü etkileyen parametreler aşağıda verilmiştir.

- a. Oksijen, kükürt veya sülfon köprüleri yapıdaki esnekliği dolayısıyla da çözünürlüğü arttırır.
- b. C-C veya C-O tek bağı esnekliği ve çözünürlüğü arttırır.
- c. Elektron verici özelliğe sahip, heterosiklik gruplar aprotik çözügenlerdeki çözünürlüğü arttırır.
- d. Metil gruplarının polimerik zincire girişi, bu grupların pozisyonlarına bağlı olarak çözünürlükte artışa ve termal kararlılıkta azalmaya sebep olur (15).

#### 1.14. Viskozite

Poliaramidlerin viskozite ölçümleri LiCl içeren dipolar aprotik çözügen olan DMAc yada  $H_2SO_4$  içerisinde yapılmaktadır. Inherent viskozite, indirgenmiş viskozite, bağlı viskozite ve spesifik viskozite kavramları mevcuttur.

Yamazaki modeline göre yapılan fosforilasyon polikondenzasyonundaki viskozite dağılımları, reaksiyon ortamındaki katalizör miktarına, monomer konsantrasyonu ve yapısı ile polimerizasyon şartlarına bağlıdır.

Örneğin, Yamazaki modeline göre, poli(aminobenzamid)'in yapımında % 20 hacim oranında piridin kullanılarak en yüksek viskoziteye erişilmektedir. Ayrıca bu yüksek viskozite değerindeki monomer konsantrasyonu da 0.40 M dir. Dahası monomerler üzerinde yapılacak bir yapısal değişim de viskoziteyi önemli ölçüde değiştirmektedir. Örneğin, m-fenilendiamin ile izoftalikasil arasında meydana gelen ve ticari adı "Nomex" olan poliamiddeki viskozite değeri yüksek iken aynı diamine tereftalikasil arasında meydana gelen ve ticari adı "Kevlar" olan poliamidin viskozite değeri daha düşüktür. Ayrıca, monomerik yapıya bir grubun katılmasında viskozite değerini değiştirmektedir. Örneğin, benzidin ile izoftalikasil arasında meydana gelen poliamidin viskozitesi 0,35 iken, oksijen köprülü diamin ile izoftalikasil arasında meydana gelen poliamidin viskozite değeri 0,89 dur (16).

### 1.15. Isıl Kararlılık

Poliaramidler özellikle yüksek sıcaklığa dayanıklılığın arzu edildiği yerlerde tekstil filerini ve filerler olarak kullanılmaktadırlar. Bu polimerlerden elde edilen filerler, 300 °C nin üzerindeki ısıya kararlılığa sahiptirler. Örneğin, poli(p-fenileneftalimid) gibi bir aromatik poliamid, 350 °C ilerinde yüksek bir erime sıcaklığına ve yüksek bir ısı kararlılığına sahiptir (17).

Aromatik poliamidlerin termal kararlılıkları, moleküller arası bağlar kuvvetleri ve aromatik yapıda seçelikle polimer zincirinin sertliğinden kaynaklanmaktadır. Aromatik kondensasyon polimerleri alifatiklere oranla daha yüksek sıcaklıkta erirler. Bunun sebebi, aromatik halkaların yüksek sertliğine sebebiyet vermesidir. Simetrik olarak üretilen alifatik poliamidler daha az simetrik olanlardan daha yüksek sıcaklıklarda erirler. Filer formunda üretilen aromatik bir poli (p-fenileneftalimid) 260 °C 'de 1000 saat yada 300 °C 'de 200 saat tutulduktan sonra daha yüksekteki kapasitesinin yarısını kaybeder. Metil sülsülfid aromatik poliamidlerin termal özellikleri yapının düzeniyle değil, sadece yapısal bileşimle etkilenir. Para konumundaki aromatik poliamidler genellikle termal kararlılığa sahiptir.



Poliaramidler ısısal bozunmaya uğradıklarında, ilk önce peptid bağı parçalanıp, su kaybıyla aromatik nitriller teşekkül eder (18). Kevlar ve Nomex gibi poliaramidlerin Tg'si 300 °C 'nin üzerindedir (19). Kristalin eşdeğerlerine oranla düşük Tg'li amorf poliaramidlerin termooksidatif kararlılıkları daha yüksektir (20).

#### 1.16. Poliaramidlerin endüstriyel kullanımları

Aromatik poliamidler (poliaramidler), moleküller arası bağ ve aromatik yapılarla kazanılan zincir sertliğinden dolayı yüksek bir termal kararlılığa sahiptirler (21).

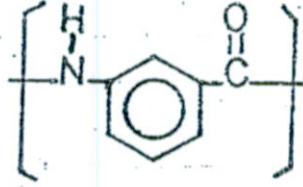
Fiber Olarak : Aromatik poliamidler yüksek performanslı fiber yetenekleri ile dikkati çekmektedirler (22). Yüksek sıcaklık ve elektriksel izolasyon, koruyucu elbise ve maskeler, filtrasyon aracı, paket ve paketlenme malzemeleri, fren ve debriyaj astarları. Uçak endüstrisinde, paraşütler, yakıt pilleri, dış lastikler, hortum ve izolasyonda kullanılırlar. Bunlardan, dış lastikler için kortaj ve taşıma bantları ile yüksek sıcaklık için gerekli diğer alanlarda yararlanılır. Ayrıca böyle fiberler, fevkaleda hidrolik kararlılığından dolayı, kuru temizleme endüstrisinde baskı bezleri olarak kullanılmaktadır.

Film Olarak :

Poliaramidler, otomobil ve havacılıkta dahili astar malzemeleri, süsleyici malzeme, yüksek sıcaklıklı ısı ve elektriksel izolasyon kablo ambalajlarında, yüksek sıcaklığa yada yüksek radyasyona maruz kalacak paketlenmede, korrozyona dayanıklı borularda, sıcak su borularında, uçak dış kaplamasında, kabartmalı rulo kapaklarında, kaplarda ve kap astarlarında, sıcak boru ambalajlarında kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda fiber özelliklerini koruduklarından, bu polimerlerden yapılan fiberler, politetrafloroetilen, floro-lastikler ve silikon reçineleri gibi ısıya dayanıklı reçineler ve elastomerlerle yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilirler. Dahası bu polimerlerin çözeltileride, vernikler, yapıştırıcılar, kablo kaplayıcıları vb. ürünler olarak değerlendirilir (23).

## 1.17. AMAÇ :

Genel olarak I formülü ile verilen ve aromatik poliamidler (Poliaramidler) olarak bilinen sentetik polimerler, 500° C'ye kadar olan termal kararlılıklarının yanısıra, kullanım alanlarının yaygın olmasından dolayı son yıllarda dünya çapında büyük araştırmalara konu olmuştur.



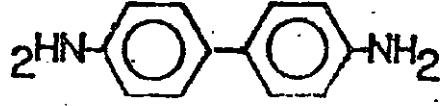
Poliaramidlerin bu üstün özelliklerinin yanısıra, yaygın olarak kullanılmamasının sebebi, ihtiyaç duyulan poliaramidlerin sentezlenmesinde gerekli olan saf monomerlerin hazırlanmasında karşılaşılan zorluklardır. Bu çalışmanın amacı poliaramidlerin sentez güçlüklerinin yenilmesinin yanısıra farklı monomer birimleri sentezlemek suretiyle değişik fizikokimyasal özelliklere sahip poliaramidlerin sentezlenmesi ve bunların fizikokimyasal parametrelerle hangi amaca uygun olduğunu saptamaktır. Ayrıca klasik metotlarla bazı poliaramidlerin sentezlenmesi ve bunların çözünürlük, viskozite, film hazırlama ve karakterizasyonu gibi özelliklerinin incelenmesiyle birlikte viskozite-yapı ilişkisini yorumlamaktır.

