

INONU UNIVERSITESI
FEN BILIMLERI ENSTITUSU

ELYAF NITELIGİNDE POLIBENZİMİDAZOLLERİN SENTEZİ VE
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Turgay SEÇKİN

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA

1990

INONU UNİVERSİTESİ
GENEL KÜTÜPHANE

Agabeyim Şehit Jandarma Kd. Üstğm.

KORAY SEÇKİN'nin Anısına

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

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

Başkan -----

Üye -----

Üye -----

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu
onaylarım.

...../...../1990

Prof.Dr. A.Nihal Bozcuk

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, endüstriyel açıdan önemli bir polimer olan polibenzimidazollerin (PBI), sentezleri yapılmış ve fizikokimyasal özellikleri saptanmıştır. Bunun için aromatik tetraminler dialdehit ve diesterlerle iki kademeli yüksek ve düşük sıcaklıklarda polimerleştirilmişlerdir. Tarafımızdan geliştirilen ve diğer polimerizasyon metotlarına göre daha kolay ve verimli olan tek kademeli çözelti polikondenzasyonu ile elde edilen PBI polimerlerinin de elyaf, film oluşturma, ısıt özellikler, çözünürlük ve çözelti viskozitesi gibi fizikokimyasal özellikleri infrared spektroskopisi, ayrımsal ısıt analiz, ayrımsal termogravimetrik analiz, termogravimetrik analiz ve SEM yöntemleriyle incelenmiştir.

2,5-Bis(3,4-diaminofenil)-3,4-difeniltiyofen ve 4,4'-izopropiliden difenoksi-Bis(3,4-diaminofenil) sentezlenerek değişik fizikokimyasal özelliklere sahip polibenzimidazollerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Polimerik yapıdaki değişimin fizikokimyasal özellikler üzerine etkisi, incelenmiştir.

Çapraz bağlı, çapraz bağlanabilir, telomerize ve düz zincirli polimerler ve kopolimerler bilinen diğer polimer türlerinin yanısıra sentezlenmiştir. Sentezlenen bu polimerler elyaf oluşumu için denenmiş ve bu polimerlerin ayrı ayrı elyaf oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Tek kademeli metotla hazırlanan polibenzimidazollerin dipolar aprotik çözümlerde çözülmesi ile geliştirilen metotla elyaf elde edilmiştir. Klorosülfonik asit çözeltisiyle polibenzimidazonyum tuzu oluşturularak polimerlerin yanmazlık özelliği ve ısısız kararlılığı termal teknikler ve Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : PBI, Elyaf, Isıt Analiz

ABSTRACT

The main objective of this work is, to prepare and to determine physicochemical properties of polybenzimidazoles (PBI). For this reason aromatic tetraamines were polymerized by the two stage low temperature solution polycondensation of dialdehydes or by the two stage melt polycondensation of diesters, and one step solution polycondensation. A relatively simple novel procedure of preparing polybenzimidazoles, of dialdehydes with aromatic tetraamines. Fiber and film formation, solubility, viscosity thermal properties, of thus prepared polymers were determined and characterized by means of differential thermal analysis, thermogravimetric analysis, differential thermogravimetry, infrared spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM).

2,5-Bis(3,4-diaminophenyl)-3,4-diphenylthiophene, 4,4'-isopropylidene diphenoxy-Bis(3,4-diaminophenyl), polybenzimidazole forming monomers were prepared. Polymerization was carried out either by the usual two-step procedure that included cyclodehydration, or by the direct step procedure involving cyclodehydration *in situ*. The effect of chemical structure on PBI is also discussed.

New types of polybenzimidazoles including crosslinkable, cross linked, telomerized, linear polymers and copolymers, as well as the known polybenzimidazoles have been prepared.

Fibers obtained by dissolving the polymers in dipolar aprotic solvents showed that one step procedure could be used to prepare polymer which were fiber quality. Thermal properties of polybenzimidazole fiber are also included. An improved procedure is provided for the formation of polybenzimidazonium salt by contact with solution of chlorosulfonic acid and the resulting fibrous material is suited for use as a nonflammable thermally stable material evidenced by thermal properties.

Key Words : PBI, Fiber, Thermal Analysis

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde bilimsel yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Suphi Kormalı'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmam boyunca benden desteklerini esirgemeyen gerek literatür gerekse analizler konusunda bana yardımcı olan, Oregon State University'den Prof. R.W. Thies'e, Tüm imkanlarını kullanarak bana değerli yayınları sağlayan arkadaşlarım Süleyman Yeşilyurt'a (Oregon State University), Gültekin Savaşkan'a (Stanford University) Ömer Arı'ya (Georgia Tech.) ve Zeki Kaya'ya (ODTÜ) teşekkürler ederim.

Sayın Doç.Dr. Ertuğrul Arpaç'a ve Fraunhofer-Institut'e termal analizler konusundaki yardımlarından ötürü teşekkür ederim.

Bana büyük sabırla katlanan aileme sonsuz teşekkürler ederim.

İÇİNDEKİLER

1.GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.1.1. Kimyasal yapı	4
1.1.2. Konfigürasyon ve konformasyon	6
1.1.3. Moleküller arası düzen	7
1.1.4. Polimerlerde ısıl geçişler.....	9
1.1.5. Polimerlerin molekül ağırlığı	14
1.1.6. Polimerizasyon reaksiyonları	19
1.2. Polimerlerin Fizikokimyasal Özellikleri	23
1.2.1. Polimerizasyon Derecesi ve Kinetiği.....	23
1.2.2. Polimer Çözeltilerinin Viskoziteleri	23
1.2.3. Konsantrasyon viskozite ilişkisi	24
1.2.4. Molekül ağırlığı viskozite ilişkisi	25
1.2.5. Polimer çözeltilerinde viskozite ölçümü	27
1.2.6. Termal analiz	29
1.2.7. Termal analitik veriler	32
1.2.8. Termal analitik yorumlar	32
1.3. Polimerik Maddelerin Endüstride Kullanılmaları	36
1.4. Isıl Kararlı Polimerler	41
1.5. Polibenzimidazoller	43
1.5.1. Polibenzimidazollerin sentezleri	44
1.5.2. Polibenzimidazollerin özellikleri.....	44
1.6. Amaç	54
2. DENEYSEL BÖLÜM	56
2.1. Kullanılan Kimyasallar	56
2.2. Kullanılan Alet ve Düzenekler	57
2.3. Polibenzimidazol Elyaf Eldesi	63

2.3.1. Polibenzimidazol sentezi	63
2.3.2. Dope hazırlama ve filtrasyon	64
2.3.3. Elyaf Hazırlama	64
2.3.4. Elyaf ikinciil işleme	65
2.4. Monomerlerin Sentezi	66
2.4.1. Hekzametil-o-tereftalatın sentezi	66
2.4.2. Hekzametil-o-izoftalatın sentezi	66
2.4.3. Hekza-n-propil-o-tereftalatın sentezi	67
2.4.4. Hekza-n-propil-o-izoftalatın sentezi	67
2.4.5. 2-Nitro-5-kloroanilin sentezi	68
2.4.6. 4,4'-izopropilidendifenoksi-bis(3,4-dinitro benzen)	68
2.4.7. 4,4'-izopropilidendifenoksi-bis(3,4-diamino benzen)	69
2.4.8. Tetrafeniltiyofen sentezi	69
2.4.9. 2,5-bis(4-nitrofenil)-3,4-difenil tiyofen sentezi	69
2.4.10. 2,5-bis(4-aminofenil)-3,4-difenil tiyofen sentezi	70
2.4.11. 2,5-bis(3-nitro-4-asetil)-3,4-difenil tiyofen sentezi...	70
2.4.12. 2,5-bis(3,4-amino)-3,4-difenil tiyofen sentezi	70
2.4.13. Benzidin sentezi	71
2.4.14. Diasetil benzidin sentezi	71
2.4.15. 3,3'-dinitrobenzidin sentezi	72
2.4.16. 3,3'-diaminobenzidin sentezi	72
2.5. Polimerizasyon Reaksiyonları	72
2.5.1. Diesterlerin erime polikondenzasyonu	72
2.5.2. İki kademeli düşük sıcaklık çözelti polikondenzasyonu.....	73
2.5.3. Bisortoesterlerle polimer sentezleri	74
2.5.4. Tek kademeli çözelti polikondenzasyonu	76
3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	78

3.1. Fibrid Oluşumundaki Bulgular ve Tartışmalar	78
3.1.1. PBI fibridlerinin karakterizasyonu	79
3.1.2. Fibridlerin modifikasyonu	85
3.1.3. Fibridlerin çözünürlüğünün incelenmesi	87
3.1.4. Fibridlerin termal analizleri	89
3.1.5. Fibridlerin SEM fotoğrafları	93
3.2. Monomerlerin Sentezleri	98
3.2.1. Bisortoesterlerin sentezi.....	100
3.2.2. Tetraaminlerin sentezi	100
3.3. Polibenzimidazollerin Sentezi	108
3.3.1. İki kademeli erime polikondenzasyonu	109
3.3.2. Düşük sıcaklık iki kademeli polimerizasyon	112
3.3.3. Tek kademeli çözelti polikondenzasyonu	116
3.3.4. Bisortoesterlerle polimerizasyon	122
3.4. Polimerlerin Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi	124
3.4.1. Çözünürlük parametrelerinin bulunması	126
3.4.2. IR spektroskopik sonuçlar	129
3.4.3. Viskozite molekül ağırlığı	135
3.4.4. Termal analizler	140
3.4.5. Termal Analitik Bulgular.....	141
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	147
KAYNAKLAR	150

TABLOLAR

Tablo 1.1. Çeşitli Polimerlerin Tg ve Tm Değerleri	18
Tablo 1.2. Termal Analitik Ölçümler	33
Tablo 1.3. Marvel Yöntemiyle Senetezlenen Polibenzimidazoller	45
Tablo 1.4. PBI Polimerleri İçin Fuoss Değerleri	49
Tablo 1.5. PBI Polimerlerinin Yapısal Kullanımı	51
Tablo 1.6. PBI Fiberlerinin Tekstil Dışında Kullanımları	56
Tablo 3.1. Fibril Hazırlamada Çöktürücü Sistemler	80
Tablo 3.2. Fibrillerin DMAc ve Su İçerikleri	82
Tablo 3.3. PBI Fibrilinin Alkali Ortamda Dayanıklılığı	83
Tablo 3.4. Fibrillerin Sıcaklıkla Etkileşimleri	83
Tablo 3.5. PBI Fibrilinin Nem Tutma Özellikleri	84
Tablo 3.6. Modifiye Edilmiş PBI Fibrilinin Yoğunlukları	86
Tablo 3.7. PBI Fibrilinin İnorganik Ortamda Çözünürlüğü	88
Tablo 3.8. PBI Fibrilinin Organik Ortamda Çözünürlüğü	88
Tablo 3.9. Aril Gruplarının Polimerin Özelliklerine Etkisi	104
Tablo 3.10. Oksidatif Kararlılığın Yapıyla Değişmesi	105
Tablo 3.11. Polimer Özelliklerinin Heterosiklik Yapıyla Değişmesi ...	105
Tablo 3.12. İki Kademeli Erime Polikondenzasyonu	109
Tablo 3.13. İki Kademeli Çözelti Polikondenzasyonu	113
Tablo 3.14. İki Aldehit ve TAB Kullanılarak PBI Sentezi	114
Tablo 3.15. Değişik Oranlarda Monomer Kullanılarak PBI Sentezi.....	119
Tablo 3.16. Tek Kademeli Çözelti Polikondenzasyonu	121
Tablo 3.17. TABO ve TABS ile PBI Sentezi	121
Tablo 3.18. Bısortoesterlerle PBI Sentezi.....	122
Tablo 3.19. Benzaldehit ile Telomerizasyon	123
Tablo 3.20. Bazı Çözücüler İçin Çözünürlük Parametreleri	127
Tablo 3.21. PBI Polimerlerinin Çözünürlük Parametreleri	128
Tablo 3.22. Polibenzimidazollerin Çözünürlüklerinin Karşılaştırılması	131
Tablo 3.23. Viskozite Molekül Ağırlığı	136

ŞEKİLLER

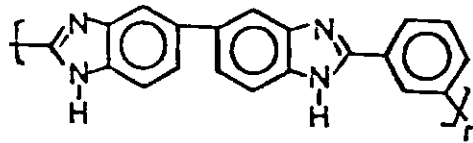
Şekil 1.1. Amorf Polimerlerde Isıl Geçişler	12
Şekil 1.2. Polimer Tg Değerinin Molekül Ağırlığıyla Değişmesi	13
Şekil 1.3. Kristalin Polimerlerde Isıl Geçişler	15
Şekil 1.4. Tg ile Tm Arasındaki İlişki	16
Şekil 1.5. Molekül Ağırlığı Dağılımı	20
Şekil 1.6. Viskozite Molekül Ağırlığı İlişkisi	28
Şekil 1.7. " " "	30
Şekil 1.8. " " "	31
Şekil 1.9. DTA ve DSC Eğrileri	35
Şekil 1.10. Termogravimetrik Analiz Eğrileri	37
Şekil 1.11. Gerilme Gevşeme Eğrileri	38
Şekil 1.12. Marvel Yöntemiyle PBI Oluşum Reaksiyonları	44
Şekil 1.13. D'Alelio Yöntemiyle PBI Oluşum Reaksiyonları	47
Şekil 1.14. PBI Polimerlerinin Molekül Ağırlığı	50
Şekil 2.1. Flow-Meter Kalibrasyon Eğrisi	58
Şekil 2.2. Viskozimetre Düzenegi-1-	59
Şekil 2.3. Viskozimetre Düzenegi-2-	60
Şekil 2.4. Polimerizasyon Düzenegi-1-	61
Şekil 2.5. Polimerizasyon Düzenegi-2-	62
Şekil 3.1. Dope Viskoziteleri	81
Şekil 3.2. Polibenzimidazollerin Sülfonlanması	85
Şekil 3.3. PBI Fibrinin Termal Analizi	90
Şekil 3.4. UV Testine Maruz Bırakılmış Fibrinin Termal Analizi	91
Şekil 3.5. Modifiye Fibrinin Termal Analizi	92
Şekil 3.6. Scanning Electron Microscope Birim Sistemi	93
Şekil 3.7. Fibrinin SEM Fotoğrafı	94

Şekil 3.8. Fibrinin SEM Fotoğrafı.....	94
Şekil 3.9. UV Testi Uygulanmış Fibrinin SEM Fotoğrafı	95
Şekil 3.10. " " "	95
Şekil 3.11. Modifiye Fibrinin SEM Fotoğrafı	96
Şekil 3.12. " " "	96
Şekil 3.13. Fosforik Asitle Modifiye Edilen Fibrinin SEM	97
Şekil 3.14. " " "	97
Şekil 3.15. PBI Oluşum Mekanizması-1-	111
Şekil 3.16. PBI Oluşum Mekanizması-2-	112
Şekil 3.17. İki Kademeli Çözelti Polikondenzasyonu	114
Şekil 3.18. PBI Polimerizasyonunda İzomerizasyon	117
Şekil 3.19. PBI Polimerizasyonunda Tautomerizasyon	118
Şekil 3.20. Orijinal Metotla PBI Oluşum Mekanizması	119
Şekil 3.21. PBI Telomerizasyonu	120
Şekil 3.22. N-Süstitüsyon Mekanizması	120
Şekil 3.23. PBI Çözünürlüğünün Sıcaklığa Bağımlılığı	130
Şekil 3.24. Infrared-1-	133
Şekil 3.25. Infrared-2-	134
Şekil 3.26. Stokiyometrik Oran	137
Şekil 3.27. PBI Molekül Ağırlığının Viskoziteyle Değişimi	138
Şekil 3.28. PBI DP Değerinin Viskoziteyle Değişimi	139
Şekil 3.29. Polimer I in Termal Analizi	144
Şekil 3.30. Polimer II nin Termal Analizi	145
Şekil 3.31. Polimer III ün Termal Analizi	146
Şekil 3.32. UV Testi Uygulanmış PBI Filminin Termal Analizi	147
Şekil 3.33. PBI Filminin Termal Analizi	148

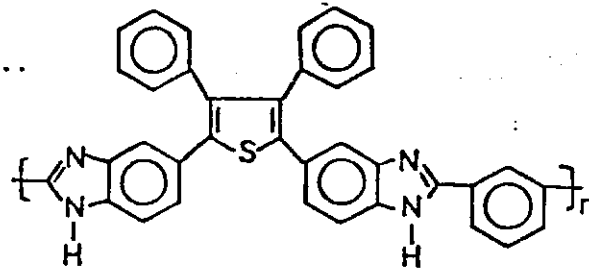
KISALTMALAR

TAB	3,3'-diaminobenzidine
TABO.....	4,4'-izopropilidendifenoksi-bis(3,4-diaminobenzen)
TABS.....	2,5-bis(3,4-diamino)-3,4-difenil tiyofen
IDA	Difenilizoftalat
TDA	Difeniltereftalat
HMOT	Hekzametil orto-izoftalat
HPOT	Hekzametil orto-paraftalat
DMAc	N,N-Dimetilasetamit
DMF	N,N-dimetilformamait
NMP	N-Metilpirolidon
DMSO	Dimetilsülfoksit

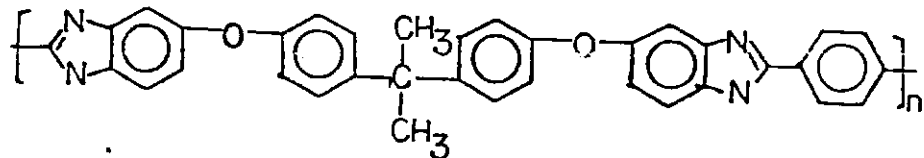
POLIMER -1-



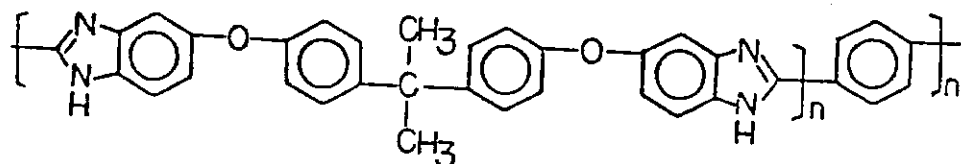
POLIMER -2-



POLIMER -3-



POLIMER -4-



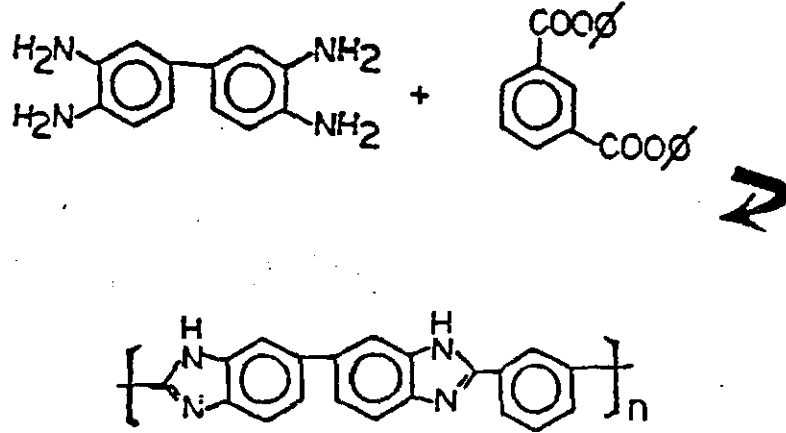
DTA	Ayrımsal Isıl Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTG	Ayrımsal Termogravimetrik Analiz
SEM	Scanning Elektron Mikroskop
PBI	Polibenzimidazol
KEY	Kohesif Enerji Yoğunluğu
p :	Reaksiyona giren X grup fonksiyonu
DP:	Polimerizasyon derecesi
MPa.s.	1 MPa.s. = 1 Puvaz

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bilgiler

Polimerler en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir.

Sentetik polimerler genellikle, çok sayıda tekrarlanan, "mer" veya monomer denilen basit birimlerden oluşur. "poli", Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir ki "mer" sözcüğü ile birleştirilerek, bu yüksek molekül ağırlıklı moleküllerin adlandırılmasında kullanılır.



Yukarıda görüldüğü gibi aromatik tetraamine ve aromatik dikarboksiklik asidin polimerizasyonu ile bu monomerlerin kondenzasyon ürünlerini çok sayıda içeren polibenzimidazol elde edilmektedir. Burada "n" polimerizasyon derecesi olup bir polimer zincirindeki monomer sayısını ifade eder. Polimerizasyon derecesi, n, 10.000 hatta çok daha büyük değerlere çıkabilir. Molekül ağırlığı 500-600 civarında olan polimerlere "oligomer" denir.

Polimerler doğal veya sentetik olabilirler. Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilen polimerlere yarı sentetik polimerler denir ki, buna örnekler doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleridir

Berlin ve Parini tarafından önerildiği gibi polimerler doğal veya sentetik olmalarına bakılmaksızın kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılabilir ve dolayısıyla bu yaklaşım içinde adlandırılabilirler (1).

Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot, ve halojen atomlarını içerirler. Eğer polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerler "homozincir", farklı atomlar ise "heterozincir" polimerler olarak adlandırılırlar. Bir atomun polimerin ana zincirinde yer alabilmesi için, öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Örneğin hidrojen ve halojenler bu nedenle ana zincir üzerinde yer alamaz.

Kararlı yapılar elde edilebilmesi için ikinci koşul da ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterli olmasıdır. Örneğin bir çok organik polimerde ana zincir karbon homozincirinden oluşmuştur. Karbon- karbon bağ enerjisi 83 kcal/mol olup yeterli kararlılık sağlamaktadır. Buna karşın bağ enerjileri düşük olan O-O (33 kcal/mol), ve N-N (37 kcal/mol) ana zincir üzerinde yer alamazlar.

Organik polimerler, diğer organik maddelerin aldıkları adlara göre alt gruplara sınıflandırılabilirler. Örneğin alifatik veya aromatik olabilirler.