## 2. Deneysel Bölüm

### 2.1. Monomer Sentezleri

#### 2.1.1. Benzidin sentezi

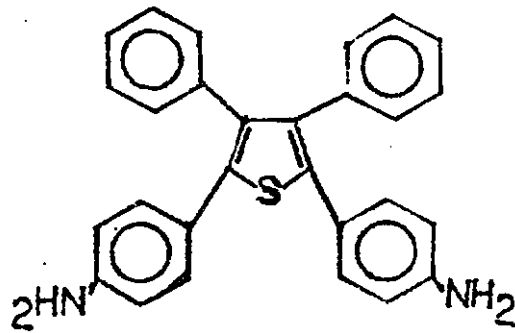
Nitrobenzen (2,5 g 20 mmol) ve Zn tozu (5,2 g 80 mmol) karıştırılır ve 5 ml o-diklorobenzende çözülür. Karışım 115- 125 °C'ye ısıtılır ve yavaşca 10 ml % 25'lik NaOH çözeltisi katılır. Karışımın rengi önce kırmızıdır, sonra renksizleşir ve 4-10 saat sonra beyaz olur. Su ile seyreltilerek Zn ve ZnO süzülür. Organik faza eşit hacimde buz ve sonra 6 ml HCl katılır. Daha sonra 80 °C'ye ısıtılır ve 10 ml suyla seyreltilir. o-Diklorobenzen fazı ayrılır, sulu faza 2 g susuz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  katılır. Ayrılan benzidinsülfat süzülür ve 5 katı fazla sıcak suda süspansiyonu hazırlanarak nötralleşene kadar  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  katılır. Çöken benzidin süzülür, yıkanır ve kurutulur (24). Verim: 1,3 g (%75)

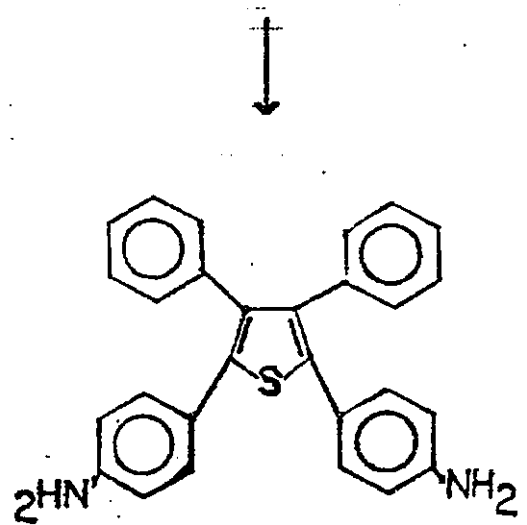
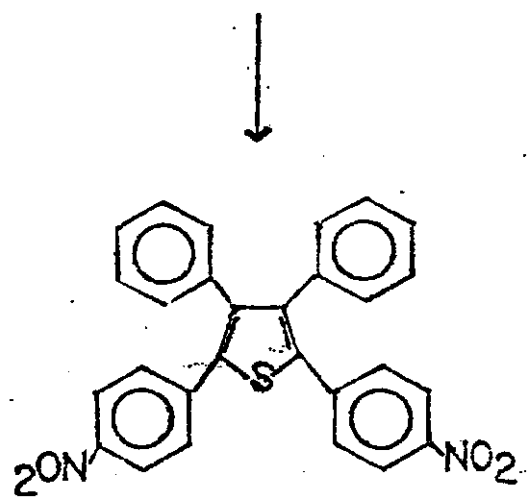
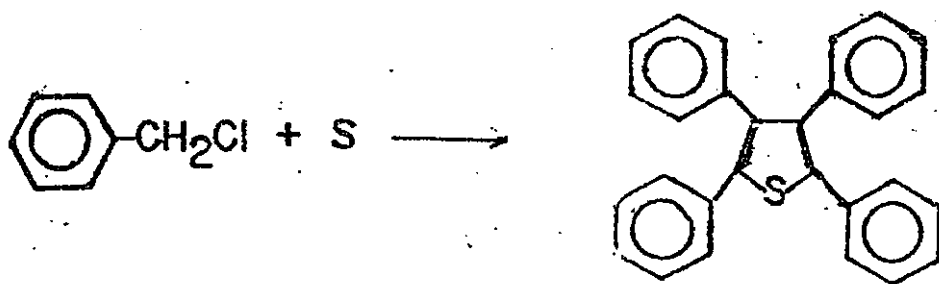


2.1.2. 2,5-Bis(3,4-Diaminofenil)-3,4-Difeniltiyofen sentezi :

2,51 g TPT (5,25 mmol) ve 25 ml buzlu asetikasit, 12,5 g (55,5 mmol)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hidroklorikasit çözeltisi içinde karışıma ilave edilir. 100 °C'de 4 saat geri soğutucu altında ısıtılan karışıma 67,5 ml % 40'luk NaOH çözeltisi ilave edilir. Bir süre karıştırıldıktan sonra buzlu suya dökülerek kristaller toplanır. Ham ürün toluende kristallendirilir (25).

E.n.276-278 °C .





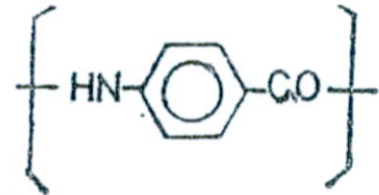
## 2.2. Polimerizasyon Reaksiyonları

### 2.2.1. Poli(p-benzamid) sentezi

0ç boyunu balona 2,74 g p-aminobenzoikasit, 40 ml NMP, 5,218 ml TPP, 2g LiCl ve 10 ml pridin konularak geri soğutucu altında azot inletı takılır. Başlangıçta çözeltinin sıcaklığı 20 °C dir. Daha sonra sıcaklık artışıyla beraberinde viskoziteninde arttığı gözlenir. Reaksiyona, sıcaklık 100°C'de sabit tutularak 6 saat devam edilir. 6 saat'in sonunda oluşan polimer suda çöktürülerek süzülüp, saf su ile birkaç defa yıkandıktan sonra, kurumaya alınır (26).  
(Deneyde kullanılan ısıtıcının ısıtma oranı dakikada 7 °C dir.



p-aminobenzoikasit



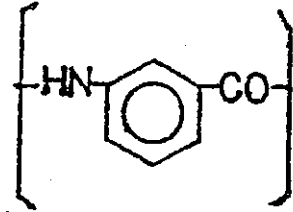
Poli(p-aminobenzamid)

## 2.2.2. Poli(m-aminobenzamid) Metot-1

Uç boyunlu balona, 2,74 g m-aminobenzoilklorür, 40 ml NMP, 5,218 ml TPP, 10 ml pridin ve 2 g LiCl konularak reaksiyona inert azot atmosferi altında başlanır. Başlangıçta çözeltinin sıcaklığı 25 °C ve rengi ise açık pembe görünümündedir. Daha sonra sıcaklık artışıyla birlikte viskozitenin de yükseldiği gözlenmiş olup reaksiyona 6 saat 100 °C' de devam edildikten sonra meydana gelen polimer etanolde çöktürülüp, süzülerek saf su ile birkaç defa yıkandıktan sonra kurumaya alınır.



m-aminobenzoikasit

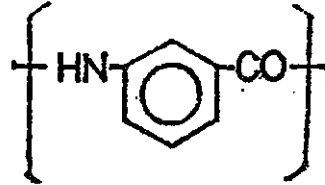


Poli(m-aminobenzamid)



## 2.2.3. Poli(m-aminobenzamid) Metot-2

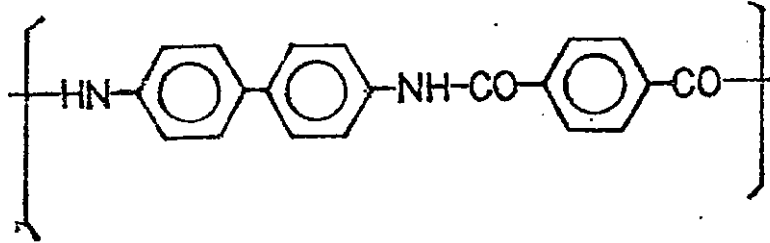
Üç boyunlu balona, inert azot atmosferitakılarak, tuz-buz banyosunda, 2,74 g m-aminobenzoilklörür ve 9,43 g (10 ml) DMAc konulur. Çözeltinin başlangıçtaki sıcaklığı 5-10 °C iken daha sonra oda sıcaklığına yükseltilir. Başlangıçta çözelti açık sarı renklidir. Bu şartlar altında 6 saat devam edildikten sonra, reaksiyona son verilip oluşan polimer mekanik karıştırıcıyla saf su içerisinde beyaz parçacıklar halinde çöktürülerek, süzülüp, saf su ile birkaç defa yıkandıktan sonra kurumaya alınır (27).



Yukarıda da görüldüğü gibi poli(m-aminobenzamid) polimeri hem düşük ve hem de yüksek sıcaklık çözelti polikondenzasyonu olmak üzere iki farklı metotla sentezlenmiştir.

#### 2.2.4. Poli(benzidintereftalamid)

Üç boyunlu balona inert azot atmosferi altında, 0,83 g tereftalikasit, 20 ml NMP, 5 ml pridin, 2,64 ml TPP, 1 g LiCl ve 0,92 g benzidinkonulur. Başlangıçta çözeltinin rengipembe-kırmızı görünümünde olup, reaksiyonun sıcaklığı kontakt termometre yardımıyla 68-70 °C'de sabit tutularak, bu şartlar altında reaksiyona 6 saat devam edildikten sonra, oluşan polimer saf su içerisinde koyu sarı renkte çöktürülüp, süzülerek, saf su ile birkaç defa yıkandıktan sonra, kurumaya alınır.

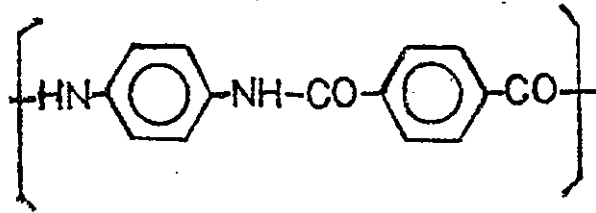


Poli(benzidintereftalamid)



### 2.2.6. Poli(p-fenilentereftalamid) Metot-2

Üç boyunlu balona inert azot atmosferi altında 1,08 g p-fenilendiamin, 1,661 g tereftalikasit, 1,5 g LiCl, 20 ml NMP, 20 ml pridin ve 5,218 ml TPP konulur. Reaksiyonun başlangıcında çözeltinin rengi beyaz-sarı görünümünde olup, reaksiyona 100 °C'da 6 saat devam edildikten sonra oluşan polimer metanol-su karışımında çöktürülerek, süzülüp, saf su ile birkaç defa yıkandıktan sonra, kurumaya alınır.

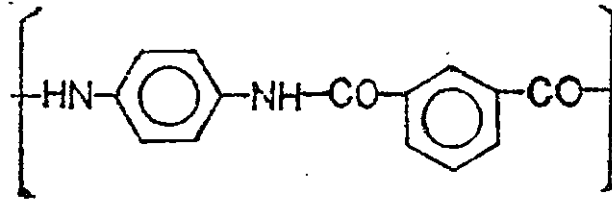


Poli(p-fenilentereftalamid)

Yukarıda da görüldüğü gibi, poli(p-fenilentereftalamid), polimerizasyonundaki sıvı hacimleri değiştirilmek suretiyle iki farklı metotla sentezlenmiştir.

### 2.2.7. Poli(p-fenilenizoftalamid)

Uç boyunlu balona, 1,661 g izoftalikasit, 2 g LiCl, 1,08 g 1,4 fenilendiamin, 5,218 ml TPP, 10 ml pridin ve 40 ml NMP konulur. Azot atmosferi altında gerçekleştirilen reaksiyon başlangıçtakoyu kahverengi görünümünde olup, çözelti sıcaklığı 100 °C'de tutularak, polimerizasyona 6 saat devam edildikten sonra meydana gelen polimer su içerisinde beyaz parçacıklar halinde çöktürülüp, süzülerek, saf su ile birkaç defa yıkandıktan sonra kurumaya alınır.



Poli(p-fenilenizoftalamid)

Poli(p-fenilenizoftalamid) de, kırılğan filmler oluştuğundan ve Poli(p-fenilentereftalamid)'de ise " doctor blade" tekniğiyle film elde edilememesi sebebiyle (28) değişik oranlarda iki asit karışımı ve diamin alınarak film kalitesi yükseltilmeye çalışıldı.

Aşağıdaki sentezler bu amaçla yapılmıştır.

#### 2.2.8. Poli(p-fenilen-izo-tereftalamid) ( %50-%50 karışım )

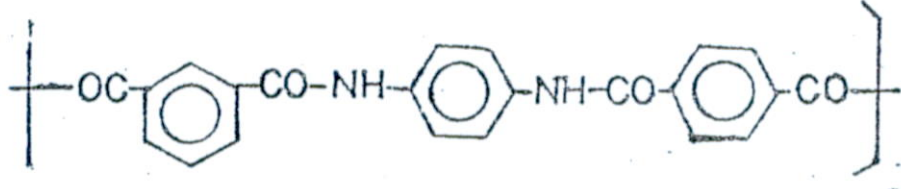
Üç boyunlu balona inert azot atmosferi altında 0,415 g izoftalikasit + 0,415 g tereftalikasit ( % 50 izoftalikasit + % 50 tereftalikasit), 0,54 g p-fenilendiamin, 2,609 g TPP, 5 ml pridin, 20 ml NMP ve 1 g LiCl konulur. Başlangıçta kahverenkli bir çözelti elde edilir. Çözeltinin sıcaklığı 100 °C'de sabit tutularak, 6 saatlik reaksiyon sonunda kırmızımsıtrak polimer çözeltisinden oluşan polimer, su içerisinde kırmızı-beyaz bir renkte çöktürülerek, süzülüp safsu ile birkaç defa yıkandıktan sonra kahverenkli polimer tozu kurumaya alınır.

2.2.9. Poli(p-fenilen-izo-tereftalamid) ( %20-% 80 karışım)

Uç boyunlu balona, azot atmosferi altında, 0 664 g izoftalikasit 0,166 g tereftalikasit (% 80 izoftalikasit + % 20 tereftalikasit ), 0,54 g p-fenilendiamin, 1 g LiCl, 2,609 ml TPP, 5 ml pridin ve 20 ml NMP konulur. Başlangıçta çözelti kahverenkli olup, 100 °C'de 6 saat sonunda, oluşan polimer suda çöktürülerek, süzülüp birkaç defa saf su ile yıkandıktan sonra kurumaya alınır.

2.2.10. Poli(p-fenilen-izo-tereftalamid) (% 30-% 70 karışım)

Uç boyunlu balona, inert azot atmosferi altında, 0,249 g izoftalikasit + 0,581 g tereftalikasit ( % 30 izoftalikasit + % 70 tereftalikasit), 1 g LiCl, 20 ml NMP, 0,54 g p-fenilendiamin, 5 ml pridin ve 2,609 ml TPP konulur. Başlangıçta çözelti kahverenkli olup sonraları ise rengin beyazımtırak olmaya başladığı gözlenir. 100 °C'de 6 saat sonunda, beyaz renkli polimer çöktürülüp, süzülerek saf su ile birkaç defa yıkandıktan sonra kurumaya alınır.