Organik polimerler kadar yaygın olarak kullanılmayan inorganik polimerlerde, ana zincirdeki yapı üzerinde karbon atomu yerine, periyodik cetveldeki IV-VI grup elementleri yer alır. Si, Ge, B, P ve diğerleri homo veya heterozincir yapılar oluşturur. Doğal ve sentetik zeolitler tipik inorganik polimerlerdir. Inorganik polimerlerde ana zincirde bağ enerjileri genellikle organiklerden yüksektir. Örneğin

B-O bağı enerjisi 119.3 kcal/mol ve Si-O için bu değer 89.3 kcal/mol. Dolayısıyla bu polimerler daha yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık gösterirler.

Ana zincirlerinde karbon içermeyen fakat yan zincirlerinde karbonlu bileşik taşıyan polimerler "elemento-organik" polimerler olarak adlandırılır. Polisiloksanlar bu grup içinde en yaygın olarak kullanılanıdır.

Polimerler yapılarına görede sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerler "homopolimer" adını alır. Örneğin etilen grubunun tekrarlandığı polietilen bir homopolimerdir. Eğer polimerler iki monomerin karışımından oluşuyorsa "kopolimer" adını alırlar ve aşağıda örneklendiği gibi, ardışık, blok, ve gelişigüzel olabilirler.

a. Ardışık:

--A-B-A-B-A- (Örnek : Stiren-Maleik anhidrit)

b. Blok:

--A-B-B-B-A- (Örnek : Stiren -Izopren)

c. Gelişigüzel:

--A-A-B-A-A-B-A- (Örnek : Stiren-Metilmetakrilat)

Eğer bir polimerde ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmışsa bu bir "graft" kopolimerdir. Homo olsun kopolimer olsun polimerler, aşağıda örneklendiği gibi doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı olabilir.

Polimerler sentez yöntemlerine görede sınıflandırılabilirler.

Örneğin ester oluşumu gibi bir kondenzasyon reaksiyonu ile sentez edilen polimerler "kondenzasyon polimerleri" olarak adlandırılır. Eğer sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine, zincirin halkaları gibi, katılmasıyla oluşuyorsa bu tür polimerlere "zincir" veya "katılma polimerleri" denir.

a. Doğrusal:

--A-A-A-A-A-A-A- (Örnek: HDPE, Yüksek Yoğunluk Polietileni)

b. Dallanmış:

--A-A-A-A-A-A-A- (Örnek: LDPE, Düşük Yoğunluk Polietileni)
 | |
 A A

c. Çapraz bağlı:

--A-A-A-A-A-A-A-
 | |
 B B (Örnek: Vulkanize kauçuk)
 | |
 --A-A-A-A-A-A-A-

1.1.1. Kimyasal yapı

Bir polimer molekülü karbon, oksijen, azot, hidrojen, halojen, kükürt, fosfor, silisyum, vb. gibi atomların kovalent (Birincil) bağlarla bağlandığı uzun bir zincirdir. Zincir üzerinde iki veya daha fazla değerlikli atomlar bulunabilir. Bu nedenle hidrojen ve halojen ana zincir üzerinde yer almazlar. Bu atomlar ve benzerleri ana zincir

üzerindeki atomlara yine kovalent bağlarla substitüye olabilir. İki veya daha fazla değerlikli her atom zincir üzerinde yer alamaz. Kararlı bir polimer zincirinin oluşabilmesi için ana zincir üzerindeki atomlar arası bağın yeterli enerjide olması gerekir.

Kovalent bağlar genellikle yüksek enerjili (35-150 kcal/mol) bağlardır. Bu tür atomlar arasındaki uzaklık da kısadır ($1.1-1.6 \text{ \AA}$) ve birbirlerini izleyen bağlar arasındaki açılar karakteristiktir.

Polimerin yapısını etkileyen diğer koşullu sabit ise ikincil bağlardır. Bu tür bağlar, kimyasal olarak reaksiyona girmeyen polimer molekülleri arasında oluşan bağlardır. İkincil kuvvetlerin oluşturduğu bağların enerjileri 1-20 kcal/mol ve uzunlukları 2-5 \AA aralığındadır. Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler genellikle kısa mesafede etkin kuvvetlerdir. Bu kuvvetler başlıca üç grupta değerlendirilebilir (2).

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

İkincil kuvvetlerin oluşturduğu, özel ve çok karşılaşılan bir bağ türü de hidrojen bağlarıdır. Bu tür bağların enerjileri 3-7 kcal/mol ve bağ uzunlukları 2.4-3.1 \AA aralığındadır. Polimer molekülleri veya segmentleri arasında ikincil etkileşmelere, iyonik etkileşmeleri dahil etmek yerinde olur. Burada polar bağların limit durumu olan elektronun bir atomdan diğerine tamamen verildiği durum söz konusudur. Bu alışveriş sonucu moleküller yüklü hale geçerler. Bu yüklü moleküller birbirlerini elektrostatik olarak çeker veya iterler. Uzun mesafeli olarak ortaya çıkan bu etkileşimde, bağ enerjisi moleküller arası uzaklığın karesi ile ters orantılıdır.

Sonuç olarak, polimerik yapıdaki bağların, polimerik malzemenin

özelliklerini önemli oranda etkilediği söylenebilir. Genel olarak, birincil bağlar olan kovalent bağlar, yapının ısı ve fotokimyasal kararlılığını belirler. Buna karşın, yukarıda belirtilen çeşitli türdeki ikincil bağlar ise, polimerlerin erime, buharlaşma, çözünme, adsorpsiyon, difüzyon, deformasyon, vb. gibi birçok kimyasal ve fiziksel özelliği kontrol eder.

1.1.2. Konfigürasyon ve konformasyon

Polimerlerin molekül sel biçimleri genellikle beş ana grup altında incelenebilir. Polimerin sahip olabileceği molekül sel yapı polimerlerin kullanımını etkileyen en önemli parametredir. Bir polimer amacına uygun olarak herhangi bir yapıya göre başka bir deyişle belirli kimyasal ve fiziksel özelliklerinin bir kombinasyonuna sahip olacak şekilde sentezlenebilir.

Konfigürasyon bir molekülü oluşturan atomların kesin bir düzen içerisinde yerleşmesi anlamına gelir. Bağlar kırılmadan bu düzen bozulmaz. Uzun zincirlerden oluşan polimer molekülleri de çok çeşitli konfigürasyon ve konformasyonlarda bulunabilir (3). Örneğin çift bağ olan polimerlerde cis-trans izomerizasyonu gözlenir. Bir polimer zincirinde, sayı ve uzunluk olarak farklı derecelerde dallanma da polimerlerde şiddetli düzensizliğe neden olur.

Yine kopolimerlerde monomerlerin gelişigüzel yerleştiği örneklerde de düzensizlik söz konusudur. Bir polimerdeki yapısal düzensizlik, ürünün özellikleri yönünden çok önemlidir. Düzensiz yapılar amorfudur, düzenlilik arttıkça, kristalleme eğilimi artar, dolayısıyla ürünün tüm özellikleri değişir.

Bir polimer zincirinde çeşitli birimlerin ısı hareketliliği konformasyon değişimlerine yol açar. Bir polimer zinciri için çubuk,

yumak ve sarmal konformasyonlar söz konusudur. Zincir gelişigüzel sarılmış halde bulunabileceği gibi, tamamen esnek bir zincir, doğrusal sert bir çubuk şeklinde olabilir. Polimer zinciri yeterli esnekliğe sahipse yüzey alanını küçültmeye, böylece serbest enerjisini düşürmek için yumak haline gelmeye çalışır. Yumak durumunda polimer zincirinin uçtan uca uzaklığı değişmeden, molekülün şekli diğer bir ifadeyle konformasyonu değişebilir.

Bir polimer molekülünde zincirin esnekliği molekülün çeşitli konformasyonlarda bulunmasına yol açar. Düşük sıcaklıklarda polimer zincirleri yoğun bir şekilde istiflenmiştir.

Sıcaklığın artmasıyla ısıl hareketler artar. Bunun sonucu zincir birimleri birbirinden uzaklaşır ve yapıda serbest hacimler oluşur.

Daha yüksek sıcaklıklarda moleküller birbiri üzerinden akıcı hale geçerler.

Moleküler yapı, polimer zincirlerinin esnekliğini dolayısıyla konformasyonlarını etkiler. Bir polimerde moleküler yapı farklılaşmaları nedeniyle oluşan moleküler esneklik, sonuç ürünün ısıl ve mekanik özellikleri, işlenebilirliği, elektrik, optik ve kimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

1.1.3. Moleküller arası düzen

Polimerler katı, sıvı veya çözelti halinde bulunabilirler. Bütün bu durumlarda farklı yapılar gösterirler. Yapı ile ısıl, mekanik ve diğer fiziksel özellikler yakından ilgilidir. Yapıda, polimerin yerel yapısını belirleyen kimyasal formülün yanı sıra makro yapısını belirleyen morfolojiside önemlidir. Morfoloji denilince polimerin katı haldeki yapısında kristalin veya amorf bölgelerin varlığı bunların büyüklüğü, biçimi, yerleşme düzeni ve yapı içindeki dağılımı anlaşılır.

Katı haldeki bir polimerde amorf, kristalin ve yarı kristalin temel intermoleküler düzenler söz konusudur.

1.1.3.1. Amorf yapı

Amorf bir polimerde yapı içindeki polimer molekülleri veya segmentleri sürekli hareket halindedir. Zincirler bir konformasyondan ötekine gelişigüzel dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Sıcaklığın artmasıyla hareketlilik artar. Polimer türüne göre belli bir sıcaklığın altında, ki bu sıcaklıkta, polimer segmentleri, biri diğerini geçecek yeterli enerjiye sahip değildir. Yapı donmuş gibi, camsı ve kırılmandır. Böyle bir madde gerilim altında tutulursa çok az bir gerinim gösterir. Buda atomlar arası bağların gerilmesi ve bağ açılarının değişmesi sonucudur. Tg sıcaklığının üstünde ise Brownian hareketlerin artması sonucu yapı kaucuğumsu bir hal almıştır. Bu durumda dış kuvvetlerin etkisiyle tersinmez deformasyonlar gözlenebilir (4).

1.1.3.2. Kristalin yapı

Basit moleküllü bileşiklerde olduğu gibi, polimerlerde de kristalin birimler vardır. Kristalin polimerlerde bu birimde atomlar belli noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmişlerdir. Polimerin kristallenebilme özelliğine bağlı olarak bu birim elemanlar daha büyük, çeşitli biçimlerde yapısal şekiller oluşturmak üzere bir araya gelir ve sonuçta polimerin morfolojisini belirler.

Polimerler katı halde iken, genellikle yüzde yüz kristalin yapı yerine amorf ve kristalin karışımı bir yapı gösterirler. Başka bir

ifadeyle kristalin polimerler çeşitli parametrelere bağlı olarak belli bir kristallik yüzdesine sahiptirler. Bu morfolojik yapının biçimini açıklamaya çalışan çeşitli modeller vardır. "Fringed misel"(5) modelde polimer zincirlerinin belli segmentleri makroskopik yapı içinde belli noktalarda bir araya gelerek kristalin bölgeler oluştururlar.

İkinci model daha yeni ve geçerli bir model olan "Katlanmış zincir" modelidir. Burada polimer zincirinin belli bölümlerinde zincir katlanmalar yaparak, genellikle üç boyutlu bir düzen içinde kristallanmalar oluşur (5).

Kristal misellerin genellikle küresel bir simetri içinde merkezden çevreye doğru radyal çizgiler görünümünde kümelendiği yapılar "Spherulitler" adını alır. Genellikle yüksek vizkozite ve aşırı doygun çözeltilerden film veya fiber dökülürken bu yapılara ulaşılır.

Bazı polimerik yapılarda "Fibritsi Kristaller" oluşur. Genellikle konsantre çözeltilerden veya eriyiklerden hızlı çözücü buharlaştırma veya hızlı soğutma ile iplikçikler halinde kristalin yapılar elde edilir. Biyopolimerlerde gözlenen bir kristal biçimi de yumak veya globular konformasyonlardır. Burada makromoleküller yine diğer kristalin yapılarda olduğu gibi çok yüksek bir düzenleme içindedir.

1.1.4. Polimerlerde ısı geçişler

1.1.4.1. Camsı geçiş sıcaklığı (T_g)

Katı haldeki polimerik yapılarda moleküller arası düzenin iki türüne yaygın olarak rastlanmaktadır. Bunlar amorf ve yarı kristalin yapılardır. Polimer moleküllerinin yapı içinde düzensiz bulunduğu amorf bir polimer sıcaklığa bağlı olarak camsı, kauçuğumsu veya akıcı halde

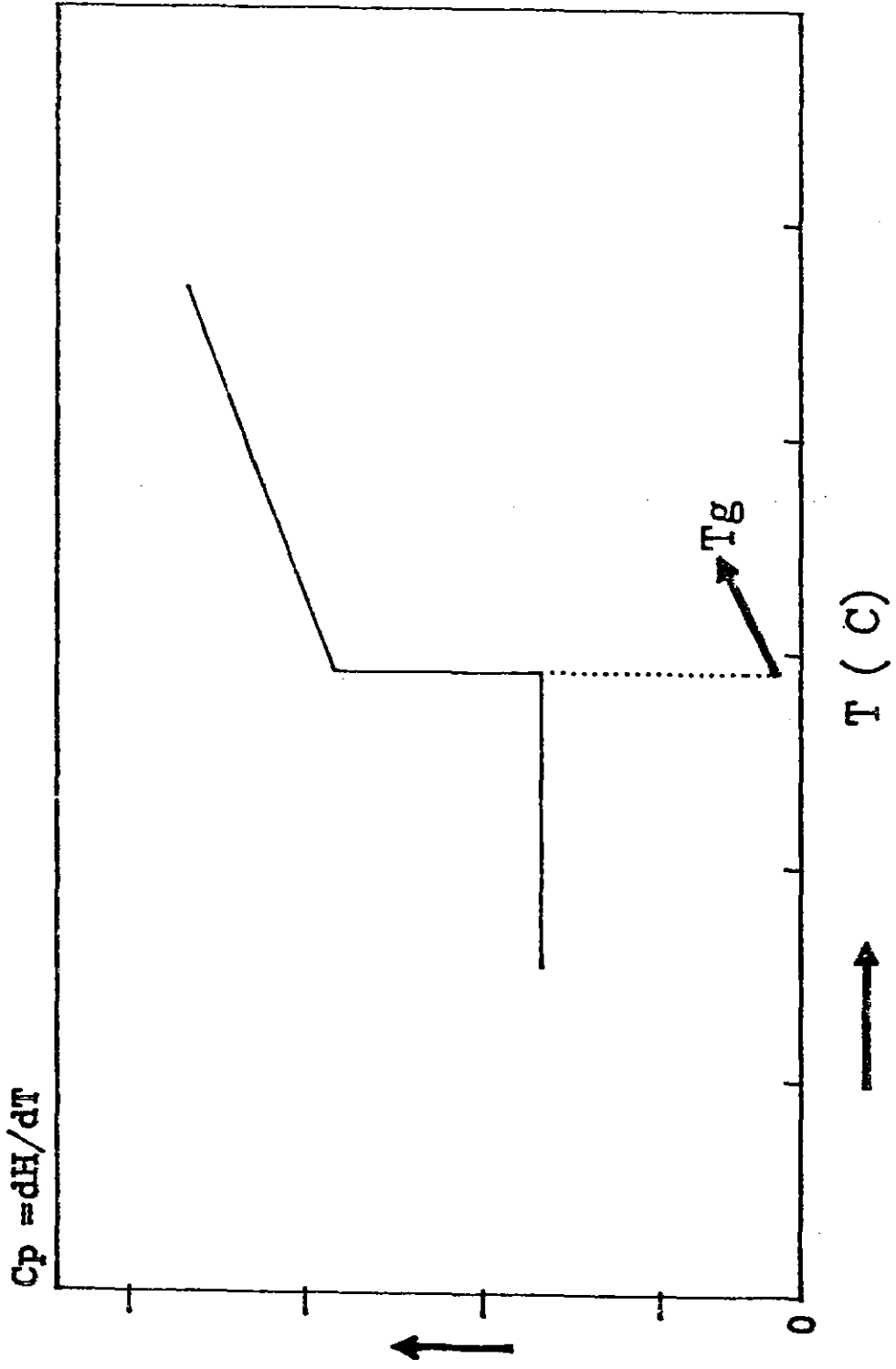
bulunabilir. Düşük sıcaklıklarda camsı halde bulunan amorf yapıda serbest hacim oranı düşük ve molekülünde ısıl Brownian hareketler kısıtlanmıştır. Böyle bir yapı ısıtıldığında Şekil 1.1 özgül ısı - sıcaklık (T) grafiklerinde görüldüğü gibi önce entalpi veya spesifik hacimde çok az bir artma gözlenir. Belli bir sıcaklıkta eğriler dönüm noktasına ulaşır ve eğrilerin eğimleri artar. İşte bu değişimin gözlemlendiği sıcaklık camsı geçiş sıcaklığıdır. Sıcaklığın artmasıyla serbest hacim ve buna bağlı olarak segmental hareketler artar ve belli bir sıcaklığa ulaşıncaya da ısıl enerjileri birbiri üzerinden akmaya yetecek değere ulaşır bu sıcaklıkta amorf polimer artık vizkoz bir akışkan şeklidir.

Grafiklerden anlaşılacağı gibi bu sıcaklıkta faz değişimi olmaz. Ancak bu geçişte polimerin süper-moleküler yapısında bir değişikliğin olduğu açıktır. Bu geçiş ikinci dereceden bir geçiş olarak adlandırılır. Şekil 1.1 de görüldüğü gibi camsı geçiş sıcaklığında eğrilerde bir kesiklik gözlenmez bu sıcaklıkta eğride bir bükülme söz konusudur. Özgül ısı C_p , ki bu entalpinin sıcaklığa göre birinci türevine eşittir, sıcaklıkla değişimi camsı geçiş sıcaklığında bir sıçrama yapar. Bu sıçrama faz geçişlerinin görüldüğü sistemlerdeki birinci dereceden geçişlere benzetme yapılarak, ikinci dereceden geçiş olarak ifade edilmiştir (6).

Polimerin camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörlerin başında molekül ağırlığı gelir. Şekil 1.2 de görüldüğü gibi molekül ağırlığının artmasıyla T_g önce hızla artmakta sonra artış yavaşlayarak T_g sabit bir değere ulaşmaktadır.

Camsı geçiş sıcaklığı molekül ağırlığı ile önce artar sonra molekül ağırlığı büyüdükçe sabit hale gelir. T_g nin molekül ağırlığına bağımlılığını veren çeşitli ifadeler geliştirilmiştir (6). Bunlardan yaygın olarak kullanılanı aşağıdaki gibi verilmiştir.

$$T_g = T_{g\infty} - (K/M)$$



Sekil 1.1.1. Amorf Polymerlerde Isıl Geçişler

Tg: Molekül ağırlığı M olan polimerin camsı geçiş sıcaklığı

Tg_∞: Sonsuz uzun polimer zinciri için camsı geçiş sıcaklığının limit değeri

Camsı geçiş sıcaklığı polimerin yapısında bağlıdır. Polimer zincirinin esnekliği ve moleküller arası etkileşme enerjisi (Çekim kuvvetleri) Tg'yi önemli oranda değiştirir.

Moleküller arası esnekliği düşüren tüm yapısal özellikler polimerin Tg değerinin artmasına neden olur (7).

1.1.4.2. Kristalin erime sıcaklığı

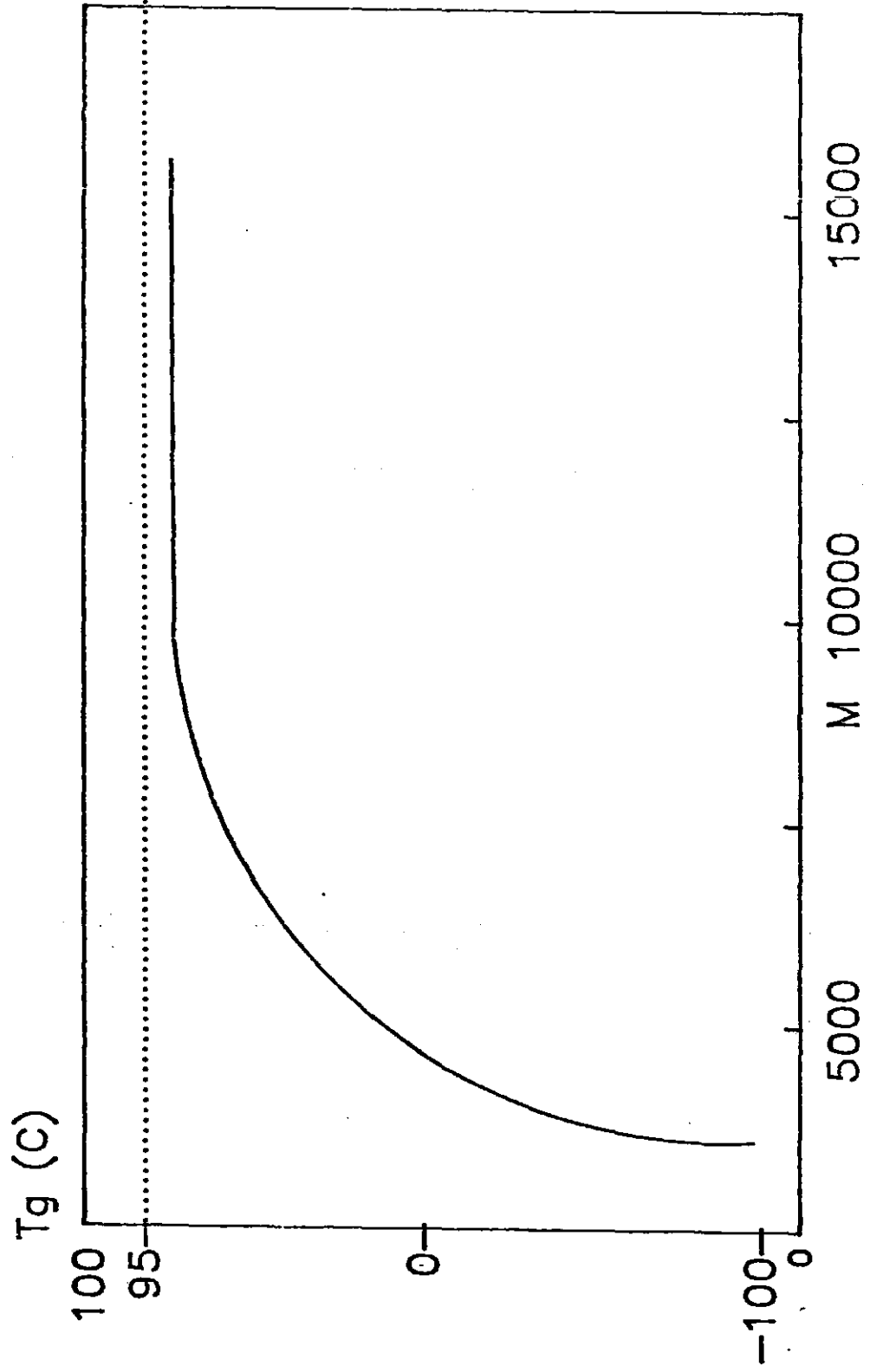
Yarı kristalin polimerlerde Tg sıcaklığında gözlenen ikinci dereceden geçişin yanısıra, erime sıcaklığında (Tm) bir geçiş daha gözlenir. Şekil 1.3. de görüldüğü gibi bu geçiş birinci dereceden faz değiştirme şeklinde bir geçiştir. Kristalizasyon derecesi ne olursa olsun bütün yarı kristalin polimerlerde bu iki geçiş sıcaklığı vardır.