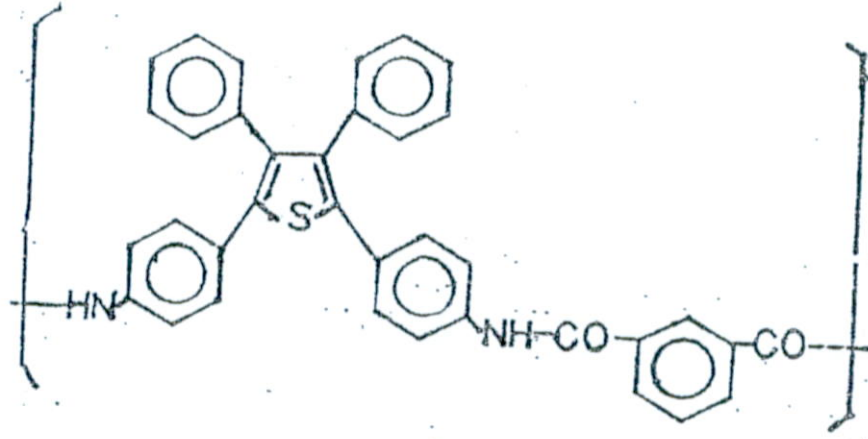
Poli(p-fenilen-izo-tereftalamid)

2.2.11.

Poli( 2,5-Bis(3,4-Diaminofenil)-3,4-Difeniltiyofenizoftalamid)

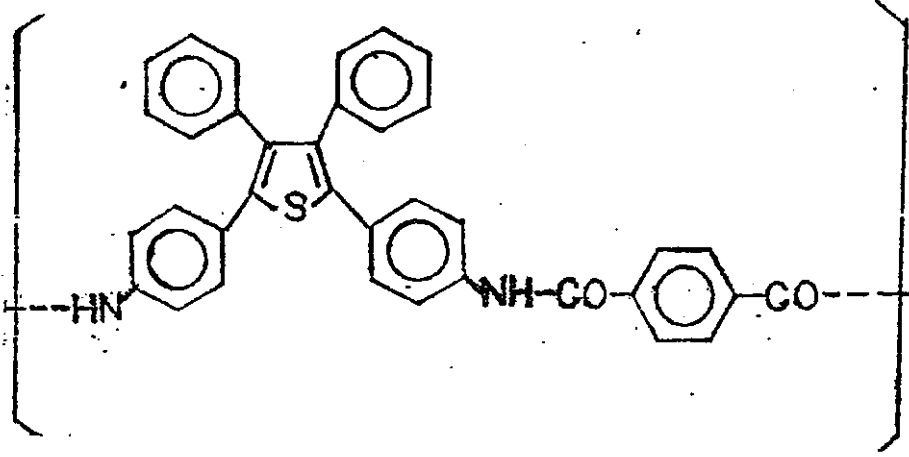
Uç boyunlu bir balona, geri soğutucu ve inert azot atmosferi altında, 2,09 g 2,5-Bis(3,4-Diaminofenil)-3,4-Difeniltiyofen, 0,83 g izoftalikasit, 0,8 g LiCl, 2,609 g TPP, 10 ml pridin ve 10 ml NMP konulur. Reaksiyon sıcaklığı kontakt termometre yardımıyla 100 °C'de tutularak, reaksiyona bu koşullar altında 6 saat devam edilir. Reaksiyon sonucunda oluşan polimer su içerisinde çöktürülerek, süzülüp, saf su ile birkaç defa yıkandıktan sonra, kurumaya alınır.





2.2.12. Poli(2,5-Bis(3,4-Diaminofenil)-3,4-Difeniltiyofentereftalamid

Üç boyunlu balona, gerisoğutucu ve inert azotatmosferi altında, 2,09 g 2,5-Bis(3,4-diaminofenil)-3,4-Difeniltiyofen, 0,83 g tereftalikasit, 0,8 g LiCl, 2,609 ml TPP, 10 ml pridin ve 10 ml NMP konulur. Başlangıçta çözelti kül renkli olup, reaksiyon ilerledikçe çözeltinin renginin turuncu olmaya başladığı gözlenir. Reaksiyonun sıcaklığı kontakt termometreyle 100 °C'de tutularak 6 saat süre sonucunda reaksiyona son verilip, oluşan polimer su içerisinde çöktürülerek, süzülüp, birkaç defa saf su ile yıkandıktan sonra kurumaya alınır.



### 2.3. Polikondenzasyon mekanizması

Daha önceden sentezi gösterilmiş olan poliaramidler, fosforilasyon reaksiyonlarına göre sentezlenmektedir. Kolay bir aromatik poliamid sentezi Ogata tarafından bildirilmiştir. Bu sentezde bir organik baz ve aril fosfit varlığında aromatik aminoasitlerin yada aromatikdiaminlerle aromatik diasitlere in direk polikondenzasyonu söz konusudur. Fakat bu sentez metodunda meydana gelen poliaramidin molekül ağırlığı düşüktür. Daha sonra ise Yamazaki tarafından bu genel poliaramid sentezine iki önemli modifikasyon ilave edildi (9).

Bunlar ise organik faz olarak pridin'in kullanılması ve çözücüye LiCl katılmasıdır. Bu modifikasyonlar meydana gelecek olan poliaramidin molekül ağırlığında önemli bir artışa yol açar. Fosforilasyon reaksiyonunda oluşan yan reaksiyonlar ürünlerin molekül ağırlığını sınırlandırdığı halde, film ve fiber olarak karakterizasyon için yeterli molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilebilir.

Bununla birlikte, kesinlikle ticari fiberler şu anda fosforilasyon reaksiyonuyla elde edilenden daha yüksek molekül ağırlıklı polimerleri gerektirmektedir. Seçilen polimerlerin bazı yapısal özellikleri onları fosforilasyon reaksiyonunda kullanımı için uygunsuz hale getirir.

Yamazakinin fosforilasyon reaksiyonuna katkısı. diasit ve fosfit esterle kompleks oluşturmak için optimum bazlık sağlayacak pridin'in keşfi ve amid türü çözücülere LiCl'ün katılmasıyla yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşumuna yol açmasıdır. Baz yokluğunda yada pridinden daha zayıf bir baz kullanıldığında gerekli kompleksleşme sağlanamaz. Güçlü bazın varlığında ise bu güçlü baz kompleksden gelen pridinle yer değiştirmek suretiyle pridin mevcut olduğu halde bu güçlü bazlar pridin'in yerine komplekse bağlanacağından, alifatik

diaminler fosforilasyon reaksiyonu yoluyla yüksek molekül ağırlıklı poliamidlere yol açmaz. N-Metilprolidon gibi amid türü çözücülere LiCl'ün katılması, genellikle oluşan poliaramidin çökmesini önler. Böylece, polimer zinciri, çözelti dışı fazdan dolayı büyümeye sebep olmaz. Bununla birlikte, genelde yüksek oranlarda para yönlendirilmiş halkalar içeren polimerler, reaksiyon ortamında çözünmez yada güçlükçe çözünürler. Bundan dolayı, fosforilasyon reaksiyonu yoluyla elde edilen büyük polimerlerde molekül ağırlıkları genellikle düşüktür. LiCl katılması NMP'ü aktive edeceğinden, LiCl'ün mevcut olduğu ortamda elde edilecek olan polimerlerin molekül ağırlığı yüksek olur. Burada kullandığımız polimerizasyon çözelti polikondenzasyonu olup hem düşük sıcaklık ve hemde yüksek sıcaklık çözelti polikondenzasyonları metot olarak alınmıştır. Her iki yönteminde kendisine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Düşük sıcaklıktaki polikondenzasyonda yan reaksiyonlar v.b daha az iken, yüksek sıcaklıklarda, hem yan reaksiyonlar fazla vehemde kondenzasyon ürününün ayrılması sırasında çözeltide mevcut sıvıların destillenebilmesi mümkündür. Bu fosforilasyon reaksiyonunda, aromatik diamin ve aromatik diasitler ile aynı yapı birimi üzerinde hem karboksil

ve hemde amin grubu ihtiva eden monomerler ve çözücü olarak dipolar aprotik çözenler olan NMP ile DMAc, organik bazolarak pridin, aril fosfit olarak Trifenilfosfit (TPP) ve çözünürlüğü arttırıcı olarak LiCl kullanılmıştır. Karboksil yada amino gruplarının fosforilasyon reaksiyonu alkil fosfit, fosfat ve imidazol ile oluşmadığından bunlarla polikondenzasyon gerçekleşmez (29).

Kullanılan Diasitler : İzofthalikasit, Tereftalikasit

Kullanılan Diaminler : Benzidin, 1,4 Fenilendiamin ve 2,5-Bis(3,4-diaminofenil)-3,4 difeniltiyofen

Kullanılan Çözücüler : LiCl katkılı N-Metilprolidon (NMP) ve Dimetilasetamid (DMAc).

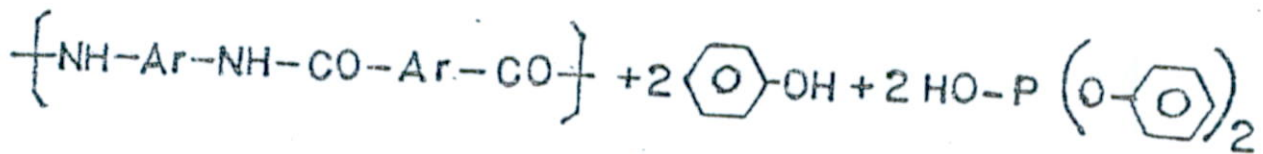
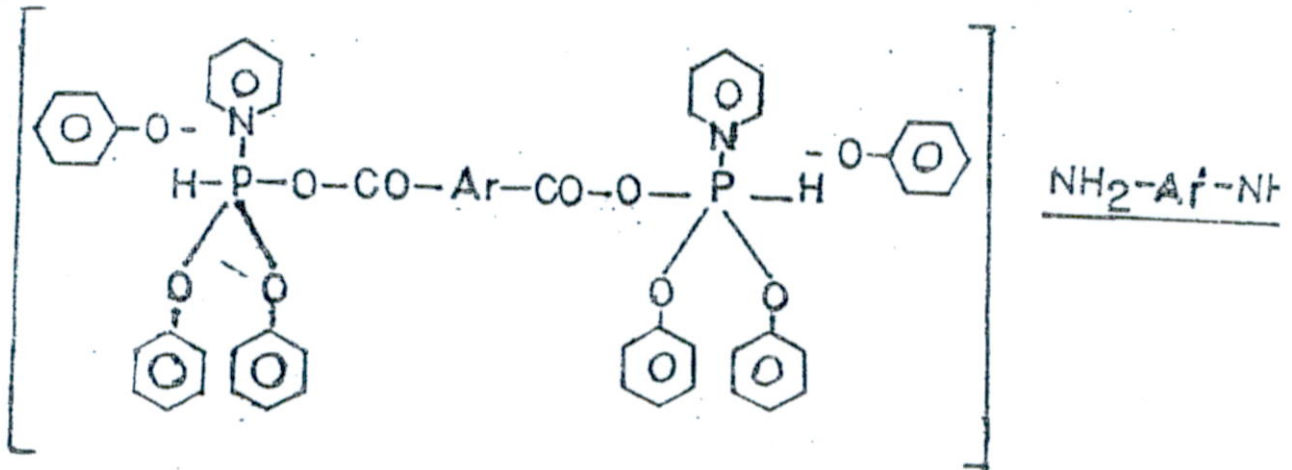
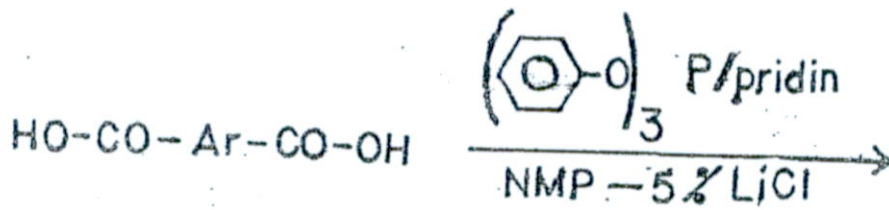
Kullanılan Organik baz : Pridin

Kullanılan Katalizör : Trifenilfosfit (TPP)

Daha sonra mekanizmada da görüleceği gibi, bu polikondenzasyon reaksiyonunda, aromatik organik diasit % 5 oranında LiCl ihtiva eden NMP içerisinde çözülür.

Trifenilfosfit katalizörü ile ortam bazlığını sağlayıcı pirdin katılarak Monomer-Trifenilfosfit kompleksleşmesi sağlanır ve daha sonra ortama aromatik diamin katılır. Reaksiyona bu şartlar altında 6 saat devam edilir. Daha sonra oluşan polimer çözeltisi, polimeri çözmeyen bir sıvı içerisine (su) dökülerek oluşan polimerin diğer ürünlerden ayrılması sağlanıp, süzülerek birkaç defa saf su ile yıkandıktan sonra kurumaya alınır.

Düşük sıcaklıktaki polikondenzasyonda ise, polimerizasyona tuz-buz banyosu kullanılarak düşük sıcaklıklarda başlanır ve daha sonra sıcaklık oda sıcaklığına kadar yükselir ve reaksiyon 6 saat boyunca bu şekilde devam ederek oluşan polimer yine polimeri çözmeyen bir sıvı içerisinde çöktürülerek, süzülüp, yıkandıktan sonra kurumaya alınır.



Sekil 2.2. Fosforilasyon Reaksiyon Mekanizması

## POLIARAMİDLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE BULGULAR

## 3.1. Film Hazırlama

Genellikle fiber olarak kullanılan poliaramidlerden, film yapılmasında "doctor blade" tekniği kullanılmaktadır. Meta yönlendirilmiş aramidlerin filminin hazırlanması için, gerekli olan çözelti katı polimerlerden hazırlanmaktadır. Bununla birlikte para yönlendirilmiş polimerlerin filmleri doğrudan polimerizasyon karışımından hazırlanmaktadır. Film hazırlama işlemi için, LiCl yada  $\text{CaCl}_2$  (Ağırlıkça % 3 tuz ve % 10 aramid içeren dimetilasetamiddeki aramid çözeltisi kullanılır. Meydana gelen bu viskoz çözelti, bir cam yüzeyi üzerine yayılır ve aramidin yapısına bağlı olarak yaklaşık 120 °C' de vakum altında 2 saat ısıtılır. Daha sonra ise saf su içerisinde yüzdürülerek, oluşan film ayrılır. Bu çalışmada sentezlenen poliaramidlerin filmi, yukarıda kısaca bahsedilen "doctor blade" tekniğiyle hazırlanmıştır.



Poli(p-fenilenizoftalamid) ile hazırlanan filmin yeterince esnek olmadığı, poli(p-fenilen tereftalamid) ile yapılan filmde ise, mikrojel parçacıkların matlığa sebep olmasından dolayı film elde edilememiştir. Bu nedenle 1,4-fenilendiamin monomeri sabit tutularak, izoftalikasit ve tereftalikasit % miktarları değiştirilmek suretiyle polimer hazırlanmıştır. ( % 50 izoftalikasit ve % 50 tereftalikasit) ve (% 60 izoftalikasit ve % 40 tereftalikasit) karışımları kullanılarak yapılan polikondenzasyon sonucunda, parlak görünümde, yeterince esnek film elde edilmiştir. Film hazırlama tekniğinde, çözeltideki LiCl miktarının, çözücünün buharlaşma hızının ve polimerin yapısının, film özelliğini birinci dereceden etkileyen parametreler olduğu gözlenmiştir.