Tm sıcaklığında kristalitler intermoleküler bağlarını kaybederek amorf yapıya dönüşür. Şekil 1.4 de Tg ile Tm arasındaki ilişki verilmektedir.

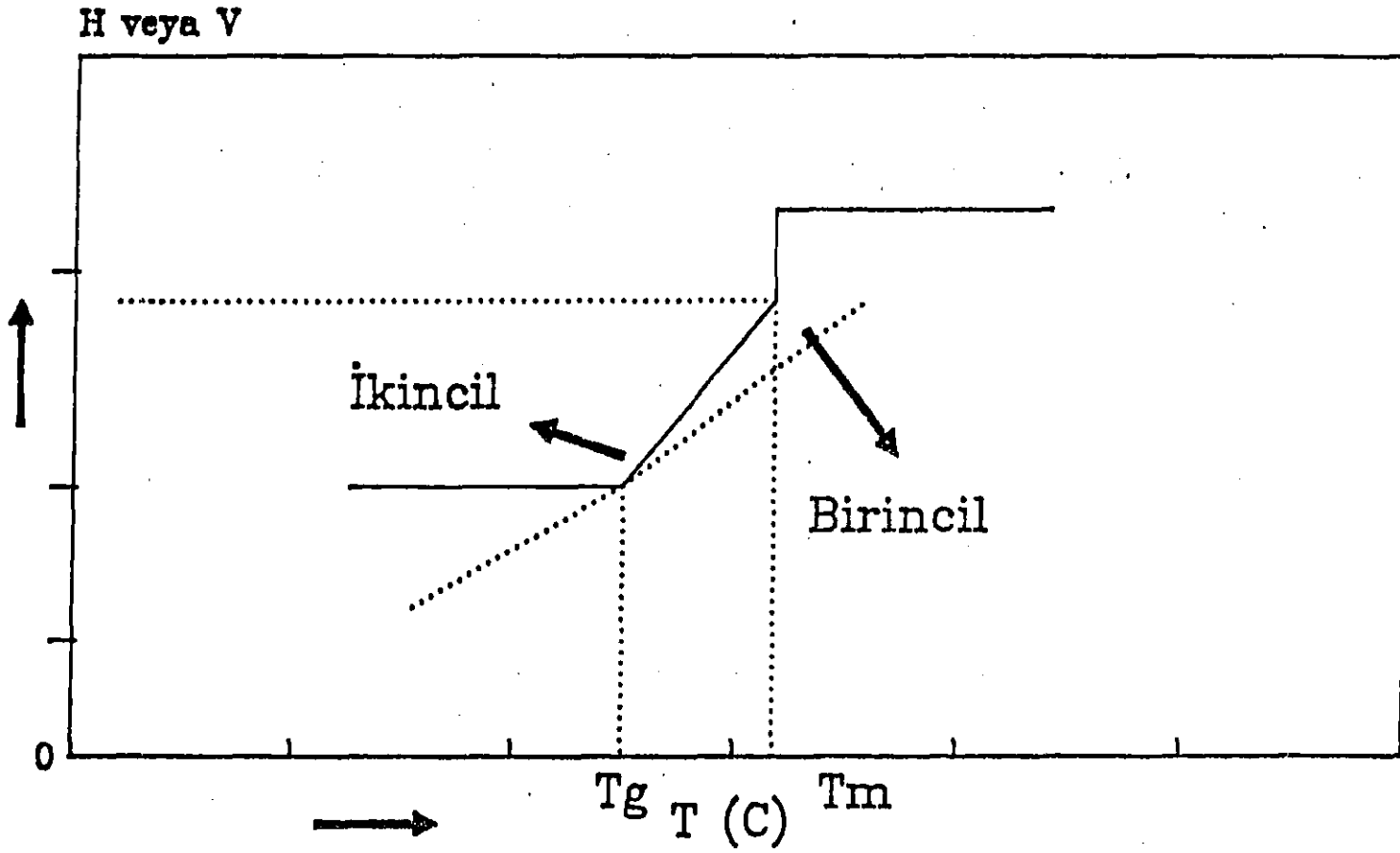
Çeşitli polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları Tablo 1.1.de verilmektedir. Genellikle elastomerler, plastikler, fiberler yönünde camsı geçiş sıcaklığı artar.

Tg değerini etkileyen bazı önemli parametreler şunlardır. Bağ uzunluğu; bağ polaritesi; rotasyonel serbestlik; fonksiyonel grupların tipi; ikincil bağlar; taktisite.

Yarı kristalin polimerlerin Tm değerlerine polimerik yapının etkisi de kristaliniteye etki eden parametreler göz önüne alınarak açıklanabilir. Kristaliniteyi artıran doğrusallık, yüksek simetri, yüksek intermoleküler kuvvetler, vb. polimerin erime sıcaklığını artırır.



Şekil 1.2. Polimer T_g sinin Molekül Ağırlığıyla Değişimi



Şekil 1.3. Yarı Kristalin Polimerlerde Isıl Geçişler

1.1.5. Polimerlerin molekül ağırlığı

Bir polimerik malzemenin yapısının, özelliklerinin, sentez ve kullanım alanlarının arasındaki ilişkinin anlaşılması için polimerin molekül ağırlığının bilinmesi gerekir.

Polimerin molekül ağırlığı küçük moleküllerden farklıdır, çünkü polimerler değişik zincir uzunluklarında değişik molekül ağırlıklarına sahip gruplar içerirler.

Polimerler polidispers ve heterojen sistemlerdir, molekül ağırlık verileri tamamen ortalama değerlerden ibarettir. Polimerizasyon istatistiksel olarak seçimli bir proses olduğundan, polimerin molekül ağırlığı denilince akla ilk gelen ortalama molekül ağırlığı olmalıdır.

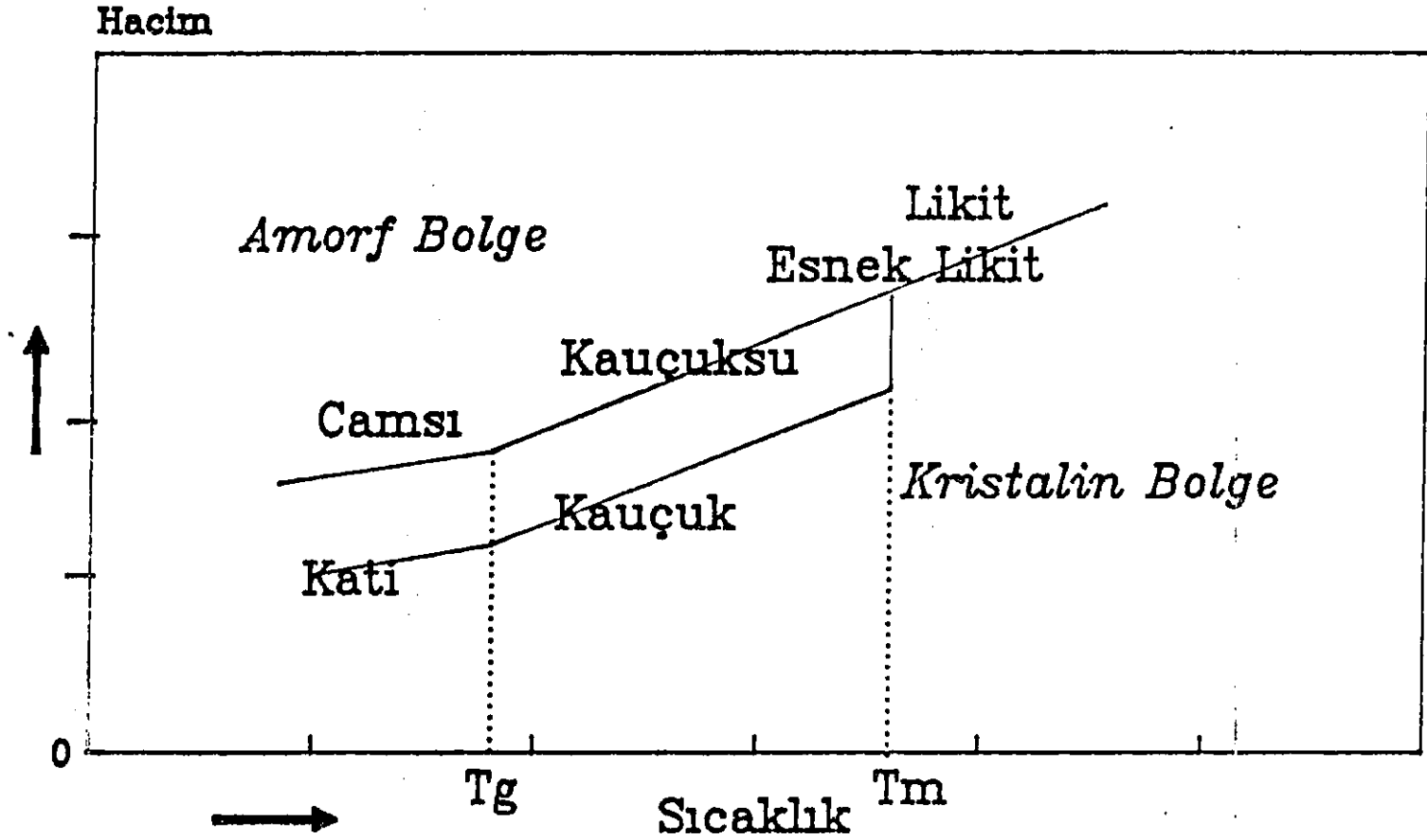
Polimerlerin karakterize edilebilmeleri için ortalama molekül ağırlığının bilinmesi gerekir.

Polimerlerin molekül ağırlıkları polimerizasyon prosesine bağlı kalarak kontrol edilerek istenilen amaca uygun polimerler sentez edilebilir.

Bir polimerin molekül ağırlığının artmasıyla yapıdaki moleküller arası çekim kuvveti artar ki buda polimerik yapının mekanik ve ısıl özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliği, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirir.

1.1.5.1. Ortalama molekül ağırlığı

Polimerlerde ortalama molekül ağırlığından söz edilir. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir (8). Her yöntem aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. Çeşitli ortalama molekül ağırlığı tanımları vardır.



Şekil 1.4. Tg ile Tm arasındaki ilişki

Bunlardan yaygın olarak kullanılanları aşağıda verilmiştir.

a. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı: (M_n)

Sayıca ortalama molekül ağırlığı kolligatif özelliklerin ölçülmesiyle bulunurlar. Bu ortalama değer polidispers polimer zincirinin sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile elde edilir.

$$M_n = (\sum N_i M_i / \sum N_i) = (\text{Toplam ağırlık} / \text{Toplam sayı})$$

Burada N_i ve M_i : sırasıyla " i " ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı ve molekül ağırlığıdır. M_n değerinin bulunması için uç grup analizi ve kolligatif özelliklerin (Ozmotik basınç, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması, buhar basınca düşmesi gibi) değişimin ölçülmesi esasına dayalı yöntemler kullanılır.

b. Ağırlıkca Ortalama Molekül Ağırlığı : (M_w)

Bu ortalama değer her fraksiyonun molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlıklarına bölünmesi ile bulunur.

$$M_w = (\sum w_i M_i / \sum w_i) = (\sum N_i M_i^2) / (\sum N_i M_i)$$

Burada w_i " i " ile gösterilen fraksiyonun ağırlık kesridir. M_w değerinin ölçülmesi için ışık saçılması ve ultrasantifürasyon gibi yöntemler kullanılır.

c. Vizkozite Ortalama Molekül Ağırlığı: (M_v)

Tablo 1.1. Çeşitli Polimerlerin Tg ve Tm Değerleri

Polimer	Tg (°C)	Tm (°C)
Selüloztribütirat	120	183
Polimetilmetakrilat	105	-
Polistiren (izotaktik)	105	240
Politetrafloroetilen	127	327
Polikarbonat	149	225
Poliakrilonitril	130	-
Polivinilformal	105	-
Polivinilklorür	87	212
Naylon 66	60	260
Polidimetilsiloksan	-123	-54
Polietilen	-105	137

Bu ortalama değer, polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde viskozite değeri ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi gösteren, aşağıda verilen Kuhn-Mark-Houwink-Sakadura eşitliğinden yararlanılarak bulunur (8).

$$M_v = (\sum N_i M_i^{a+1}) / (\sum N_i M_i^a)$$

Burada a: çözücü ve sıcaklığa bağlı ampirik sabittir.

Polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıklarının bulunması için Huggins ve Kramer denklemleri kullanılır (9). Bu amaçla polimerin değişik konsantrasyonlarda bir seri seyreltik çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltilerin viskoziteleri ölçülür (10).

Vizkozite Tanımları ile ilgili semboller şunlardır;

<i>Çözelti vizkozitesi</i>	μ	(Poise)
<i>Çözücü vizkozitesi</i>	μ_s	(Poise)
<i>Bağıl vizkozite</i>	$\mu_r = \mu / \mu_s$	(Boyutsuz)
<i>Spesifik Vizkozite</i>	$\mu_{sp} = \mu_r - 1$	(Boyutsuz)
<i>Inherent Vizkozite</i>	$(\ln \mu_r) / c$	(Desilitre/gram)
<i>İndirgenmiş Vizkozite</i>	μ_{sp} / c	(Desilitre/gram)

1.1.5.2. Molekül ağırlığı dağılımı

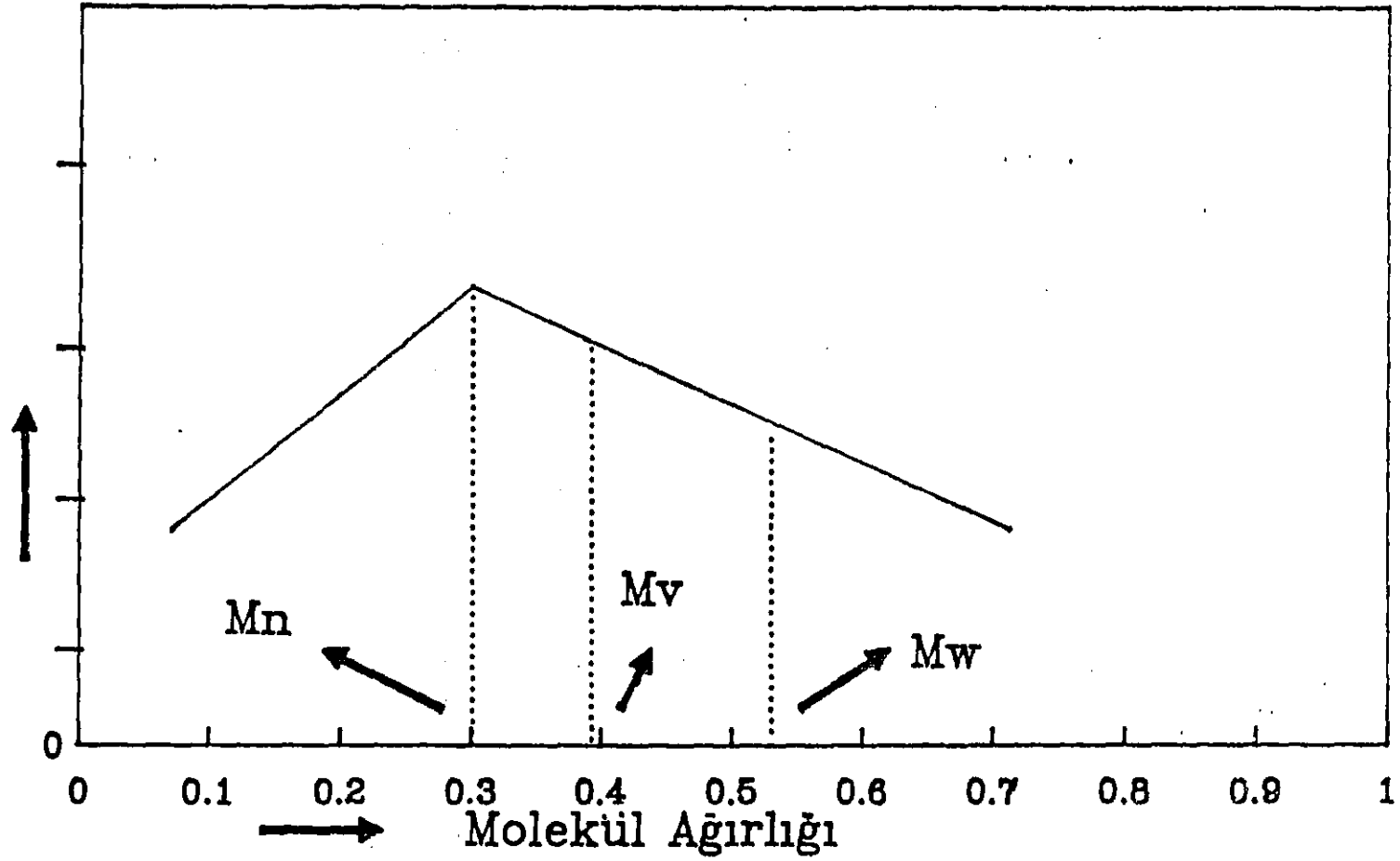
Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımını ifade etmek için Şekil 1.5.de verilen molekül ağırlığı dağılımı kullanılır. Dikkat edileceği gibi çeşitli ortalama molekül ağırlıkları $M_n < M_v < M_w < \dots$ şeklinde dizilmektedir.

Burada sayıca ortalamanın küçük molekül ağırlıklı fraksiyonlardan çok daha fazla etkilendiği, dolayısıyla düşük molekül ağırlığı tarafına kaydığına dikkat edilmelidir.

1.1.6. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler birçok kategoride sınıflandırılabilir olmasına rağmen, sentetik polimerler ilk defa Carothers'in yaptığı bir bölümlenmeye göre polimeri oluşturan kimyasal reaksiyon türüne göre sınıflandırılmıştır

Ağırlık Kesri

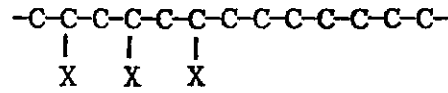


Şekil 1.5. Molekül Ağırlığı Dağılımı

- Katılma (zincir) polimerleri
- Kondensasyon (yoğuşma) polimerleri
- Doğal polimerler

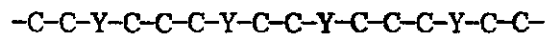
Katılma polimerizasyonlarında;

- Polimerin tekrarlanan ünitesi (Repeating unit) ile monomerin kimyasal yapısı benzerdir.
- Bu reaksiyonların mekanizmaları zincir katılma reaksiyonlarının kinetigi gibi olup, zincir büyümesinden radikalik veya iyonik gruplar sorumludur.
- Oluşan ürün molekülünün zincirinde genellikle karbon bulunur. Diğer gruplar süstitüent halde bulunurlar.



Kondenzasyon polimerizasyonlarında,

- Polimerin tekrarlanan ünitesi farklı iki veya daha fazla fonksiyonel grubun birbiri ile reaksiyona girmesi ile oluşur. Polimerin tekrarlanan ünitesi monomerlerden yapısal olarak farklıdır. Polimerizasyon esnasında küçük moleküller açığa çıkarlar.
- Reaksiyon mekanizması, polimerizasyonun basamaklar halinde oluştuğu kabul edilerek yapılır.
- Polimerik yapı zincirinde karbonun yanısıra diğer elementlerde bulunabilir.



1.1.6.1. Katılma polimerizasyonu

Genellikle zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer molekülüne girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya kation) olabildiği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal denilen etkin bir madde de olabilir.

Katılma polimerlerizasyonlarında genellikle doymamış iki bağ içeren etilen, stiren, vinil klorür, vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur.