### 3.2. Çözünürlük

Poliaramidler teknolojik alanda, gerek film,gerek fiber ve gerekse çözelti halinde değişik amaçlarda kullanılabilmesi için, çözünürlüklerinin yüksek olması gerekmektedir.

Çalışma sonucu elde edilen polimerlerin çözünürlükleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Bu çalışmada kullanılan çözenler, NMP, DMAc, DMSO, DMF,  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $CHCOCH_3$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_7H_8$  ve HCl dir. Polimerlerin yukarıda gösterilen çözücülerdeki çözünürlüklerinin yanısıra bazı çözücülere LiCl ilave edilerek çözünürlük değişimi incelenmiştir ( Tablo 1).

Tablo.1. Çözünürlük Tablosu

Polimerler	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M
1	+	+	+	+ -	+	+	-	+	+	+	+	+ -
2	+	+	+	+ -	+ -	+	-	+	+ -	+	+	+
3	+ -	+	-	+ -	-	+ -	+ -	+	+	+	-	-
4	+ -	-	-	-	-	-	-	+ -	-	-	+ -	-
5	+	+	+	+	+	+	+	+	+ -	+	+	+
6	+	+	+	+	+ -	+	+	+	-	+	+	+
7	+	+	+	+ -	+	+	+	+	+	+	+	+

a: +: Kolay çözünür - : Çözünmez + -: Kısmen çözünür

b: Çözünürlük ölçümleri oda sıcaklığında yapılmıştır.

A: DMAc + LiCl	B: DMSO + LiCl	C: H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
D: CH <sub>3</sub> COOH	E: CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	F: DMAc
G: CH <sub>3</sub> OH	H: NMP	I: C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
K: DMSO	L: DMF	M: HCl

1. Poli (p-benzamid)
2. Poli (m-benzamid) (Met-1)
3. Poli (p-fenilentereftalamid)
4. Poli (p-fenilenizoftalamid)
5. Poli (m-benzamid) (Met-2)
6. Poli (2.5 Bis-(3.4 Diaminofenil))3.4  
Difeniltiyofentereftalamid
7. Poli (benzidintereftalamid)

### 3.3. Visközite

Polimerlerin hangi amaca uygun olduğunu belirlemede viskozite ölçümü çok önemlidir. İndirgenmiş viskozite, bağıl viskozite, spesifik viskozite ve inherent viskozite gibi bir çok değişik viskozite tanımları vardır. Bu çalışmada yapılan poliaramidlerin viskozite ölçümleri, Haake Model VT 01 Viscotester, rotasyonel viskozimetre ile yapılmıştır.

$$R = \eta_1 / \eta_2 \quad \ln R = \ln \eta_1 / \eta_2$$

Burada  $R$ , bağıl viskoziteyi,  $\eta_1$  çözeltinin ve  $\eta_2$  ise çözücünün viskozitesini göstermektedir. Önce çözücünün viskozitesi ve sonrada çözeltinin viskozitesi ölçülerek, birbirine oranlanıp meydana gelen değerln Ln'i alınıp polimer konsantrasyonuna bölünerek, inherentviskozite değeri bulunur. Bu çalışma sonucunda elde edilen viskozite değerleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 2. Inherent Viskozite Değerleri

Polimer	Inherent Viskozite
2.2.1	0,2107
2.2.2	0,401
2.2.3	0,848
2.2.4	0,211
2.2.5	0,61
2.2.7	0,657
2.2.11	0,210
2.2.12	0,245

Yukarıdaki viskozite değerleri 20 °C'de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 'de ölçülmüştür.

### 3.4. Yoğunluk Ölçümü

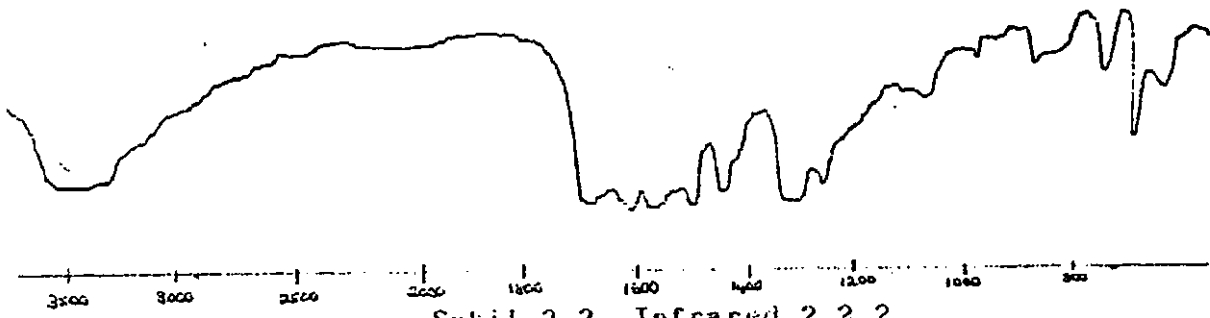
Bu çalışmada sentezlenen poliaramidlerin yoğunlukları, bir seri çözümlerdeki polimer tozlarının, yüzmeye, yarı batma ve tam batma kriterleri alınarak karşılaştırma yoluyla belirlendi. Bunun sonucunda bulunan değerler aşağıda verilmiştir.

Polimer	Yoğunluk
1. Poli (p-benzamid)	0,79-1,00
2. Poli (m-benzamid) (Met.1)	1,00-1,20
3. Poli (m-benzamid) (Met.2)	1,00-1,20
4. Poli (benzidintereftalamid)	1,20-1,23
5. Poli (p-fenilentereftalamid)	1,50-1,58
6. Poli (p-fenilenizoftalamid)	1,20-1,22

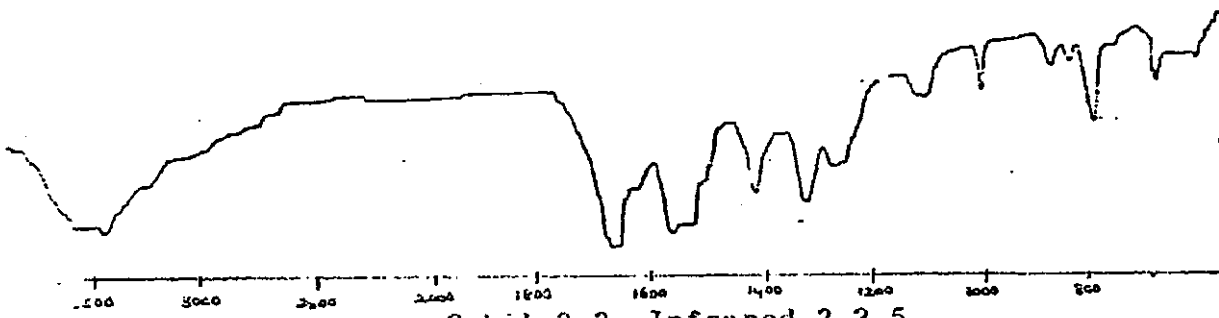
Bu çalışmada referans olarak seçilen çözümler arasında formikasit, asetikasit ve karbontetraklorür'ün yoğunlukları sırasıyla 1,220, 0,7914 ve 1,5867 dir.