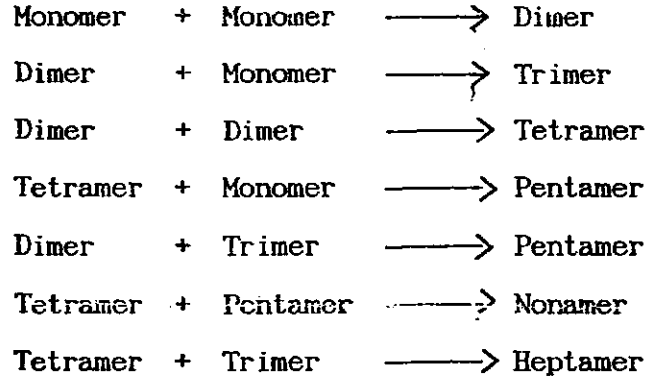
Zincir polimerizasyonları koordinasyon kompleks sistemler üzerinden de yürüyebilir.

Zincir polimerizasyonlarında,

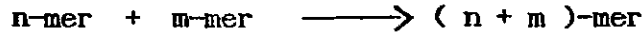
- a. Monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonlarında tek tek zincire katılırlar.
- b. Monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır.
- c. Makromoleküller reaksiyon başlangıcında oluşurlar, polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir.
- d. Reaksiyon süresi artırılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı değişmez.
- e. Reaksiyon karışımında, monomer, yüksek polimer ve az miktarda reaktif gruplar bulunur.

1.1.6.2. Kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonlarında reaksiyon basamaklı şekilde cereyan eder. Zincir aşağıda gösterildiği şekilde oluşur.



Basamaklı polimerizasyon genel olarak gösterilecek olursa,

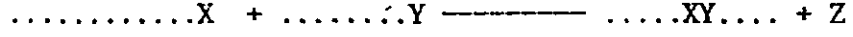


- a. Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir.
- b. Monomer reaksiyon başlangıcında tükenir.
- c. Reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- d. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler için uzun reaksiyon süreleri gerekebilir.
- e. Reaksiyonun herhangi bir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

1.2. Polimerlerin Fizikokimyasal Özellikleri

1.2.1. Polimerizasyon derecesi ve kinetiği

Polimerleşme derecesi (DP) polimer zincirindeki tekrarlanan ünite olarak verilebilir (7).



$$-dX/dt = k(X)(Y) \quad \underline{1.}$$

(X) = (Y) = M olduğu zaman

$$-dM/dt = kM^2 \quad \underline{2.}$$

bu eşitlik t = 0 ve t = t anında integre edilirse

$$1/M - 1/M_0 = kt \quad \underline{3}$$

$$M = M_0 - M_0 p = M_0 (1-p) \quad \underline{4.}$$

p = Reaksiyona giren X grup fraksiyonu

3. ve 4. eşitlikleri birleştirilirse

$$1/(1-p) = M_0 kt + 1$$

$$DP = M_0 / M$$

$$DP = 1/(1-p) \text{ veya } DP = M_0 kt + 1$$

1.2.2. Polimer Çözeltilerinin Viskozitesi

Polimer çözeltilerinin viskozitesini ifade etmek için çeşitli tanımlar ve semboller kullanılır.

Polimer çözeltilerinin viskozitelerini etkileyen birçok faktör vardır. Aşağıda polimer çözeltisi viskozitesi ile çeşitli parametreler

arasındaki ilişkiler verilmektedir.

1.2.3. Konsantrasyon viskozite ilişkisi

Polimer çözeltilerinde viskozite ile polimer konsantrasyonu arasındaki en basit ilişki Einstein viskozite kuramında görülmektedir. Bu kuramda çözeltideki polimer partikülleri düzgün küreler şeklinde kabul edilir ve çözelti viskozitesi aşağıdaki gibi tanımlanır (9).

$$\mu = \mu_s (1 + 2.5 \Phi) \quad \mu - 1 = \mu_{sp} = 2.5\Phi$$

Burada Φ , çözünen partiküllerin çözeltideki hacim kesri, Eğer, $\Phi = c/\sigma$ şeklinde tanımlanırsa, ki burada c , polimer konsantrasyonu, σ , polimer yumağının ortalama yoğunluğudur.

$$\mu_{sp} / c = 2.5/\sigma$$

şeklinde yazılabilir. Buradan viskozite sayısına geçilirse aşağıdaki ifadeler elde edilir.

$$[\mu] = \lim_{c \rightarrow 0} (\mu_{sp} / c) = 2.5/\sigma$$

Daha önce söz edildiği gibi çözeltide polimer yumaklarının yoğunluğu polimerin yapısı ve polimer-çözücü etkileşmesi ile yakından ilgilidir. Polimerler iyi çözücülerde çözüldükleri zaman oluşan yumaklar çözücü ile solvatize durumdadır. Polimer yumakları çok daha fazla şişmiş olup, yumak yoğunluğu düşüktür. Dolayısıyla, polimerlerin iyi çözücülerdeki çözeltilerinin viskozite sayıları, aynı polimerin zayıf çözücülerle hazırlanmış olanlara göre daha yüksektir.

Polimerin zincir yapısı da, yumak yoğunluğunu, dolayısıyla viskoziteyi etkiler. Örneğin sert ve bükülmez zincirli ve dallanmış polimerlerin çözeltilerinde yumaklar daha az yoğun, dolayısıyla viskozite sayıları da düşüktür. Bazı polimerler, yine polimerik zincir yapıları nedeniyle, yumak halinden çok farklı konfigürasyon ve konformasyonlarda bulunabilirler. Elipsoid, disk ve heliks oluşumu nedeniyle çubuk şeklinde polimer molekülleri oluşabilir. Heliks konformasyon ve bunun sonucu olarak oluşan çubuk şeklindeki moleküler yapı doğal ve sentetik polipeptitlerin çözeltilerinde de gözlenir. Bu tür moleküllerin varlığında yumak yoğunluğu değişmesede küreden sapma olduğu için Einstein formülündeki 2.5 değeri geçersiz olur, düzeltilmesi gerekir. Literatürde bu geometrik faktörleri değerlendiren çeşitli yaklaşımlar vardır (11).

Viskozitenin konsantrasyonla ilişkisini veren çeşitli ampirik bağlantılar geliştirilmiştir. Polimerik maddenin viskozite ortalama molekül ağırlığını veren bağıntılardan Huggins ve Kraemer eşitlikleri şöyledir (12).

Huggins Eşitliği:

$$(\mu_{sp} / c) = [\eta] + k' \cdot [\eta]^2 \cdot c$$

Kraemer Eşitliği:

$$(\ln \mu / c) = [\eta] - k'' \cdot [\eta]^2 \cdot c$$

Bu bağıntılar μ_r değerinin 2 den küçük olduğu seyreltik çözeltiler için geçerlidir. k' ve k'' sabitlerinin değeri değişik polimerler için farklı değerdedir.

Konsantre polimer çözeltilerinin viskoziteleri ile konsantrasyon arasındaki ilişkileri veren bağıntılar da Lyons ve Tabolsky tarafından verilmiştir (13).

$$(\mu_{sp} / c \cdot [\eta]) = \exp[(k'_1 \cdot [\eta] \cdot c) / (1-b)]$$

1.2.4. Molekül ağırlığı-viskozite ilişkisi

Molekül ağırlığı ile viskozite arasındaki ilişki ilk defa Staudinger tarafından ileriye sürülmüş, bu daha sonra diğer araştırmacılar tarafından aşağıdaki şekli almıştır (11).

$$[\eta] = K.M_v^a$$

Kuhn-Mark-Houwink-Sakadura eşitliği olarak anılan bu ifadede, K ve a: sabitlerdir.

$$M_v = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a}$$

Burada N_i , molekül ağırlığı M_i olan molların sayısı.

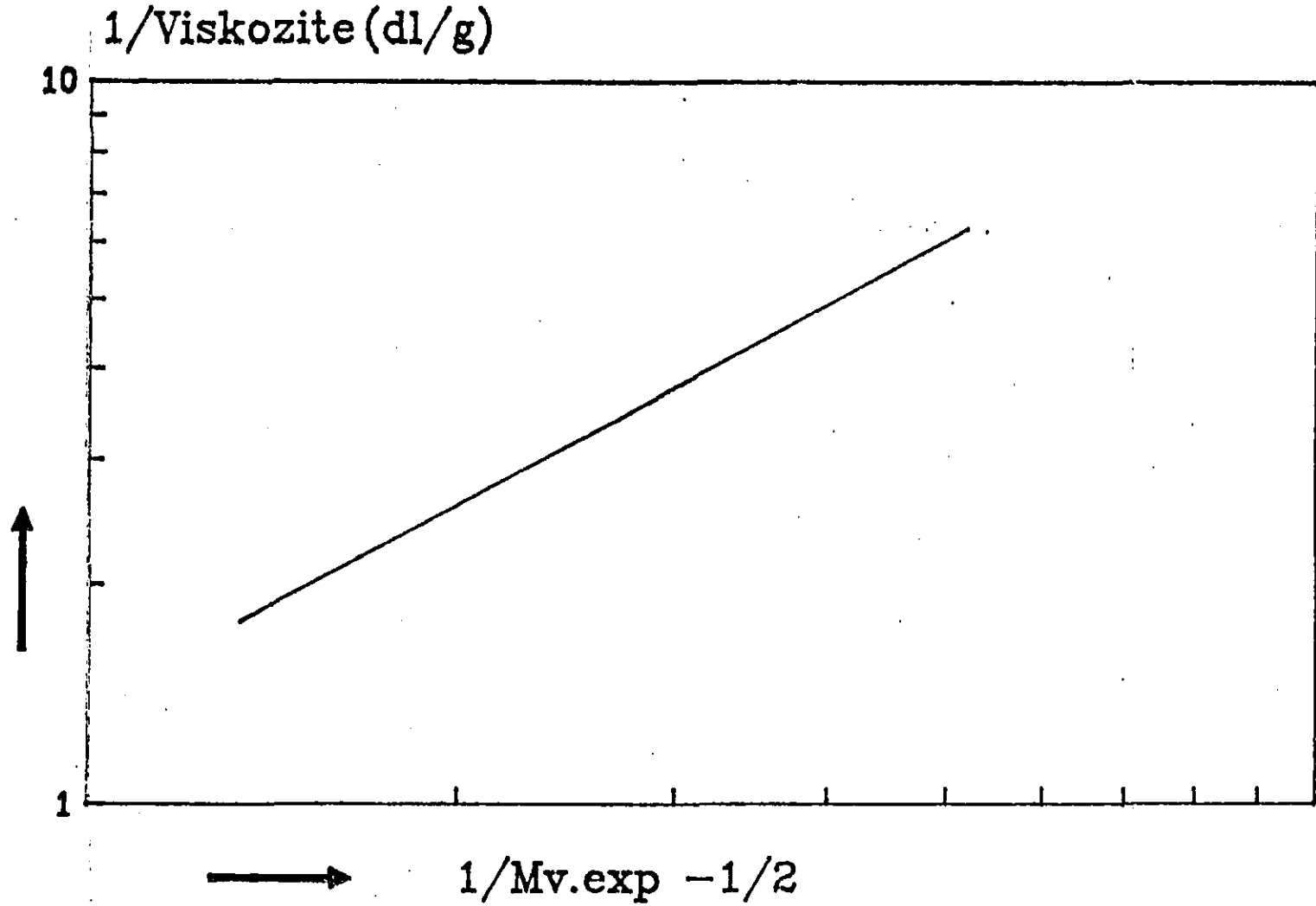
Viskozite ortalama molekül ağırlığı sadece viskozite ölçümleriyle bulunabilir. Viskozitenin, viskozite ortalama molekül ağırlığıyla verilen sıcaklıkta değişimi gösteren şekiller aşağıdaki gibidir.

a sabiti $0.5 < a < 0.8$ aralığında olup stif ve kısa moleküllü polimerler için daha yüksek değerler bulunabilir (12).

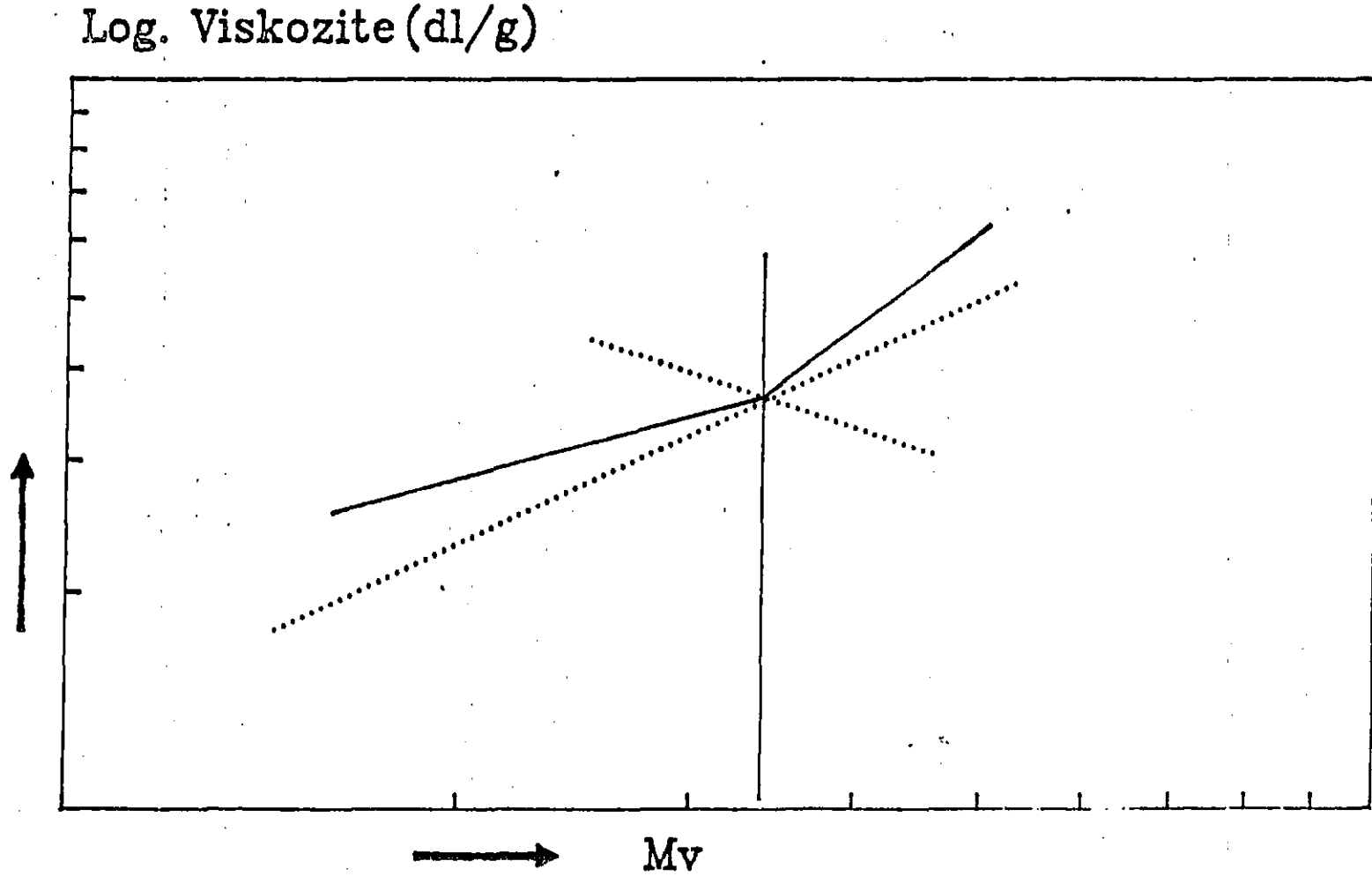
K ve a sabitleri $\log \eta$ 'un $\log M_v$ veya $\log M_n$ veya $\log M_w$ ye karşı grafiğe alınmasıyla hesaplanabilir. Şekil 1.7. de herhangi polimer için bu değerlerin nasıl bulunacağı gösterilmektedir.

1.2.5. Polimer çözeltilerinin viskozite ölçümü

Polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçülmesi için genellikle kapiler viskozimetreler kullanılmaktadır. Bu cihazlarda uzunluğu ve yarıçapı belli, ölçeklendirilmiş bir kapiler boru vardır.



Şekil 1.6. Viskozite Molekül Ağırlığı İlişkisi



Şekil 1.7. Viskozite Molekül Ağırlığı İlişkisi

Viskozitesi ölçülecek polimer çözeltisi, kapiler içinde akıtılarak, sıvının iki işaretli nokta arasındaki akış süresi ölçülür. Bu viskozimetrelerde kapiler bölmede akışın Newtonumsu olması sağlanır, bu amaç için kapilerin ölçüm yapılacak sıvının özelliğine göre seçilmesi gerekir.

Genellikle polimer çözeltileri için laminer akışın sağlanması için, saf çözücü akış süresinin 80-120 saniyeden büyük olması istenir.

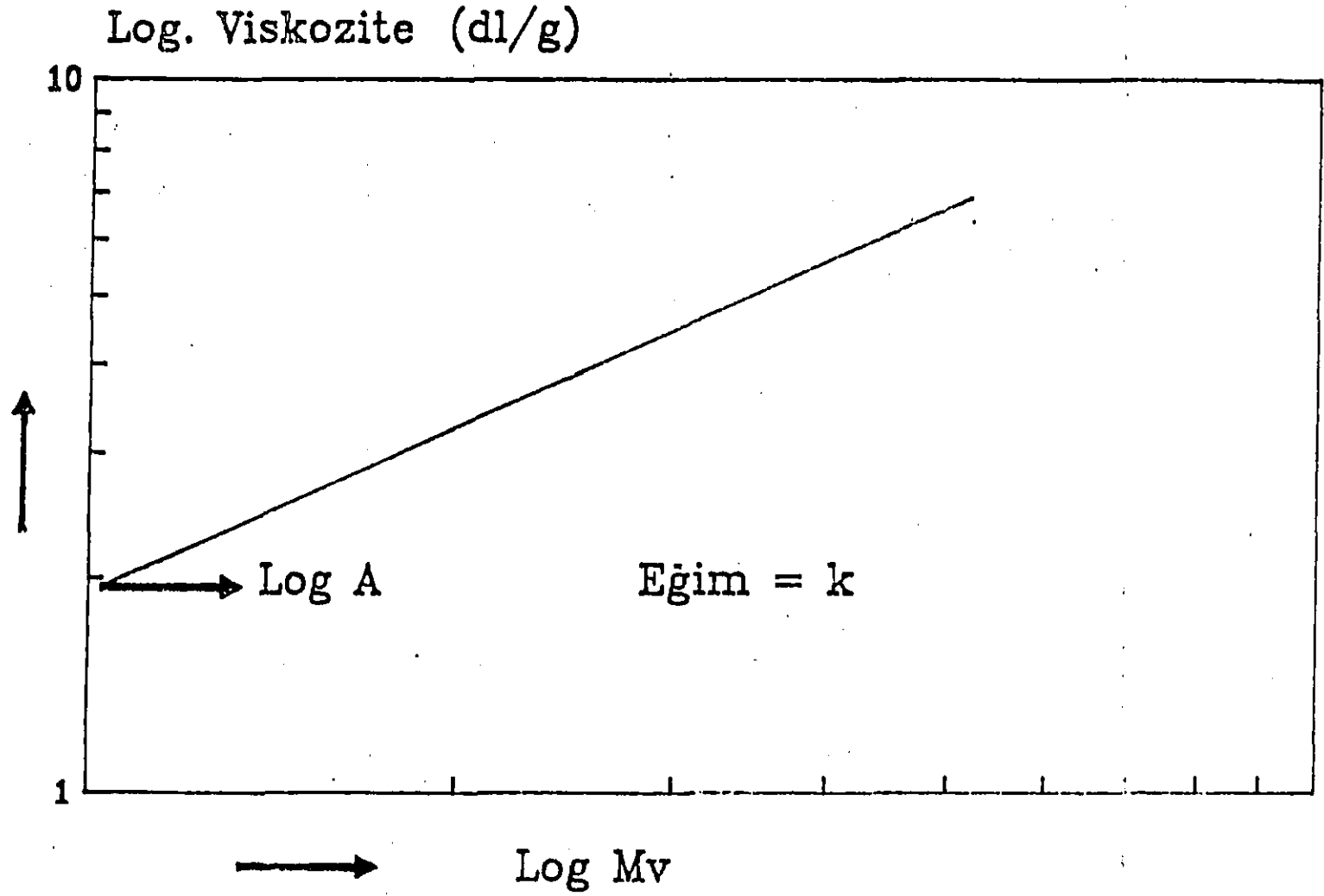
1.2.6. Termal (ısı) analiz

Isıl kararlı polimerlerin incelenmesinde, en önemli belirleme ısıl kararlılığın ölçülmesidir. Çok değişik metotlar kullanılmasına rağmen, her ikisi karşılaştırılabilir iki metot olmadığı gibi, değişik kompozisyondaki aynı polimer için dahi sonuçlar farklılıklar gösterebilmektedir.

Isıl analiz ki amaç, sıcaklığa karşı fiziksel değişimin incelenmesidir. Termal analizin az güvenilir olmasının nedenleri ise;

- a. Polimer değişiminin karışık olması
- b. Polimerin bozunması (degradasyon)
- c. Bozunmanın ölçüm sıcaklığına etkisi
- d. Bozunmanın olduğu atmosfer

Kullanılan atmosferin özelliği ve oluşan gazların uzaklaştırılması gibi birçok parametreler ölçüm sonuçlarının farklı olmasına neden olabilirler.



Şekil 1.8. Molekül Ağırlığı Viskozite İlişkisi

1.2.7. Termal analitik veriler

Tablo 1.2.de termal analitik ölçümler ve kısa izahları verilmektedir. Birincil ve ikincil geçişlerden dolayı, $T_m > Yumuşama$ sıcaklığı $> PMT > HDT > T_g$ şeklindedir.

1.2.8. Termal analitik yorumlar

Termal (ısı) analiz için değişik metotlar kullanılmasına rağmen yaygın olarak kullanılanlar aşağıda verilmiştir.

1. *DTA ve DSC ; Ayrımsal ısı analiz ve ayrımsal taramalı ısı ölçer; T_g ve T_m nin bulunması için.*
(ICTA terminoloji: *Differential Thermal Analysis, Differential Scanning Calorimeter*)
2. *TGA : Termogravimetrik analiz; Kütlenin sıcaklıkla değişiminin ölçülmesi (ICTA terminoloji: TG Dynamic Thermogravimetry)*
3. *Izotermal Termogravimetrik Analiz: Sabit sıcaklıkta kütle değişiminin ölçülmesi.*
(ICTA terminoloji: *Isothermal Weight-Change Determination*)
4. *EGA: Effluent Gaz Analizi; ısısal veya oksidatif bozunma esnasında uçucu bileşenlerin tesbiti.*
(ICTA terminoloji: *EGD evolved Gas Analysis*)
5. *TBA : Örgü Burkulma Analizi (Torsional Braid Analysis);*
Mekaniksel özelliklerin sıcaklığa karşı ölçülmesi.
6. *TMA : Termomekanik Analiz; Mekaniksel özelliklerin sıcaklığa karşı ölçülmesi.*
(ICTA terminoloji: *Thermomechanical Analysis*)

TABLO 1.2. Termal Analitik Ölçümler

Ölçümler	Termodinamik Geçiş
1. Tg :Camsi Geçiş Sıcaklığı; (Kauçuğumsu halden, camsı hale geçiş)	ikincil
2. Tm :Kristalin Geçiş sıcaklığı; (polimer kristalinin erime sıcaklığı)	birincil
3. PMT:Polimer erime sıcaklığı (Polimerin yüzeye yapışmaya başladığı sıcaklık)	ikincil
4. Yumuşama Noktası: (polimerin gözlenen yumuşama sıcaklığı)	ikincil
5. HDT: Isı sapma sıcaklığı;	ikincil

ICTA : International Center of Thermal Analysis (14).

1.2.8.1. Ayrımsal ısı analiz (DTA ve DSC)

Tg ve Tm değerlerinin bulunmasında kullanılan metotlardan ikisi ayrımsal ısı analiz (DTA) ve ayrımsal taramalı ısı ölçer (DSC) 'dir. Her iki metotta benzer grafikler vermesine rağmen, termal teknikleri farklıdır.

DTA tekniğinde, test edilecek örnek ve inert karşılaştırma örneği aynı koşullar altında ısıtılır veya soğutulur. Her iki örnek arasındaki sıcaklık farkı alınarak zamana veya sıcaklığa karşı grafiğe geçirilir. Test edilecek örnekteki fiziksel veya kimyasal değişim, sıcaklığı karşılaştırma örneğine bağlı kalarak ya yükseltir, yada düşürür. Sıcaklıktaki yükselme DTA eğrisinde isıveren (ekzoterm) bir

yükselme, sıcaklıkta düşüş olursa yani ısı absorbe edilirse, ısı alanı (endoterm) bir düşüş olacaktır.

Isı sığası ve ısıl iletkenlik arasındaki farktan dolayı kimyasal ve fiziksel değişimin olmadığı durumlarda dahi DTA söz konusu olabilir. DTA tekniğini etkileyen koşullu sabitler vardır.

DSC ve DTA 'in kullanımı teknikte birçok tartışmalara neden olmuştur. ICTA 'ya göre, DTA, Benzer koşullar altında örnek ve referans materyal arasındaki sıcaklık farkını zamana veya sıcaklığa karşı belirleyen tekniktir.

Deneysel bulgular DTA eğrisi olarak verilir. (Şekil 1.9.)

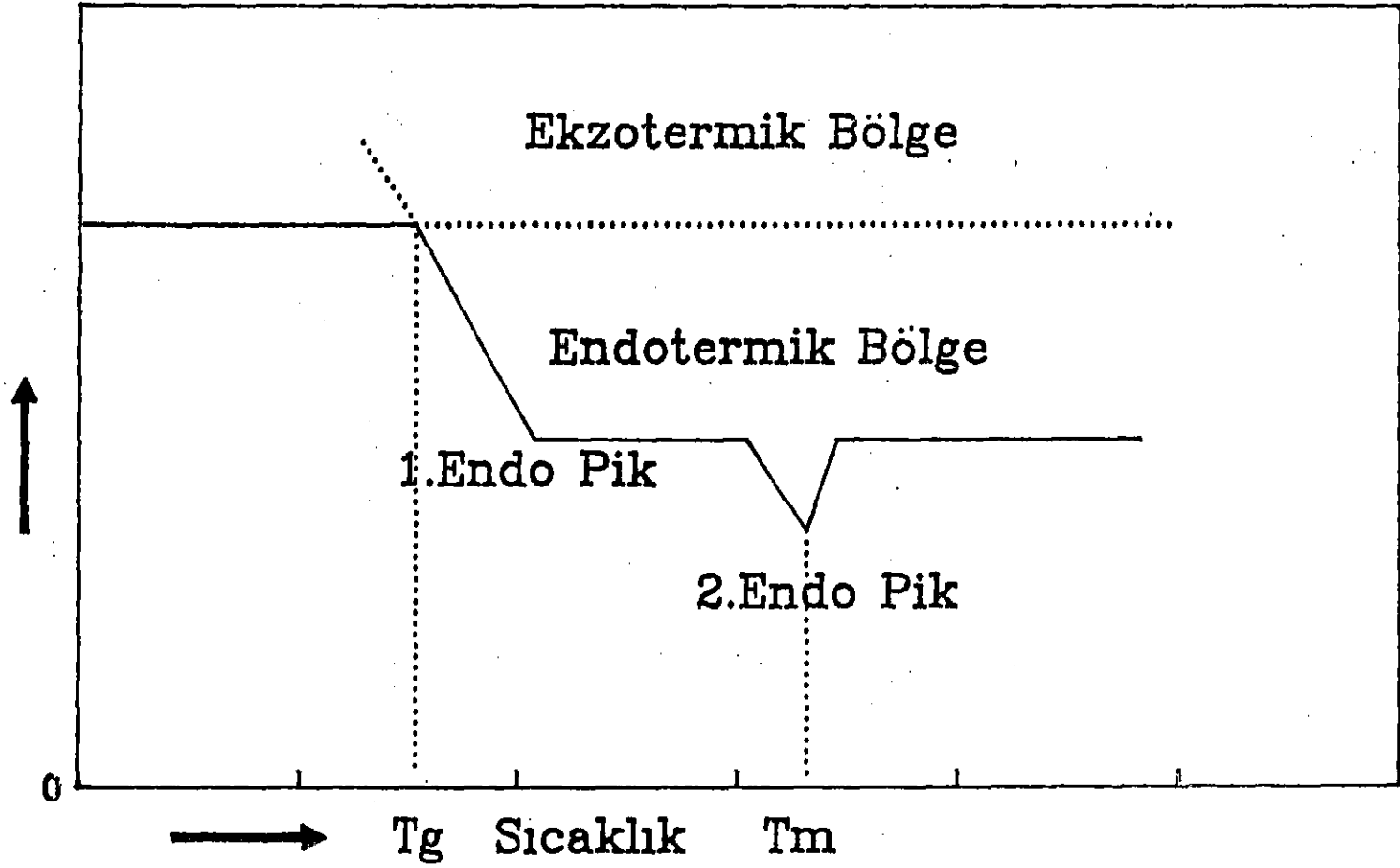
DSC ise örnek ve referans materyal arasındaki sıcaklık farkını sıfıra indirmek için verilmesi için gereken enerjidir. Bu nedenle DSC'de örnek ve karşılaştırma materyali ayrı ayrı ısıtılacak şekilde tasarlanmıştır (14).

Şekildeki birinci endotermik pik T_g , ve keskin endotermik ikinci pik ise T_m 'dir. Diğer termodinamik değişim ise kristallenmeden ötürü meydana gelen ekzotermdir. T_g ve T_m arasındaki meydana gelen bu ekzoterm, amorf bölgenin kristalin bölgeyle olan ilişkisinden dolayıdır (15).

1.2.8.2. Termogravimetrik analiz

Termal (ısı) kararlılığın ölçülmesi materyalin kullanımı için gereken bir ölçüdür. Termogravimetrik analizde (TGA) tartılan örnek sıcaklığın kontrol edildiği sistemde hava, argon veya azot atmosferinde ısıtılır. Kütlelerin sıcaklıkla değişimi ölçülür (16). Örnekleme ve analiz tekniği sonuçları önemli oranda etkiler. TGA (Şekil 1.10) ile standartlama yapılamaz.

Enerji (Endo-Exo)



Şekil 1.9. DTA ve DSC Eğrileri

Ayrımsal termogravimetrik analizde (DTG) polimerin kararlılığı birinci türevin maksimumu olarak alınır (maksimum bozunma hızı) (16).

TGA, DTA ve DTG sonuçları karşılaştırmalı olarak kullanıldıkları zaman faydalıdır. Örneğin, DTA/DSC de belirlenen endoterm, Tg veya Tm veya uçucu bileşenlerden olabilir. Eğer endoterm madde kaybından dolayı ise TGA ve DTG de gözlenmelidir.

1.3. Polimerik Maddelerin Endüstride Kullanılmaları

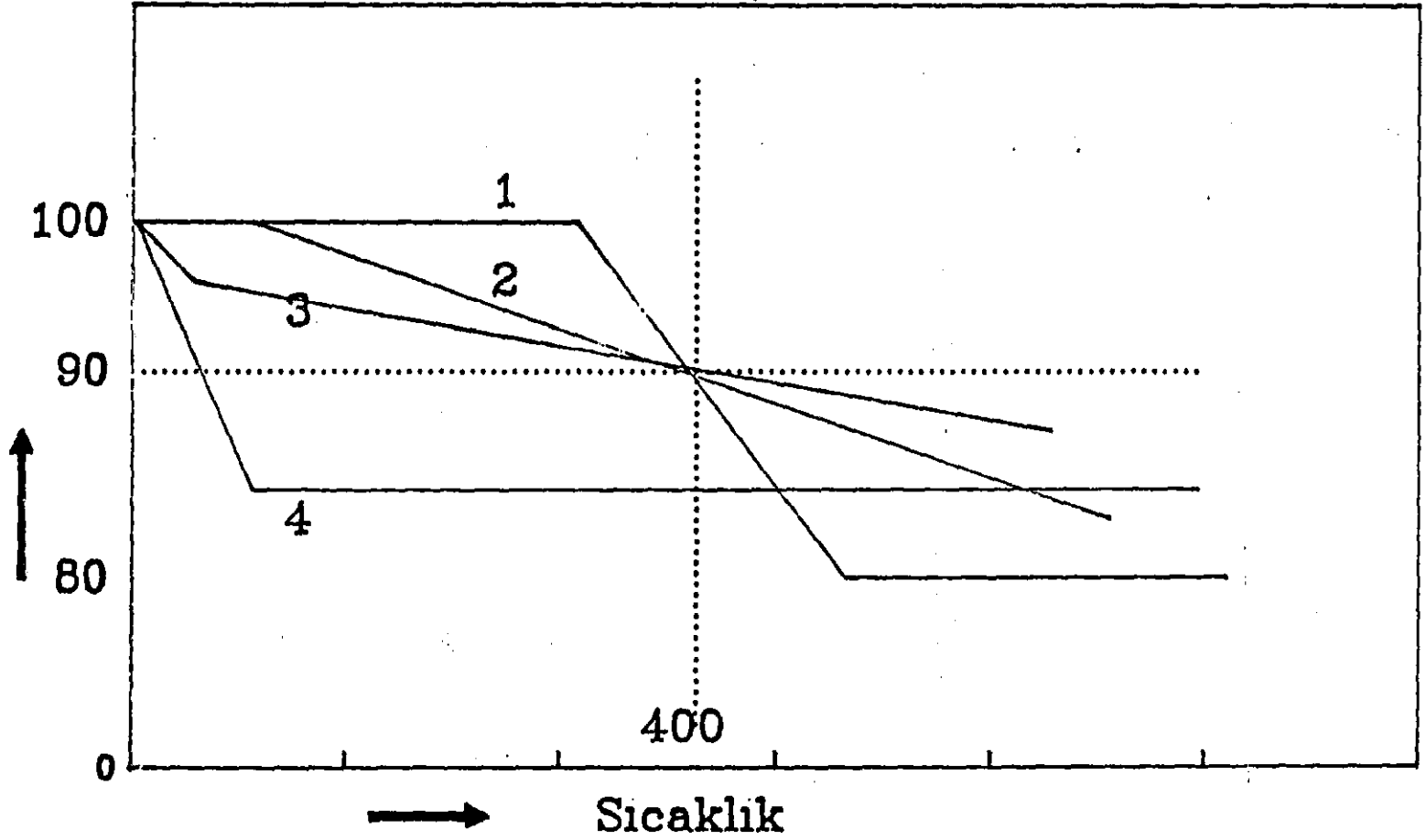
Endüstride ve çağdaş insanın yaşamında önemli yer tutan polimerik maddeler çok değişik yapılar ve özellikler gösterirler. Polimerlerin bazı özellikleri örneğin çözeltideki kararlılığı, kimyasal dayanıklılığı, elektriksel, optik ve biyokimyasal özellikleri polimerin kullanım alanını belirler.

Polimerik maddelerin en önemli yanı, bu maddelerin doğal ürünler yerine kullanılmasına olanak sağlayan mekanik özellikleridir. Bir polimerin mekaniksel davranışları gerilme-gevşeme (Stress-Strain) özellikleri ile incelenir. Bu amaçla, bir doğrultuda gerilen bir polimer örneğinin kopma noktasına kadar uzaması sırasındaki davranışı izlenir. Çeşitli polimerik maddeler için gerilme gevşeme eğrileri Şekil 1.11.de verilmektedir.

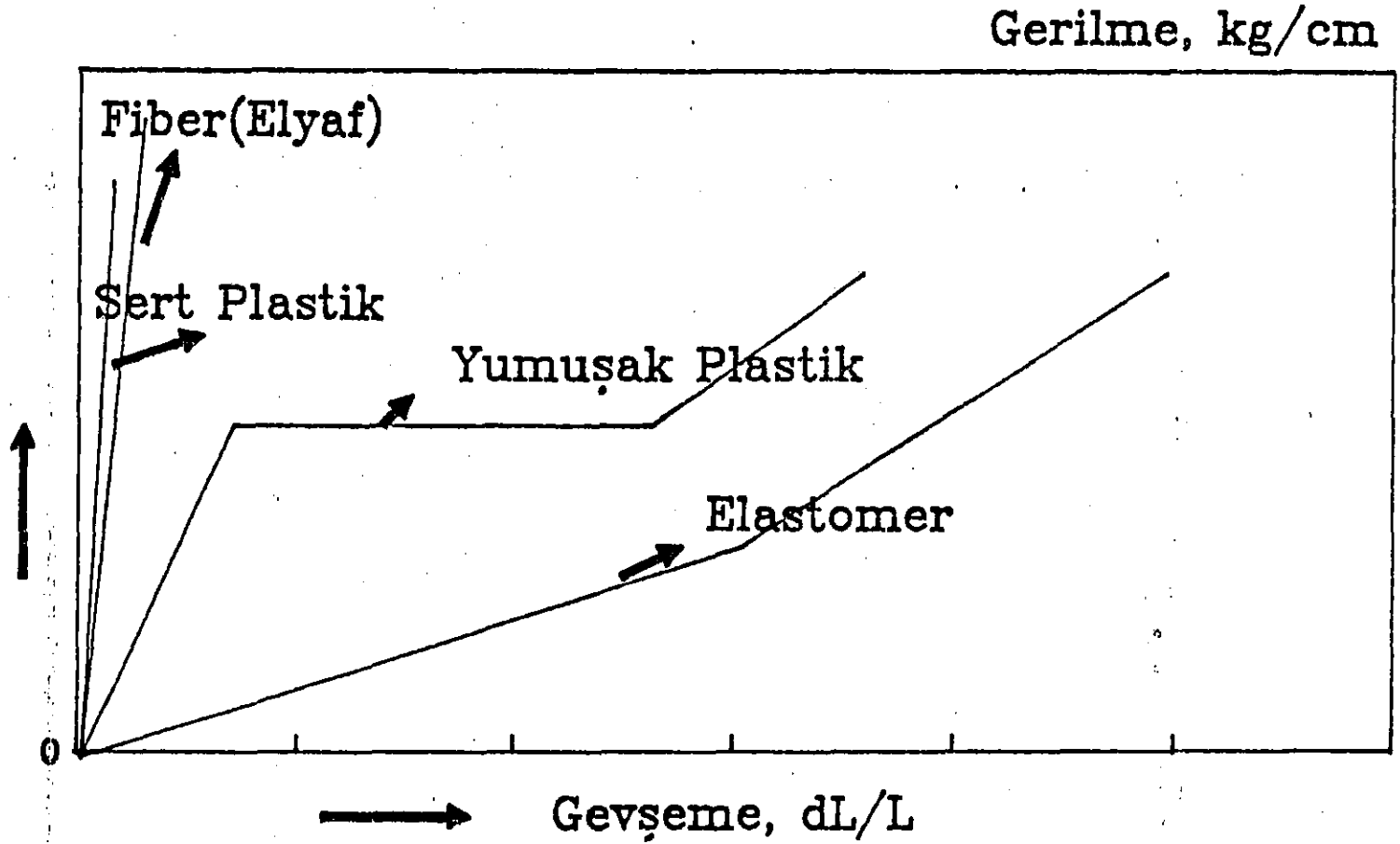
Bir polimerin gerilme gevşeme davranışları başlıca dört özellikle belirlenir.

1. Modül, Örneğin biçim değiştirmeye karşı direnci
2. Kopma kuvveti, (Tensile Strength) Örneğin kopması için gerekli olan gerginlik
3. Kopma uzaması, örneğin kopma noktasındaki uzaması
4. Esnek uzama, tersinir uzama olarak ölçülen esnekliktir.

% Alikonan Ağırlık



Şekil 1.10. Termogravimetrik Analiz Eğrileri



Şekil 1.11. Gerilme Gevşeme Eğrileri

Sentetik polimerlerden sert, camsı reçineler (resin); yumuşak yapıştırıcılar (Adhesive); kuvvetli, sağlam dokuma lifleri (Fiber); kauçuk davranışları gösteren elastomerler; dayanıklı kaplayıcılar (Coating) gibi çok değişik amaçlar için kullanabilen maddeler yapılabilir (17). Uygulamaların çoğunda, sentetik polimerlerin üstün özellikleri bu tür maddelerin, hem kullanılma koşullarında ve hem de fabrikasyon sırasındaki mekanik özelliklerine dayanır.

Polimerler başlıca dört grupta incelenen amaçlar için kullanılırlar. Polimerik maddenin Tg, Tm, Çapraz bağ, kristalleme ve dallanma özelliklerinin uygun kombinasyonu seçilerek polimerik maddenin kullanımı belirlenir (8).

Bazı önemli teknik tanımlamalar polimerik materyal için aşağıda verilmiştir.

a. Yüksek modül, düşük esnek uzama

1. Yüksek kristalleme
2. Fazla çapraz bağ
3. Sert (Rigid) polimer zinciri

b. Düşük modül, yüksek esnek uzama

1. Düşük kristalleme
2. Az çapraz bağ
3. Sert zincir yokluğu

Elastomerler: Düşük modül, tersinir esnek uzama. Amorf polimer, düşük intermoleküler kuvvetler, ve tersinir elastikiyet için az miktarda çapraz bağ.

1. Polietilen
2. Polibütadien

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. Az miktardaki çapraz bağ, esnekliğin tersinir olmasını sağlar.

Sentetik elyaflar (Fiberler): Çok yüksek modül, düşük esnek uzama, yüksek kristallanma, yüksek moleküller arası kuvvet.

1. Poliamidler (Nomex, Nylon 66)
2. Poliester
3. Polibenzimidazol (PBI)

Sentetik liflerin mekanik davranışları elastomerlerden tamamen farklıdır. Bir polimerin fiber olabilmesi için, kristallik derecesinin çok yüksek olması, zincirleri arasında büyük çekim kuvvetleri bulunan polar gruplu moleküllerden oluşması gerekir. Camı geçiş sıcaklığı düşük olan fiberler sentetik lif dokuma endüstrisi için önemlidir. Camı geçiş sıcaklığının yüksek olduğu durumlarda liflerin gerilmesi güçleştiğinden ütüleme işlemi zorlaşır veya kumaş buruşuk olur.

Yumuşak plastik: Optimum modül, ve esnek uzama, optimum kristallanma, çapraz bağ yok, sert zincir yok.

1. Polietilen
2. Poliester
3. Poliakrilonitril

Sentetik plastiklerin mekanik davranışları elastomer ile fiberler arasında yer alır. Plastikler çok çeşitli özellikler gösteren büyük bir polimer grubunu kapsar. Yumuşak plastiklerin kopma uzaması elastomerler kadar büyük olduğu halde, uzama tersinir değildir.

Sert plastik: Çok yüksek modül, sıfır esnek uzama, fazla çapraz bağ.

1. Polistiren
2. Fenol-Formaldehit

Sert plastikler biçim değiştirmeye karşı büyük direnç gösterirler. Sert zincirlerin oluşturduğu amorf polimerler sert zincir verirler. Çapraz bağ oranı büyük olan polimerlerde sert plastiklerin davranışlarını gösterirler.

1.4. Isıl Kararlı Polimerler

Polimer kimyasının yeni dallarından biride, yüksek sıcaklık veya ısı kararlı polimerik materyallerin sentezlenmesi ve özelliklerinin incelenmesini kendisine konu alan yüksek sıcaklık veya ısı kararlı polimer kimyasıdır. Gelişen uzay teknolojisi ile ihtiyaç duyulan, yüksek sıcaklık adhesivleri, kaplayıcılar, ısı ve alev kararlı polimerik materyaller, yüksek sıcaklık polimer kimyasının konusu içinde yer alırlar.