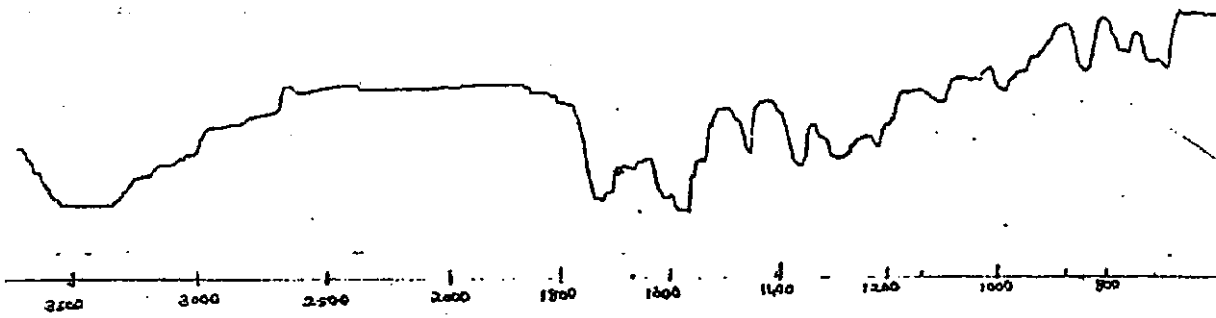
Şekil 3.1. Infrared 2.2.1.



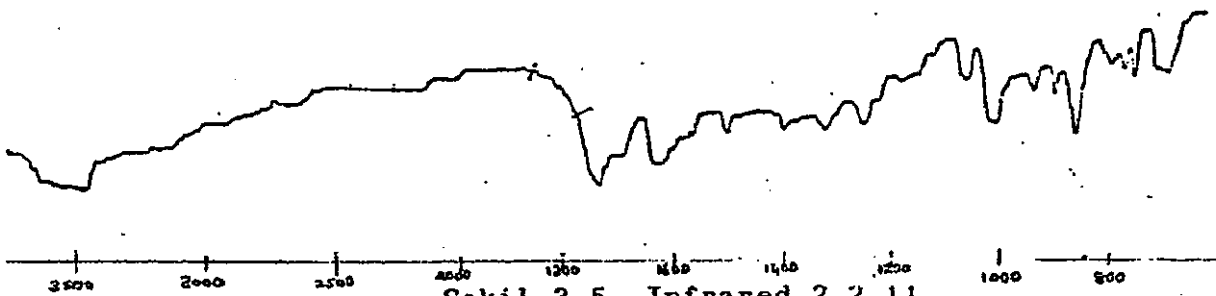
Şekil 3.2. Infrared 2.2.2.



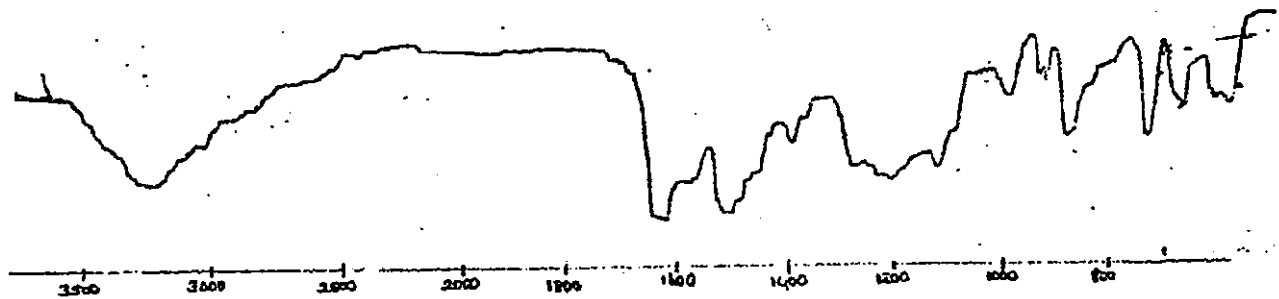
Şekil 3.3. Infrared 2.2.5.



Şekil 3.4. Infrared 2.2.7.

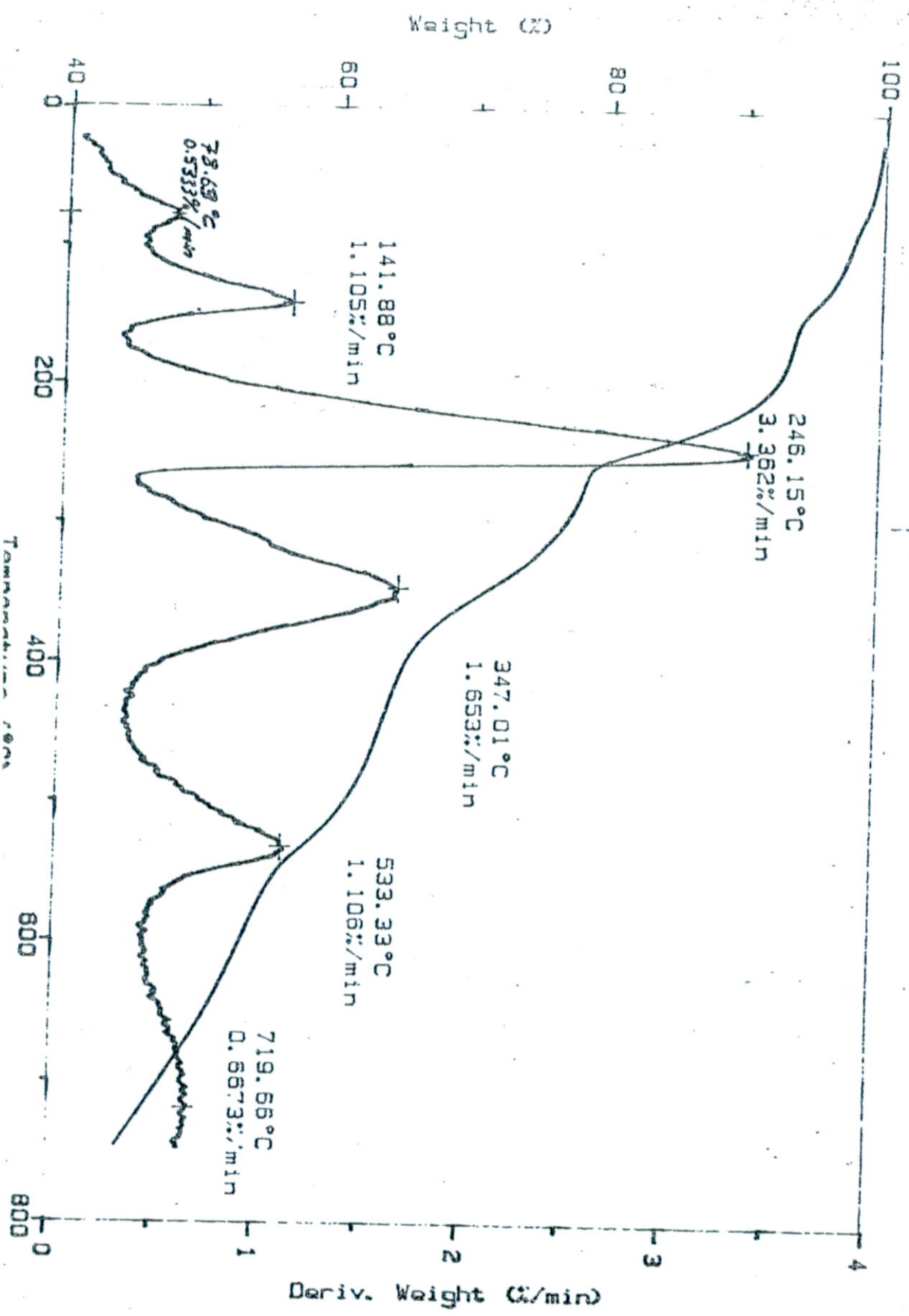


Şekil 3.5. Infrared 2.2.11



Şekil 3.6. Infrared 2.2.12

# TGA





## YORUM

Bu çalışmada Yamazaki modeli modifiye edilerek, poli(p-benzamid), poli(m-benzamid), poli(benzidintereftalamid) poli(p-fenilentereftalamid), poli(p-fenilenizoftalamid), poli(2,5-bis(3,4diaminofenil)-3,4-difeniltiyofentereftalamid) ve poli(2,5-bis(3,4-diaminofenil)-3,4-difeniltiyofenizoftalamid) poliaramidleri sentezlenmiştir.