Yüksek sıcaklık polimerleri daha çok aromatik heterosiklik yapıda olup, anorganik ve organometalik kökenli de olabilirler.

Polimerik materyalin yüksek sıcaklık kullanımdan söz ederken termal stressin zamana ve sıcaklığa karşı bağımlılığı tanımlanmalıdır. Genelde herhangi bir polimerin ısı kararlı yüksek sıcaklık polimeri olabilmesi için, 250°C da uzun süre, 500 °C 'da orta süre ve 1000 °C 'da kısa süre, ısı ile fiziksel ve kimyasal özelliklerini korumalıdır. Genel olarak ifade edilecek olursa,

177 °C (350 F)	30.000 saat
260 °C (500 F)	1.000 saat
538 °C (1000 F) ...	1 saat
816 °C (1500 F) ...	5 dakika

süreyle ısı ile özelliklerini muhafaza etmesi gerekir (18).

Isıl kararlı yüksek sıcaklık polimerleri genel olarak şu özelliklere sahiptir;

- Yüksek erime ve yumuşama sıcaklığı
- Yüksek sıcaklıklarda oksidatif kararlı
- Termolitik (oksidatif olmayan) proseslere kararlı
- Radyasyon ve kimyasallara karşı dayanıklı

Polimerik materyalin ısıl kararlılığını yükseltmenin üç önemli yolu vardır, kristaliniteyi artırma, çapraz bağ ve zayıf bağların uzaklaştırılması (19).

Kristallinitenin artırılması ile çözünürlük azalacağından, bu özelliğin ısıl kararlı polimerlerde kullanımı kısıtlıdır. Çapraz bağ ise ısıl kararlılığı artıran önemli bir parametredir. Zayıf bağlar polimerik yapıda bulunmamalıdır. Örneğin, alkilen, alisiklik, doymamış ve nonheteroaromatik hidrakarbonlar ve NH (20).

Isıl kararlılık verileri, termal analiz sonucu bulunurlar. TGA, DTA, DSC, vb. Isıl kararlılığı artıran özellikler polimerik yapının çözünürlüğünü azaltacağından, modifikasyon ile bu yapılara fiziksel özelliklerini etkilemeksizin çözünürlük artırıcı gruplar ilavesi ile ilgili çalışmalar süre gelmektedir (21).

1.5. Polibenzimidazoller

Aromatik polibenzimidazoller ilk defa 1960 yıllarda C.S.Marvel ve H.Vogel tarafından sentezlenmiş olmalarına rağmen, bu polimerlerin ısı ve oksidatif kararlılığa sahip oldukları sonradan anlaşılmıştır. NASA ve AFML (Air Force Material Laboratory of America), uzay ve savunma amaçlı olarak çalışmalarını bu tür polimerler üzerine yoğunlaştırmışlardır (22).

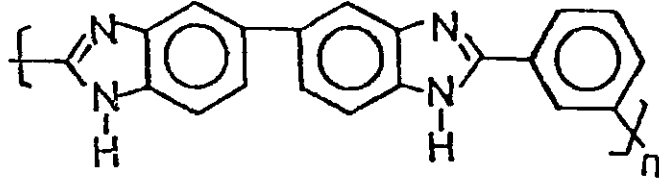
Polibenzimidazoller, sentezlenen ilk yüksek sıcaklık ve ısı kararlı polimerler olmalarının yanı sıra, kullanım ve sentez çalışmaları açısından oldukça önemli bir materyaldir. Uzun yıllar, PBI polimerleri ısı ve oksidatif kararlılığın gerekli olduğu yerlerde özelliklerini yitirmeksizin kullanılmışlardır (23).

PBI polimerleri çapraz bağlanmaya gerek duyulmaksızın, termal kararlı olduklarından, yüksek sıcaklıklarda kararlı tek tekstil fiberi olarak kullanılmaktadır. Polibenzimidazoller termoplastik olup, Tg değerleri 400 °C in üstündedir (24).

Çapraz bağ gereksinim duyulmaksızın kullanılan PBI polimerlerinin en önemli avantajları, yüksek sıcaklıklarda bozunmayan tek termoplastik materyal olması, mekanik olarak sağlamlığı ve materyal olarak çapraz bağdan ileri gelebilecek çatlamalara neden olmamasıdır.

Yanmaz, ısı kararlı tekstil fiberi, yüksek sıcaklık matris resini, adhesivler, elektronik izolatörler ve köpükler yapımına uygun olan polibenzimidazoller önemli bir teknolojik materyal olmasına rağmen gerek polimerizasyon, gerekse çıkış maddelerinin sentezlerinde teknolojik problemleri vardır (25).

Polibenzimidazoller (PBI) ısı kararlı polimerler olup, bis-*o*-diaminlerin dikarboksilatlarla kondenzasyonu ile sentezlenirler.



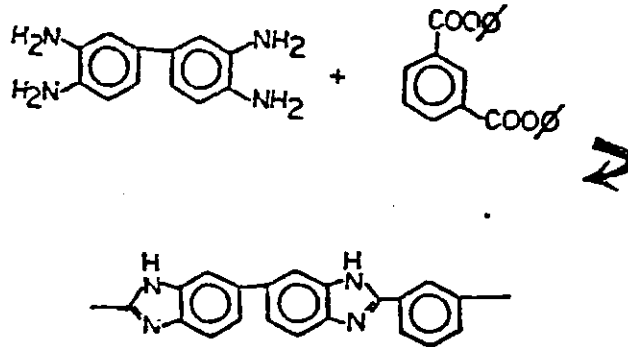
Polibenzimidazole (PBI)

1.5.1. Polibenzimidazollerin sentezleri

1.5.1.1. Erime ve katı hal polimerizasyonu

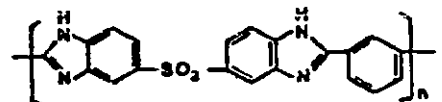
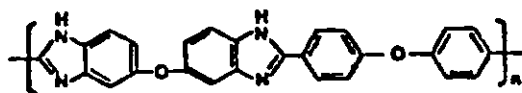
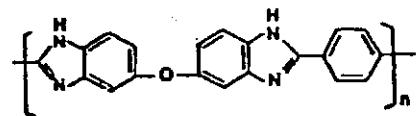
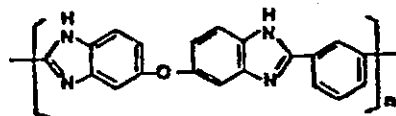
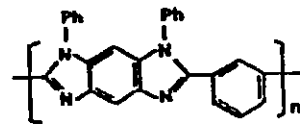
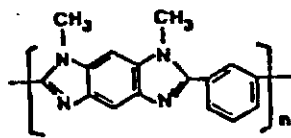
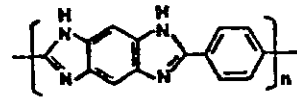
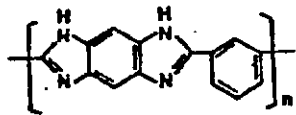
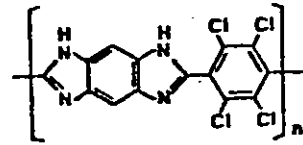
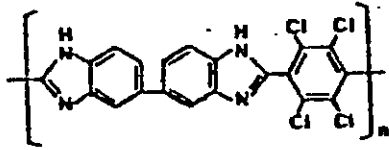
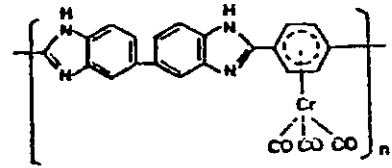
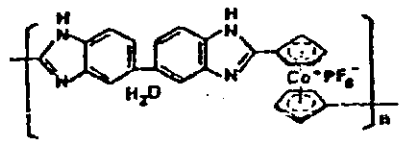
Marvel'in öncü olarak başlattığı bu sentez, temelde aromatik tetraaminlerin aromatik difenilesterlerle polikondenzasyonudur (26). İki kademede yürüyen bu polimerleşmede, birinci basamakta oluşan prepolimer, ikinci basamakta polibenzimidazol polimerine dönüştürülmüştür (27).

3,3'-diaminobenzidin ile difenil ester arasında ki reaksiyon Şekil 1.12 de verilmektedir.



Şekil 1.12. Marvel Yöntemiyle PBI Oluşum Reaksiyonu

Tablo 1.3. Marvel Yöntemiyle Sentezlenen Polibenzimidazoller



1.5.1.2. Yüksek sıcaklık çözeltili polikondenzasyonu

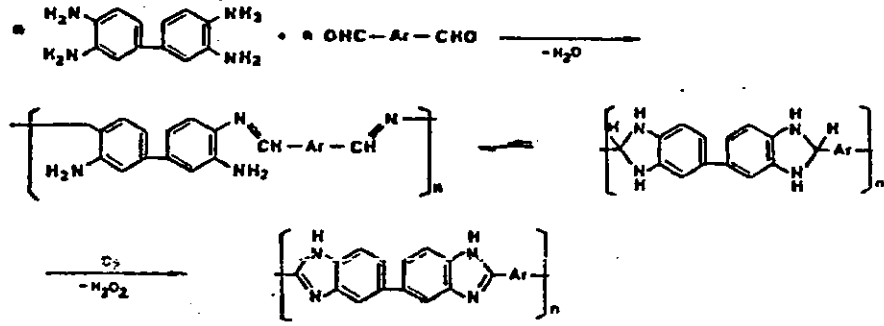
Marvel yöntemiyle sentezlenen polibenzimidazollerin sayısı fazla olmasına rağmen bu yöntemin bazı dezavantajları vardır. Bu yöntemde yüksek sıcaklık kontrolünün zor olmasının yanısıra ortamda çözgen olmadığından çözünmez, çapraz bağlı polimerler elde edilmektedir. Bu metodun kullanımını sınırlayan en önemli neden, bu yöntemin her monomer için kullanılamamasıdır (28). Bu nedenle yeni metotlar geliştirilmiştir ve geliştirilmeye devam edilmektedir.

Geliştirilen yöntemlerin başında yüksek sıcaklık çözeltili polikondenzasyonu gelmektedir (29). Bu yöntem kullanılarak yapılan araştırmalar literatürde vardır (30). Polifosforik asit kullanılarak yapılan denemeler Iwakura tarafından verilmektedir (31). Denenen diğer çözgenler N,N-dimetilasetamid (32), N,N-dimetilanilin (33), hekzametilfosforamid (34), çapraz bağlı veya dallanmış polimerlerin oluşumuna neden olmuştur.

1.5.1.3. Düşük sıcaklık çözeltili polikondenzasyonu

Yüksek sıcaklık çözeltili polikondenzasyonu ile elde edilen polimerlerin çapraz bağlı ve dallanmış olması, bu yöntemin doğrusal polimer sentezlerinde kullanılamayacağını göstermiştir (35). Bu nedenle düşük sıcaklık çözeltili polikondenzasyonu D'Alelio tarafından geliştirilmiş ve patent olarak verilmiştir (36).

Bu yöntemde iki basamakta yürüyen polimerizasyonun ilk basamağında oluşan poliazometin, ikinci basamakta yükseltgenerek polibenzimidazollere dönüştürülmektedir. Şekil 1.13 de D'Alelio metoduyla sentezlenen PBI oluşumu verilmektedir.



Şekil 1.13. D'Alelio Yöntemiyle PBI Oluşum Reaksiyonu

Erime ve yüksek sıcaklık polikondenzasyonun dezavantajları bu yöntemle kısmen giderilmiş olmasına rağmen, teknolojik anlamda tam sentez çalışmaları devam etmektedir (37,38).

1.5.2. Polibenzimidazollerin özellikleri ve kullanım alanları

1.5.2.1. Çözünürlük

Polibenzimidazoller tamamı aromatik olan yapı içerdiklerinden ısıl ve oksidatif kararlıdırlar. Ancak polimerlerin elyaf (fiber) yapımında kullanılması için çözünür olması gerekmektedir. Tamamı organik olan PBI polimerlerinin çözünürlükleri diğer polimerlere nazaran azdır. Çözünürlüğün, polimerik yapıda yapılacak değişimlerle artırabileceği bilinmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı polimer DMF veya DMAc gibi dipolar aprotik çözüenlerde zor çözünür olmasına rağmen LiCl ilavesi

çözünürlüğü kısmen artırır (39).

Aşağıda çözünürlüğü artıran parametreler verilmiştir.

- a. Oksijen, kükürt veya sülfon köprüleri yapıdaki esnekliği dolayısıyla çözünürlüğü artırır (40)
- b. C-C veya C-O tek bağı esnekliği ve çözünürlüğü artırır (41).
- c. N-alkillemesi polimerin çözünürlüğünü artırır (42).
- d. Düşük sıcaklıkta hazırlanan PBI 'in çözünürlüğü daha fazladır (43).
- e. Elektron verici özelliğe sahip, heterosiklik gruplar aprotik çözügenlerdeki çözünürlüğü artırır (44).
- f. Silikon (45), Ftalit (46) ve Metallojenleri zincirde bulunması çözünürlüğü artırır (47).

1.5.2.2. Viskozite

PBI polimerlerinin değişik çözügenlerdeki viskozite değerleri farklılıklar gösterir. Formik asitte viskozite değeri DMSO ve sülfürik asittekinden daha fazladır. Çünkü formik asit polielektrolit olarak polimerik yapıyı değiştirir (48).

Fuoss-Strouss tarafından formik asit çözügen olarak kullanıldığı zaman bulunan değerler aşağıdaki bağıntıyla ifade edilmiştir (49).

$$\eta_{sp} / c = A / (1 + Bc^{1/2})$$

PBI polimerleri için Fuoss değerleri Tablo 1.4.de verilmektedir. Burada B: Elektrostatik güçlerin ölçümü, A ise hidrodinamik oran. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler için bu değerler yükselirler.

PBI polimerinin inherent viskozitesi , ortalama molekül

ağırlığına karşı grafiğe alınmıştır. PBI için bulunan a değeri 1.58 dir. Buda PBI polimerinin uzun zincirli olduğunu göstermektedir. (Şekil 1.14.)

Tablo.1.4. PBI Polimerleri İçin Fuoss Değerleri

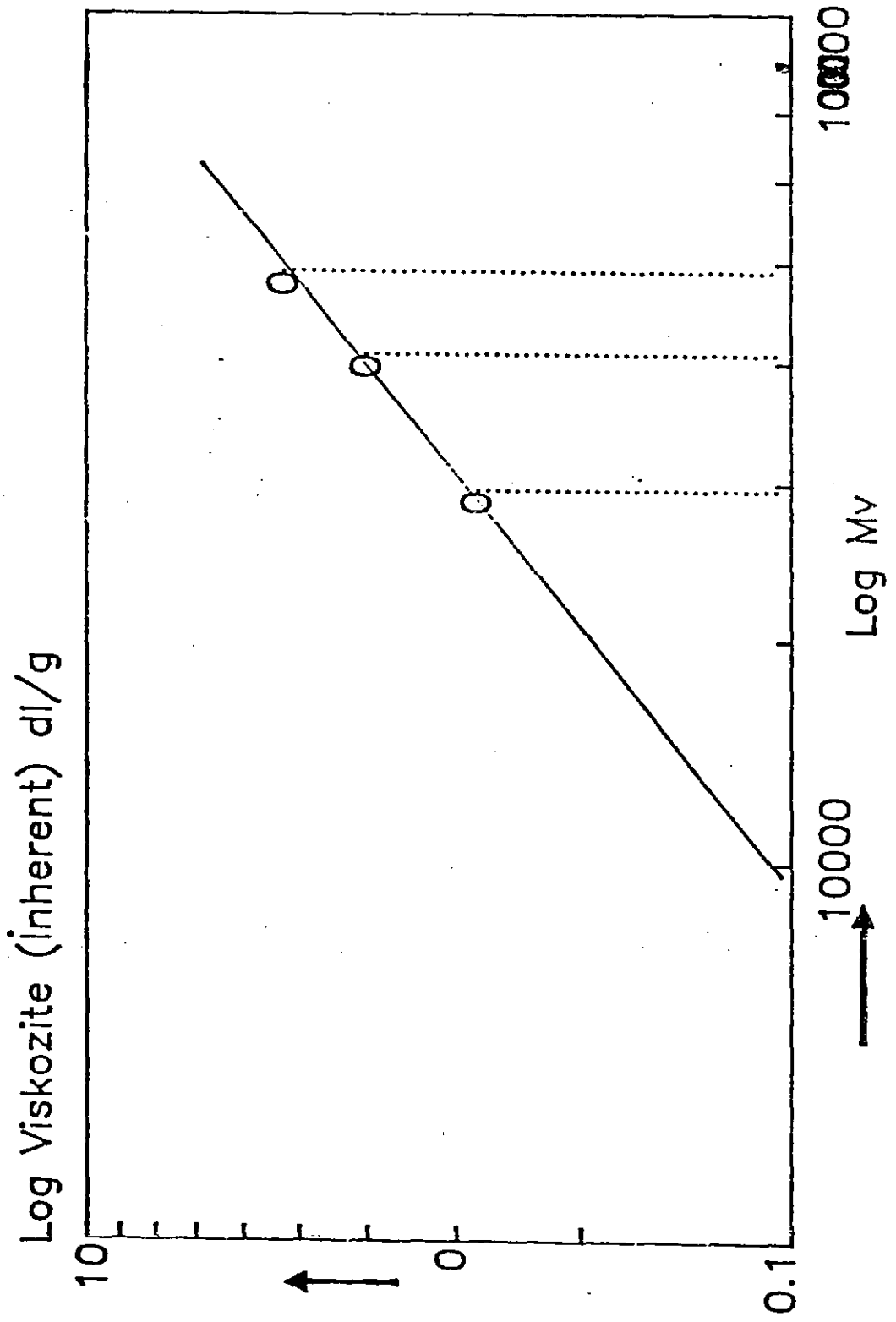
PBI	M_v	A (ml/g)	B ($\text{ml}^{3/2} \text{g}^{-1/2}$)
1	4.5×10^4	0.36×10^3	10.2
2	9.7×10^4	1.21×10^3	11.8
3	15.0×10^4	2.44×10^3	13.3

1.5.2.3. Termal kararlılık

Polibenzimidazoller tamamen amorf yapıda olup, kristallik özel reaksiyonlarla kısmen sağlanabilir (50). Amorf yapı özelliğinden dolayı PBI yüksek Tg değerlerine sahiptir. Oksidative bozunma 570 ve 900 °C da başlar.

1.5.2.4. Polibenzimidazollerin kullanım alanları

Sentezlenen diğer polimerlere göre, aromatik polibenzimidazoller ısıl kararlılığı açısından diğerlerinden üstündür. Değişik metotlarla sentezlenen PBI polimerinin verimi dolayısıyla viskozitesi farklıdır.



Şekil 1.14.PBI Molekül Ağırlığının Bulunması

Viskozite değeri 0.03 ve 0.10 arasındaki polibenzimidazoller endüstriyel amaçlar için uygundur. Isıl kararlı polimerlerden, polibenzazol, politiyazol, ve polibenzimidazol günümüzde yaygın olarak uzay amaçlı olarak kullanılmaktadır (51). Bunların arasında polibenzimidazoller 700 °C'ye kadar mekaniksel özelliklerini koruyan tek ısıl kararlı polimerdir (52).

Tablo 1.5. de PBI polimerinin erime noktalarına göre yapısal kullanımı verilmektedir.

TABLO 1.5. PBI Polimerinin Yapısal Kullanımı

Inherent Viskozite ^a	T _m (°C)	Uygulama
0.030	175	Akışkan
0.032	120	Kalıplama
0.038	95	"
0.042	85	"
0.050	105	"
0.062	200	Döküm, Yapışkan
0.075	240	Köpük
0.100	320	"
0.150	460	"
0.200	>500	Haddeleme
0.800	Erimez	Fiber, Resin, Film

a: inherent viskozite Dimetilsülfoksit'de 20 °C da ölçülmüştür.

PBI polimerleri fiber olarak iki alanda kullanılır;

1. Alev kararlılığın önemli olduğu yerlerde
2. Toksik veya toksik olmayan gazların çıkmasının önemli olduğu yerlerde.

Yüksek alev kararlılığının önemli olduğu alanlar şöyle özetlenebilir.

a. Çalışma elbisesi olarak

1. Yarış arabaları kullanan pilotlar için
2. Yakıtla uğraşan kişiler için
3. İtfayeciler için
4. Asetilen kaynakçıları için

b. Askeri giyim olarak

1. Uçuş kıyafetleri yapımında
2. Uçak halılarının yapımında
3. Uçak perdelerinin yapımında
4. Denizaltında iç dekor olarak

PBI fiberinin kullanım alanları fiber olarak oldukça genişletilebilir (53). PBI fiberinin üstün fizikokimyasal özellikleri şunlardır;

1. Alev resistansı, oldukça yüksektir. Materyallerin yanma özelliklerine göre verilen LOI (Limiting oxygen index) değerleri polibenzimidazoller için %38, Kynol %24, Nomex %20 ve pamuk %2.

2. Duman oluşumu, bazı kullanımlar için yanmazlık bir özellik olmakla beraber, materyalin yüksek sıcaklıklarda toksik gaz çıkarmamasıda önemlidir. PBI polimeri yüksek sıcaklıklarda toksik veya

non-toksik duman oluşturmaz.

3. Işık kararlılığı, PBI fiberi güneş ışığına karşı dayanıklıdır.

4. Isıl kararlılık, PBI fiberi mükemmel ısı kararlılığına sahiptir. Isısal bozunma 680 °C da başlar (54).

5. Boyutsal kararlılık, PBI fiberi ısı ve nem karşısında %1 oranında çekme gösterir. Sülfonlama ile bu değer daha da yükseltilebilir.

6. Tekstil özellikleri, PBI fiberleri iplik haline rahatlıkla dönüştürülebilirler (55).

7. Nem kazanımı, Pamuk için %10 ve Nomex için %5 olan nem kazanımı PBI için %18 dir. Bu özellik yanmazlığı artırıcı bir etkidir.