Bu poliaramidler arasında Poli(m-benzamid), düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık çözelti polikondenzasyonu olmak üzere iki ayrı metolla sentezlenmiştir. Ardından NMP-Pridin içerisindeki monomer konsantrasyonlarını değiştirmek suretiyle izlenen iki ayrı metolla poli(p-fenilentereftalamid) sentezlenmiştir. Daha sonraki aşamada mevcut yayınlarda ticari adı "Kevlar" olan poli(p-fenilentereftalamid)'deki mikrojel parçacıkların matlığa sebebiyet vermesi yüzünden diamin monomerinin miktarı sabit tutularak, organik diasitlerin izomer karışımı kullanılmış olup, çeşitli % oranlarda aromatik organik diasit kullanılarak, ( % 50- %50 )

ve (% 60- % 40) izoftalikasit-tereftalikasit karışımıyla yapılan yüksek sıcaklık çözelti polikondenzasyonu sonucu meydana gelen Poli(p-fenilen-izo-tereftalamid)'in lityum-klorür içeren dimetilasetamitleki çözeltisinden "doctor blade" tekniğiyle parlak görünümde, yeterince esnek film elde edilmiştir. Bu çalışmaya paralel olarak çözünürlüğünün yüksek olacağı düşünülerek 2,5 bis(3,4-diaminofenil)-3,4- difenil tiyofen monomeri sentezlenerek, bu monomerden, tereftalikasit ve izoftalikasit monomerlerini kullanmak suretiyle sırasıyla, Poli 2,5bis(3,4-diaminofenil)-3,4-difeniltiyofen tereftalamid ve poli 2,5 bis(3,4-diaminofenil)- 3,4-difeniltiyofenizoftalamid poliaramidleri sentezlenmiştir. Polimerlerin karakterize edilebilmeleri için tek metot olmaması nedeniyle, imkanlar dahilinde değişik teknikler denenmiştir. Bu sebeple oluşan poliaramidlerin (KBr disk halinde) IR'leri Unicam SP 1025 Infrared Spectrophotometer ile alınmıştır. ( Şekil, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6). Piklerin yorumlanması monomer pikleri ile kıyaslama yoluyla yapılmış olup, 1600-1750  $\text{cm}^{-1}$  dolayında C=O ve 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  civarında ise -NH ve NH<sub>2</sub> 'den kaynaklanan pikler gözlenmiştir.

Sentezlenen poliaramidler arasında, Poli(2,5-Bis(3,4-Diaminofenil)-3,4-difeniltiyofen tereftalamid' in TGA ve DTG (Termogravimetrik analiz ve Ayrımsal Termogravimetrik Analiz) analizleri ısıtma oranı 10 C°/dk olan azot atmosferli Du Pont 990 Model Thermal Analyser kullanılarak yapılmıştır. Analiz sonucuna göre poliaramid örneğinin 275 °C'ye kadar ısıya kararlı olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, çözünürlük, viskozite, film hazırlama, yoğunluk, infrared ve termal analiz ile sentezlenen poliaramidler karakterize edilmeye çalışılmış olup, poliaramidlerin çözünürlüklerinin, LiCl ilaveli dipolar aprotik çözümlerde yüksek olduğu, viskozite değerlerinin, polimerik yapıdaki esnekliğin yükseltilmesi yada çapraz bağ ve dallanmaların azaltılmasıyla arttırılabileceği gözlenmiştir. (% 50-% 50) ile (% 60-% 40) izoftalikasit, tereftalikasit karışımı ile p-fenilendiamin monomeri kullanılarak sentezlenen polimerden elde edilen filmin yeterince esnek olduğu ve çözünürlüğünün yüksek olacağı düşüncesiyle fenil gruplarına sahip monomerlerden sentezlenen poliaramidin 275 °C'ye kadar ısıya kararlı olduğu saptanmıştır.

## KAYNAKLAR

1. F.W.Billmeyer, Textbook of polymer Sci. 2.nd Ed. John Wiley and Sons, New York, 1971.
2. B.Baysal, Polimer Kimyası, ODTü, 1981.
3. E.Pişkin, "Polimer teknolojisineGiriş", Inkılap Kitabevi, Istanbul, Mart, 1987.
4. A.Tager, "physcial Chemistry of polymers", Mir Publisher, Moscow, 1978.
5. M.Ueda, O.Hara, J.Polymer Science, Polymer Chem. Ed. 17, 769 (1979)
6. T.Seçkin, Doktora Tezi, Malatya, (1990)
7. Y.Mai, N.N.Maldar, J. Polymer Science, Polymer Chem.Ed. 22,2189,(1984)
8. F.Dobinson, J.Preston, J. Polymer Science, Part A-1 1, 2093, (1966).
9. J.Preston, W.L. Hofferbert, J.Polymer Science, Polymer Symposium, 65,13, (1978)
10. E.M. Mc Caffery, "Laboratory Preparation of Macromolecular Chemistry", McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.

11. H.Aoki, J.L.White, J. Applied Polymer Science, 23,2293 (1979)
12. M.Ueda, K.Kino, J. Polymer Science, Polymer Chem.Ed. 16,155, (1978)
13. T.Kiyotsukuri, N.Tsutsumi, J.Polymer Science, Part A: Polymer Chem. 26, 2225, (1988)
14. N.Ogata, K.Sanui, J. Polymer Science : Polymer Chem.Ed. 16, 1991, (1978).
15. R.Takatsuka, K.Uno, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo 113, Japan.
16. C. Chiriac, J.K.Stille, Department of Chemistry, University of Iowa, Iowa 52242, Received January 6, 1977
17. N.Ogata, K.Sanui, J. Polymer Science: Polymer Chem.Ed. 22, 865, (1984).
18. D.A.Chatfield, I.N.Einhorn, J. Polymer Science: Polymer Chem. Ed. 17,1353, (1979).
19. D.J:Carlsson, L.H.Gan, J.Polymer Science: Polymer Chem.Ed. 16, 2365, (1978).
20. T.Abraham, E.J.Soloski, J. Polymer Science : Part A: Polymer Chemistry, 26,959, (1988).

21. A.Banihashemi, M.Eghbali, J. Polymer Science: Polymer Chem.Ed. 14, 2659, (1976)
22. B.Valenti, A.Ciferri, J. Polymer Science , Polymer Letters Ed. 16, 657, (1978)
23. H.D.Anderson, United States Patent Office, 3,472,819 Patented OCT, 14, (1989).
24. E.Erdik, Denel Org.Kimya, 372, Ankara Univ. Fen Fak. Yayın No: 145
25. S.S.Mohite, N.N.Maldar, J.Polymer Science: Part A:Polymer Chemistry 26, 2777, (1988)
26. N.Yamazaki,M.Mutsumoto, J.Polymer Science,Polym. Chem.Ed, 13, 1373, (1975).
27. C.W.Stephens, U.S.Patent, 3, 472. 819, (1969).
28. D.J.Carlsson, L.H.Gan,J.Polymer Science: Polymer Chem.Ed. 16, 2353, (1978).
29. N.Ogata, M.Harada, Polymer Letters Edition, John Wiley Sons, Inc. 15, 551, (1977).

## ÖZGEÇMİŞ

19.10.1966 tarihinde Malatya' da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Malatya tamamladım. 1984 yılında Atatürk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya bölümünde eğitim yapmaya hak kazandım.1988 yılında bu bölümden mezun oldum. Aynı yıl, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım. Yüksek Lisans'ı tamamladıktan sonra, aynı üniversitede doktora çalışması yapmayı düşünüyorum.