8. PBI fiberi asbestos yerine kullanılabilir, ve pillerde separatör olarak kullanılabilir.

1.6. Amaç

Polibenzimidazoller (PBI) sentezlenen ilk yüksek sıcaklık polimeri olup, yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve mekaniksel kararlı, yanmayan tek tekstil polimeridir.

Polibenzimidazollerin yüksek sıcaklıklarda termoplastik özellik gösteren tek ısı kararlı polimerler olması nedeniyle, bu polimerler gelişen hava teknolojisinin ihtiyaç duyduğu materyal olarak güncelliğini korumaktadır.

PBI polimerlerinin günümüzde tekstil dışındaki kullanılmalarına uygulamalarda yer verilmektedir. PBI filtrasyon proseslerinde (56), ızalasyon proseslerinde roket motoru ızalasyonunda (57,58), ve uzay sanayinde bağlantı girişleri yapımında denenmiştir.

Resin, asit giderici, dolgu maddesi, kaplama maddesi ve ısı ızalatörü olarak kullanımı genişletilebilecek olan PBI polimerleri sentez ve kullanımlarının başladığı 80 li yıllardan beri önemini korumaktadır.

Polibenzimidazollerin üstün özellikleri bu tür polimerlerin günümüzde çoğunluğu askeri amaçlar için olmak üzere sentezini ve sentez güçlüklerinin çözümlenmesini gerektirmektedir.

Bu çalışmada hedeflenen ilk amaç PBI polimerlerini klasik ve yeni metotlarla sentezlemek, sentezlenen bu polimerlerden fibrid oluşturarak fizikokimyasal özelliklerini incelemektir.

Fibrid haline dönüştürülebilecek PBI'nın elyaf olarak özelliklerini, örneğin yüksek sıcaklık ve kimyasal kararlılığını termal analitik tekniklerle incelemek, ve daha yüksek kimyasal ve ısı kararlılık sağlamak ve yanmazlık vermek amacıyla fibridi modife ederek fosforik ve sülfonik asit gruplarını yapıya sokmak bu çalışmada hedeflenen diğer amaçtır.

Teknolojik olarak PBI'ın yaygın olarak kullanımını çözünürlüğünün az olması etkilemektedir. Yapıya alifatik gruplar ilavesiyle bu tür polimerlerin çözünürlüğü artırılmıştır ancak buda polimerin termal ve kimyasal kararlılığını etkilemiştir (59). Bu nedenle çalışmada hedeflenen öteki amaç, yapıya esneklik verici ve çözünürlüğü artırıcı gruplar ilave etmek için, yeni monomalar sentezleyerek, polimerin kimyasal ve termal kararlılığını etkilemeksizin çözünürlüğü artırmaktır.

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Benzen : (Merck) CaCl_2 ile bir gece karıştırılarak bırakıldıktan sonra, sodyum üzerinden fraksiyonlu olarak distillendi.

Metanol : (Merck) CaH_2 üzerinden distillenerek kullanıldı. k.n.65 °C

n-propanol: (Merck) Susuz K_2CO_3 ile kurutulduktan sonra, CaH_2 üzerinden distillenerek kullanıldı.

$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -Hekzakloro-m-ksilen: "HCMX"(Tokyo Kasei Inc.) metanolle kristallendirildikten sonra desikatörde CaCl_2 üzerinde kurutuldu. e.n. 39-40 °C

$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'$ -Hekzakloro-p-ksilen: "HCPX"(Aldrich) Metanolle kristallendirildikten sonra, desikatörde CaCl_2 üzerinde kurutuldu. e.n. 109-110 °C

2,4-dikloronitrobenzen: (Aldrich) Metanolde kristallendirildikten sonra kullanıldı. e.n. 29-31 °C

Bisfenol A: (Aldrich) Etanolde kristallendirildikten sonra kullanıldı.

N,N-DimetilFormamit: (Merck) P_2O_5 üzerinden 5 saat reflux edildikten sonra distillendi.

Nitrobenzen: (Merck) Vakumda distillenerek kullanıldı.

N,N-Dimetilasetamit: (Merck) Vakumda distillenerek kullanıldı.

TAB : (Aldrich) Metanolde kristallendirildi.

TABO: Metanolde "

TABS: Buzlu asetik asitte kristallendirildi.

ISO : (Aldrich) Metanolde kristallendirildi.

TERE: (Aldrich) Metanolde "

N,N-Dimetilasetamit (DMAc): (Aldrich) P_2O_5 üzerinden kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

TAB : (Fluka Chem.) Metanolde kristallendirilmiştir.

AZOT GAZI : Silika Jel/soda/ P_2O_5 içeren 50 cm lik tüpten 110 °C da geçirilerek kullanılmıştır.

IDA, TDA : (Aldrich) Metanolde kristallendirilmiştir.

2.2. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Akış Ölçer (Flowmeter) : Groger Gilmont Flowmeter, size 5 , d= 2.53 g/ml, $W_1 = 2.715$ g. ,1 atm., 19 °C. Kalibrasyon eğrisi Şekil 2.1.de verilmektedir.

Viskozimetre : Viskozite ölçümleri, Haake model VT 01 viscotester , rotasyonel viskozimetre (Şekil 2.2.) ve düşen top viskozimetresi (Şekil 2.3.) kullanılarak yapılmıştır.

Termogravimetrik Analiz (TGA): Simultan-Thermo-Analyse STA 429 model analizör kullanılarak yapılmıştır.

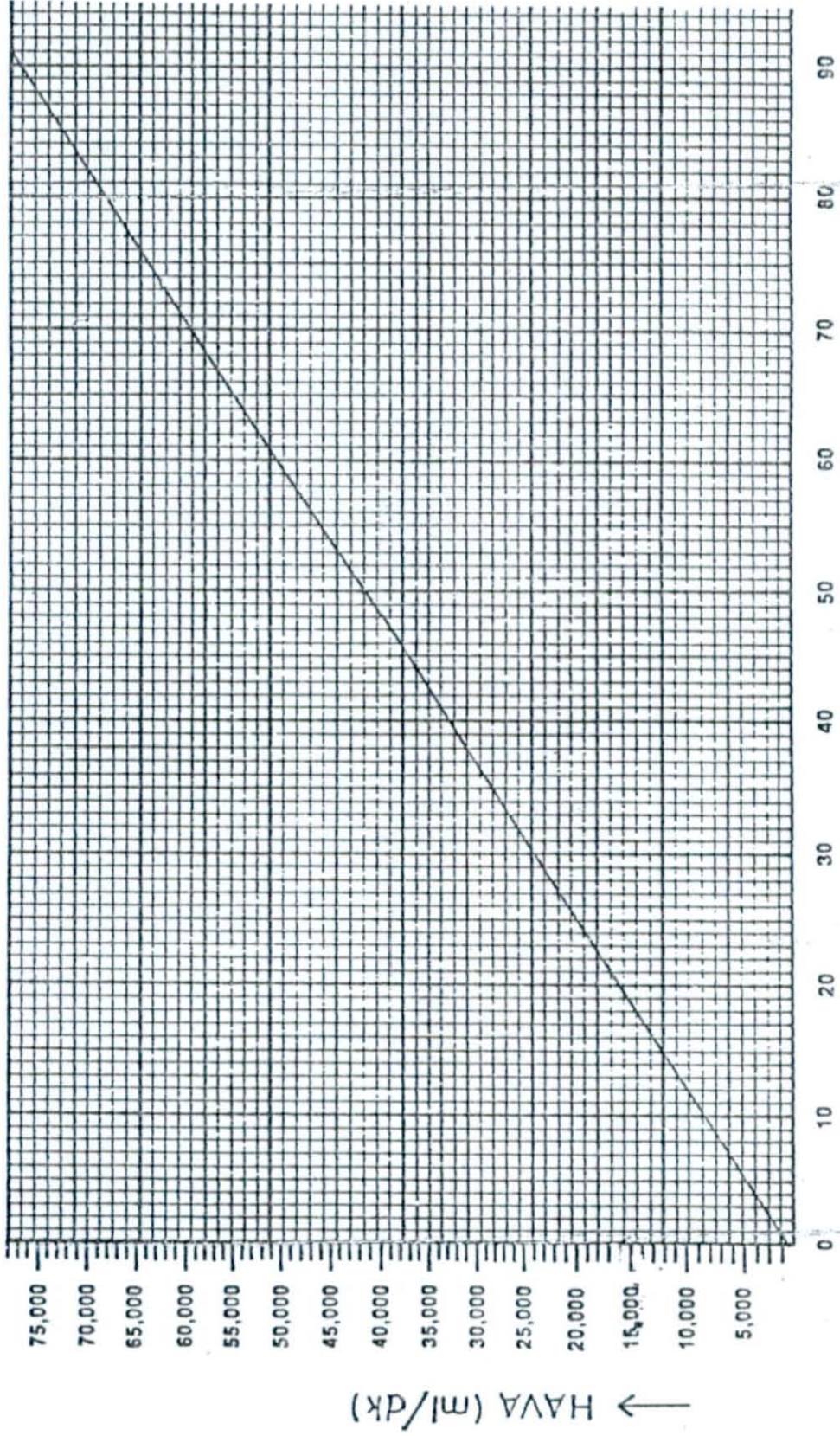
Ayrımsal Isıl Analiz (DTA): Simultan-Thermo-Analyse STA 429 model analizör kullanılarak yapılmıştır.

Ayrımsal Termogravimetrik Analiz (DTG): Simultan-Thermo-Analyse STA 429 model analizör kullanılarak yapılmıştır.

Infrared Spektroskopi (IR): Perkin Elmer model FT-IR kullanılarak yapılmıştır.

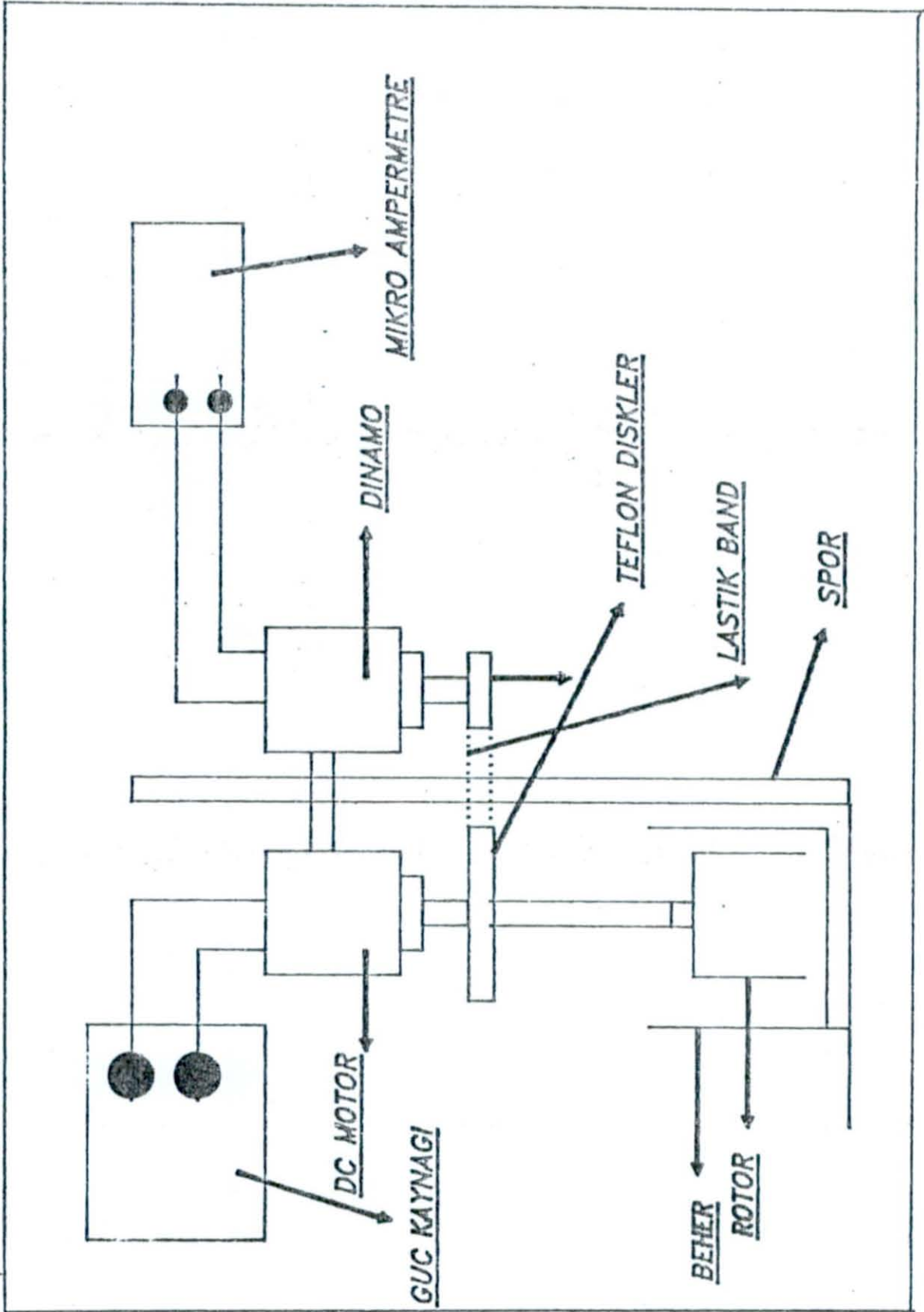
Scanning Electron Microscope (SEM): SEM kullanılarak yapılmıştır.

UV-Sun-Test : Heraeus Xenon Strahler Type MXc 1500 A Mr.9 Sun-test kullanılarak yapılmıştır.

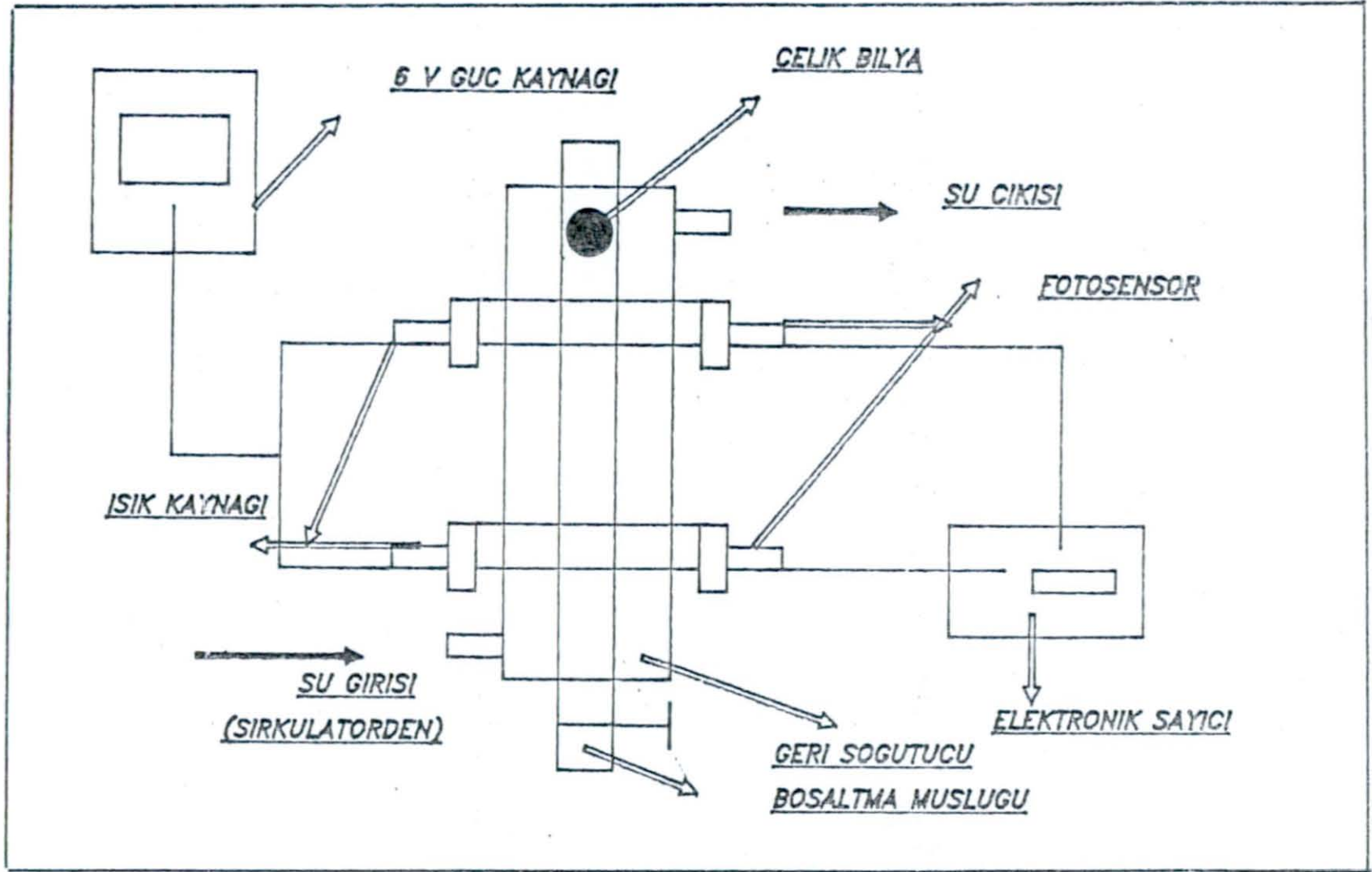


SKALA →

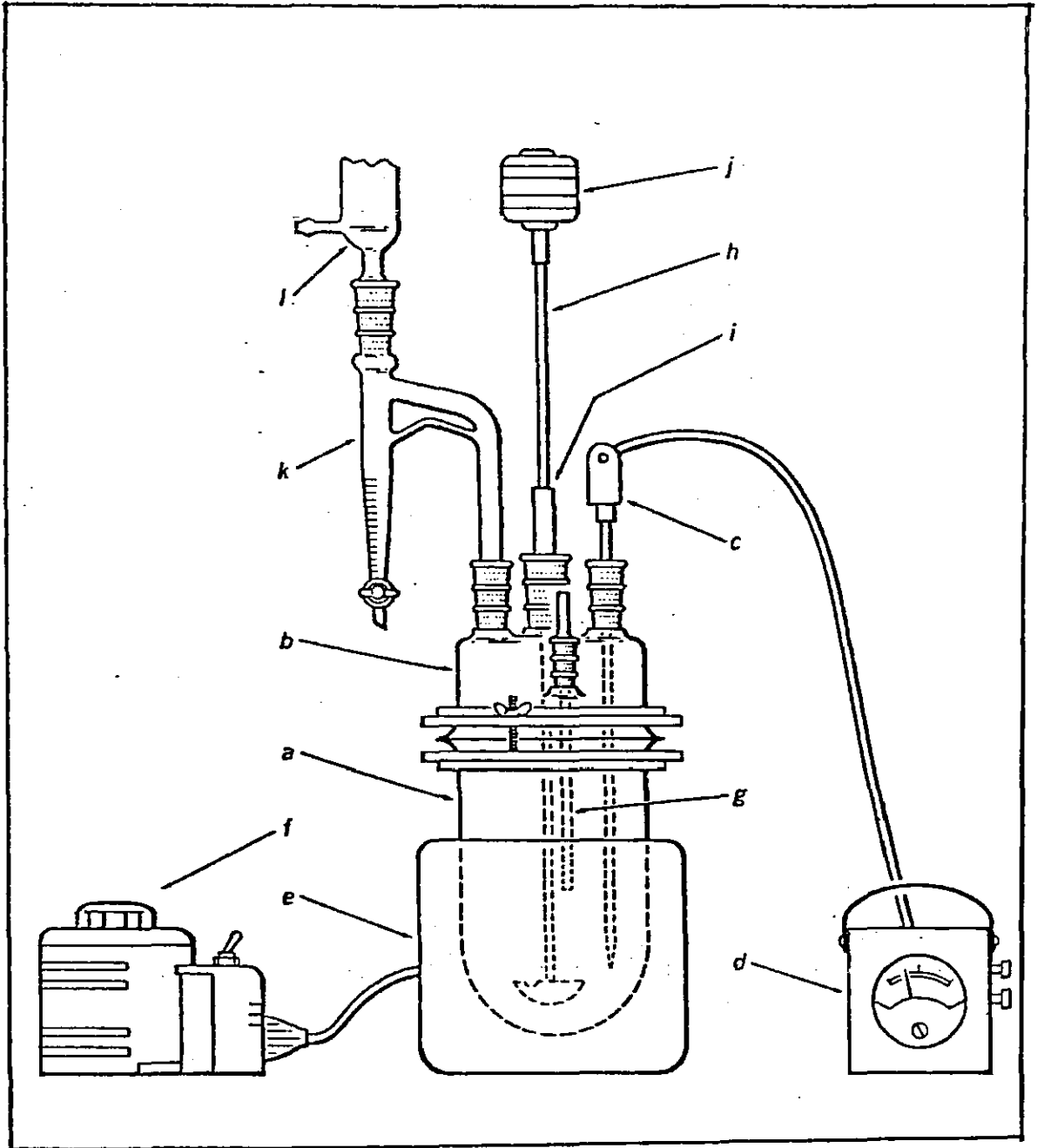
Şekil 2.1. Akış Ölçer Kalibrasyon Eğrisi



Şekil 2.2. Viskozimetre Düzenegi-1-

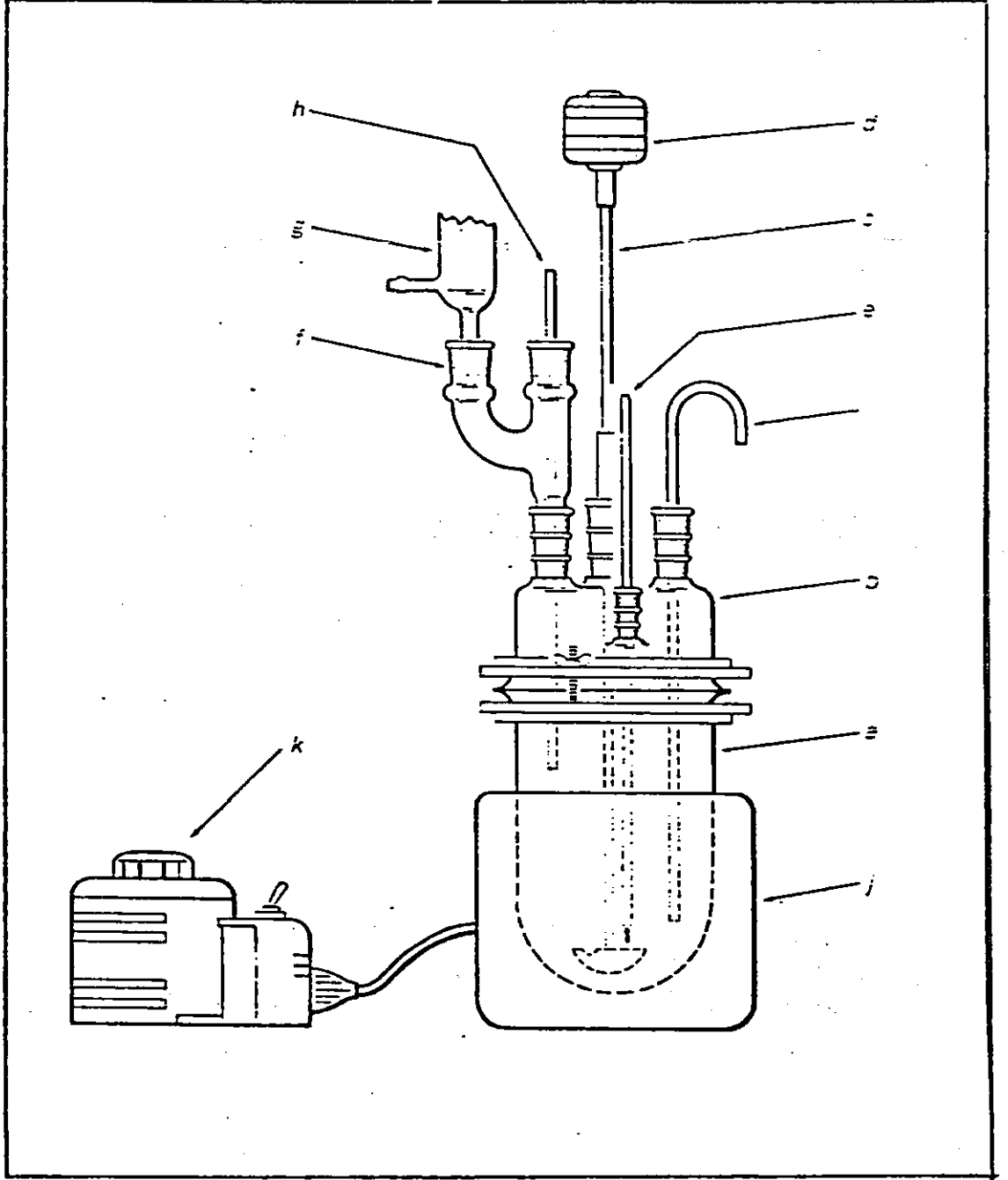


Şekil 2.3. Viskozimetre Düzenegi-2-



Şekil 2.4. Polimerizasyon Düzenegi -1-

(a) reaksiyon balonu, (b) boyunlar, (c) termoçift, (d) pirometre, (e) ısıtıcı, (f) transformatör, (g) azot veya hava girişi, (h) mekanik karıştırıcı, (i) civa tuzagi, (j) motor, (k) ksilol tuzagi, (l) geri soğutucu.



Şekil 2.5. Polimerizasyon Düzenegi-2-

(a) reaksiyon balonu, (b) boyunlar, (c) mekanik karıştırıcı, (d) motor, (e) kontak termometre, (f) adaptör, (g) geri soğutucu, (h) azot , (i) hava girişi, (j) ısıtıcı, (k) transformator.

2.3. Polibenzimidazol Elyaf Eldesi

2.3.1. PBI polimerinin sentezi

Yüksek sıcaklıkta ısı dirençli olan polibenzimidazoller, 3,3'-diaminobenzidine (TAB) ve difenilizoftalat (DPIP) in erime polikondenzasyonu ile iki kademeli reaksiyonla sentezlendi. Birinci basamakta, monomerler düşük molekül ağırlıklı köpük oluşturduktan sonra, bu ara ürün mortarla iyice öğütüldü. İkinci basamakta tekrar ısıtma yapılarak ten-kahverengi renkte yüksek molekül ağırlıklı katı, inherent viskozitesi 0.7-0.8 dl/g (sülfürik asitte) olan polimer elde edildi. Asitlerde çözünmeyen PBI polimeri dipolar aprotik çözümlerde çözüldü. (DMAc, dimetilasetamit, dimetilsülfoksit, DMSO, dimetilformamit, DMF. %2 LiCl içeren DMAc elyaf üretmek için uygun çözümler olarak bulundu.

Elyaf niteliğinde PBI polimeri sentezlemek amacıyla denenen değişik polimerizasyon metotlarından, en uygun olanının yukarıda izah edilen metodun yanı sıra diğer metodun olduğu sonucuna varıldı. İkinci metot, ilk metodun proses güçlüklerini (örneğin çözünürlük) giderdiği gibi, lineer polimerlerin sentezi (yüksek molekül ağırlıklı) açısından en uygunu olarak, kullanabilir olduğu bulundu.

Bu metot da, stokiyometrik miktarlarda ki TAB ve difenilizoftalat (DPIF), DMAc veya diğer aprotic çözümler içinde polimerleştirildi. (Tek Kademeli Çözelti Polimerizasyonu) Etanol içinde çöktürülen polimer, süzülerek vakumda kurutuldu. Inherent viskozite 0.8-1.0 dl/g (Sülfürik asitte), 0.7-0.8 dl/g (DMSO). Elde edilen polimer sarı renkte olup, filmler, esnek ve katlanabilir özelliğe sahipti. Bu sebeple bu polimerin elyaf oluşturulması için denemesi kararlaştırıldı. Her iki polimer yapısal olarak benzer

özellik göstermelerine karşılık, ikinci metotla elde edilen polimerin proses açısından kontrolünün kolay olması, bu metodu diğerine üstün kılmıştır.

2.3.2. Dope hazırlama ve filtrasyon

Elyaf hazırlamak için, belli viskozite değerlerine sahip polimer çözeltisinin (Dope) hazırlanması gerekir. Bu amaç için, %2 LiCl içeren DMAc kullanıldı. LiCl kararlaştırıcı (stabilizatör) olarak seçildi. Bu nedenle değişik konsantrasyonlarda dope çözeltileri hazırlandı.

Katı düzeyi %5- %10 aralığında dope çözeltileri hazırlandı. Viskozite değeri 1-2 MPa.S olana kadar çözelti buharlaştırıldı. Düşük konsantrasyonlardaki dope çözeltileri için LiCl ilavesinin gereksiz olduğu gözlemlendi.

%10 luk dope çözeltisi hazırlamak için PBI polimer (inherent viskozitesi 0.75 dl/g) DMAc çözeltisinde %2 lik LiCl ilavesiyle 200-220 °C de iki saat ısıtıldı. Dope, 100 °C 'ye kadar soğutulduktan sonra süzülerek granüle parçacıklar uzaklaştırıldı. İstenilen viskozite değerine ulaşana kadar buharlaştırılan dope, tekrar süzülerek jelimsi parçacıklar uzaklaştırıldı.

2.3.3. Elyaf (Fibrid) hazırlama

Elyaf, polimer çözeltisinin (Dope), hızla karıştırılan ve polimerin çökmesinde kullanılan çözgen sistemi içerisinde, enjekte edilmesiyle oluşturulmuştur. Elyafımsı veya fibridler (küçük boyutlu lifler), PBI polimerinin lineer ve yüksek molekül ağırlığına sahip

olduğu durumlar için, elde edilebilmiştir. Elyaf veya fibrid oluşturmak için gereken düzenek su parçalardan oluşmuştur. PBI polimer dope besleme ünitesi (Enjektör), çöktürücü çözgen ve karıştırıcı. PBI dope enjekte edilmeden önce daha önceden izah edildiği gibi süzölmüştür.

Fibridler elde edildikten sonra kaynar su ile tekrar tekrar yıkanarak dope çözgeni uzaklaştırılmıştır. Fibridler toluene ile suspense edilerek, su azeotropik olarak distillenerek uzaklaştırılmıştır. Laboratuvar koşullarında basit cam düzenekler kullanılmıştır. Örnek beher içerisinde kaynatıldıktan sonra vakumda süzölmüştür. Azeotropik distilleme ise, üç boyunlu balon kullanılarak yapılmıştır. Balona, azot inlet ve spiralli geri soğutucu takılmıştır. Toluen fazlası çeker ocakta uzaklaştırılmıştır. Santifürüjleme ile çözgen uzaklaştırılması teknik açıdan basitliği nedeniyle denenmiştir.

Fibrid oluşumu için gerekli PBI dope viskozitesi 1.2 MPa.S (20 °C da DMAc çözgeninde) olacak şekilde hazırlanmıştır.

2.3.4. Fibrid ikincil işleme

DMAc çözgeninin fibridlerden uzaklaştırmak için dört kez kaynar distile su ile yıkama yapılmıştır. Yıkama işlemleri mekaniksel olarak hızla karıştırılan sistemde tekrar denenmiştir. Kullanılan su miktarı 3 gram fibrid için 1 litre olarak seçilmiştir. Daha sonra fibridler santifürüjlenerek ayrılmıştır. Bu fibridlerin % 10 katı içeren fibridler azeotropik olarak distillenmiştir. Fibridlerdeki katı madde miktarı proses açısından önemli olduğu kadar kullanım açısından da önemli olduğundan özel amaçlı fibrid hazırlamada fibrid oluşturma koşullarının ayarlanması gerekir. Azeotropik olarak distilleme

fibriddeki toluenin tamamı uzaklaştırılana kadar sürmüştür.

PBI fibrid hazırlanırken en iyi fibridlerin 70/30 DMAC/Su çöktürücü sisteminde olduğu bulunmuştur. Saf suyun kullanıldığı durumlarda kati yüzdesinin fazlalastığı gözlenmiştir.

2.4. Monomerlerin Sentezi

2.4.1. Hekzametil-o-tereftalatin sentezi: "HMOT"

3 litrelik kuru bir balona, geri soğutucu, ve CaCl_2 kurutma tübü takıldıktan sonra, kuru metanol (1200 ml), taze kesilmiş sodyum (15 g, 0.65 mol) yerleştirilir. 5 °C da buz banyosuyla soğutulan karışıma HCPX (31.3 g, 0.10 mol) ilave edilir. Karışım 7 gün reaksiyona tabi tutulur. Reaksiyon sonunda süzülerek NaCl uzaklaştırılır. Çözgen rotary evaporatörde uzaklaştırılır. HMOT kloroform ile özütlenir. (5x50 ml) Toplanan özütler 100 ml NaHCO_3 ile yıkanarak K_2CO_3 üzerinde kurutulur. Çözgen uzaklaştırıldığında kalan verim 22.7 g ham HMOT metanolde kristallendirilir. e.n. 123-125 °C (lit.e.n. 125-126) toplam verim %54.

^1H n.m.r. (CDCl_3) δ 7.58 (4H, s), δ 2.96 (18H, s); i.r. (KBr), 1100

2.4.2. Hekzametil-o-izoftalatin sentezi: "HMOI"

Yukarıdaki metod HCPX yerine HCMX alınarak tekrarlanmıştır. Kristallanan örnekteki verim 16.5 g, e.n. 98-100 °C (lit.e.n. 95.4-96.6 °C)

i.r. (KBr), 1100 cm^{-1} (s); ^1H n.m.r. (CDCl_3) δ 7.2 (4H, s), 3.14 (18H, s).

2.4.3. Hekza-n-propil-o-tereftalatın sentezi: "HPOT"

Kuru bir litrelik balona, azot inletisi ve geri soğutucu takıldıktan sonra, 400 ml kuru benzen, 230 ml kuru n-propanol, 210 g su çekici moleküler sieves (3A*) ve 28.6 g HMOT ilave edildikten sonra, nitrojen atmosferinde birgün reaksiyona tabi tutulur. Karışım soğutulduktan sonra, süzülerek oluşan tuz uzaklaştırılır, çözgen rotary evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan viskoz sıvı fraksiyonelli distillenir. Verim 16 g (%52), k.n. 121-123 °C (lit. 124-126°C). ^1H n.m.r. (CDCl_3) δ 7.65 (4H, s), δ 3.23 (12H, m), δ 0.92 (18H, t). i.r.(KBr), 1050 cm^{-1} .

2.4.4. Hekza-n-propil-o-izoftalatın sentezi: "HPOI"

Yukarıdaki metod HMOI kullanılarak tekrarlanmıştır. Verim 10 g (%20), k.n. 119-121 °C (lit. 118-120 °C) ^1H n.m.r. δ 7.5 (4H, m), δ 3.30 (12H, t), δ 1.60 (12H, m), δ 1.0 (18H, t). i.r. (KBr), 1080 cm^{-1} .

2.4.5. 2-Nitro-5-kloroanilin sentezi: "CNA"

28.8 g 2,4-dikloronitrobenzen ve 300 ml amonyak reaktörde 16 saat 100 °C da karıştırılarak ısıtıldı. Soğutulan reaktörden, sarı kristaller metilen klorür ile toplandı. Diklorometan uzaklaştırıldıktan sonra, geriye kalan kristaller diklorometan da tekrar kristallendirildi. Verim %98, e.n. 125-126 °C (lit.127.5-126 °C) (17)

¹H n.m.r.(CDCl₃), δ 6.8 (3H, s), δ 7.2 (2H, m).

i.r.(KBr) 3300 cm⁻¹. M.S., m/e 172 M⁺.

2.4.6. 4,4-izopropilidendifenoksi-bis(3,4-diaminobenzen) sentezi

Reaksiyon ortamındaki nem, cam düzenegin etüvde ve alevle, düzenek kurulduktan sonra kurutulmasıyla önleildi. Düzenek en az 2 saat 100 °C da azot geçirilerek tekrar ısıtıldı.

178.8 mg CNA, 114.8 mg Bisfenol A (BPA), 140.2 mg K₂CO₃ üç boyunlu balona yerleştirildi. Karışım bir saat süreyle azot atmosferinde manyetik olarak karıştırıldıktan sonra, 5 ml kuru DMF ve 1 ml Toluen ilave edildi. Reaksiyon balonu termometre probu, azot inlet, ve geri soğutucu içermekteydi. Reaksiyona optimum koşulları sağlamak amacıyla 2 - 5 saat süreyle devam edildi. Bu reaksiyonun 3 saat ve 145 °C da en iyi verimi verdiği bulundu. Reaksiyon sonunda karışım soğütularak, süzöldü ve diklorometan içine aktarılarak özütlendi. Çözgen rotary evoparatörde uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan yağimsı katı %30 Etil Asetat %70 hekzan sisteminda kromatografik olarak saflastirildi. Bu çözgenlerin uzaklaştırılması ile ele geçen sarı çökelek metilen klorürde kristallendirildi. Verim %45, e.n. 160-161 °C.

i.r. (KBr), 3550, 3330, 2880, 1590, 1430 cm^{-1} . MS, m/e 562.

2.4.7. 4,4'-Izopropilidendifenoksi-bis(3,4-diaminobenzen) sentezi

250 ml lik üç boyunlu bir balona, gerisogutucu, termometre ve probe takıldıktan sonra azot atmosferinde kurutuldu. 2 g I, 50 ml derisik HCl, ve indirgen olarak 10 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edildikten sonra sıcaklık 60 °C da kalması için suyla düzenek soğutuldu. 4 saat kadar karıştırıldıktan sonra, çöken katı soğutularak suyla yıkandı. Süzüldükten sonra, derisik HCl ile çöktürülen ham ürün suda çözülerek % 40lık NaOH eklenerek son ürün elde edildi. Bu ürün metanolde kristallendirildikten sonra %40 EtAc %70 hekzan sisteminde saflaştırıldı. Verim %27 e.n. 174-175 °C.

i.r.(KBr), 1590 pikinin yokluğu, 3300 cm^{-1} . MS, m/e 500.

2.4.8. Tetrafeniltiyofen sentezi: "TPT"

63.3 g (0.5 mol) benzil klorür ve 9.0 g (0.3 mol) toz kükürt bir balonda 240 °C da 3 saat reflux edildikten sonra, karışım 60 °C ye soğutulurak 50 ml etanol ilave edilir. Çökelti süzülerek alınır, metanolde yıkandıktan sonra, metanol-diklorometan sisteminde kristallendirilir. Beyaz iğnemsî kristallerin e.n. 185-186 °C (lit, 184-185 °C) Verim 19.8 g (%51). i.r. (KBr), 3060, 1595, 1435 cm^{-1} .

2.4.9. 2,5-bis(4-Nitrofenil)-3,4-difeniltiyofen Sentezi: "TPTN"

25.8 mmol 10.0g TPT, 200 ml buzlu asetik asit içerisinde 100 °C da karıştırılırken 20.0 ml derişik HNO₃ (d = 1.38 g/ml) ve 20 ml buzlu asetik asit azar azar ilave edilir. Bu sıcaklıkta 30 dakika karıştırılan karışım, kendi halinde soğumaya bırakılır. Oluşan sarı kristaller süzülerek alınır. Ham ürün buzlu asetik asitte kristallendirilir. Verim 6.1 g (%50), e.n. 216-217 °C. (lit. 217-218) i.r. (KBr), 1510, 1340 cm⁻¹.

2.4.10. 2,5-Bis(4-Aminofenil)-3,4-Difeniltiyofen) Sentezi: "TPTDA"

2.51 g TPTN (5.25 mmol) ve 25 ml buzlu asetik asit, 12.5 g (55.4 mmol) SnCl₂.2H₂O hidroklorik asit çözeltisi içinde karışıma ilave edilir. 100 °C da 4 saat reflux edilen karışıma 67.5 ml %40 lik NaOH çözeltisi ilave edilir. Bir süre karıştırıldıktan sonra buzlu suya dökülerek kristaller toplanır. Ham ürün toluende kristallendirilir. e.n. 276-277 °C. (lit. 273 °C). i.r. (KBr), 3420, 3340 cm⁻¹.

C₂₈H₂₂N₂S: Hesaplanan: C, %80.38; H,%5.26; N, %6.69; S, %7.65; Bulunan: C, %80.35; H, %5.31; N, %6.32; S, %7.46

2.4.11. 2,5-Bis(3-Nitro-4-Asetil)-3,4-Difeniltiyofen sentezi:

2.4.13 deki metot TPDA için tekrarlanır.

2.4.12. 2,5-Bis(3,4-Diamino)-3,4-Difeniltiyofen sentezi:

1.10 daki metot tekrarlanır. Verim %27, e.n. 276-278 °C. i.r.

(KBr), 3450, 3325, 1510, 1340 cm^{-1} .

2.4.13. Benzidin sentezi:

Benzidin hidrazobenzenden literatürde verilen yöntemle göre %95 verimle sentezlenerek vakumda kurutulmuştur.

2.4.14. Diasetilbenzidin sentezi:

Mekanik karıştırıcı ve geri soğutucu ile donatılmış, üç boyunlu balona, 0.09 mol benzidin, 500 ml buzlu asetik asit konularak karıştırılmıştır. Isıtmaya katının tamamı çözülene kadar devam edilmiş ve sonra 200 ml asetik anhidrit ilave edilmiştir. Hemen oluşan beyaz çökelti 4 saat reflux sıcaklığında tutulur. Karışım soğutulduktan sonra vakumda süzülür, etanolle yıkanır ve vakumda 1 gece kurutulur. Verim 25 g (%90), e.n. 338-340 °C. (Dec.)

2.4.15. 3,3'-Dinitrobenzidin sentezi:

Mekanik karıştırıcı, termometre ve geri soğutucu ile donatılmış üç boyunlu balona, 150 ml HNO_3 ilav edilir ve sistem buz-tuz banyosuyla 0°C da tutulurken, karıştırılarak 0.09 mol diasetilbenzidin 10 dakikada ilave edilir. Kırmızı çözelti 1 saat karıştırılır. Karışım buz üzerine dökülerek kristaller süzülerek toplanır. Su ile yıkamaya atik su nötral olana kadar devam edilir. Ham ürün vakumda 1 gece kurutulur.

2.4.16. 3,3'-Diaminobenzidin sentezi: "TAB"

1.10 daki metot 3,3-diaminobenzidin için kullanılır.

Verim %35 , e.n. 178 °C. Ham ürün soğuk metanolde kristallendirilir.

2.5. Polimerizasyon Reaksiyonları

2.5.1. Diesterlerin erime polikondenzasyonu

Kristalizasyon ile saflaştırılan monomerler CaH_2 üzerinde vakumda kurutulduktan sonra polimerizasyon için kullanılmışlardır.

GENEL METOT:

Esit miktarlardaki monomer bileşenleri yuvarlak dipli bir balona konulur. Azot ve vakum uygulamak için sistem üçlü tübe bağlanır. Düzenek doldur-boşalt ilkesiyle azot ve vakum uygulanır. Kum banyosuna yerleştirilen düzenek 280 °C kadar ısıtılır. Köpük oluşmasıyla bu kademe tamamlanır. İlk basamakta fenol ve su eliminasyonun gözlenmesiyle reaksiyonun birinci basamağı tamamlanır. Yüksek vakum uygulayarak su ve fenol uzaklaştırıldıktan sonra, bu karışım balondan alınarak mortarda döğülür. Ve tekrar balona alınarak doldur-boşalt uygulanır. Sistem kum banyosunda yüksek vakum uygulanarak 400 °C kadar

ısıtılır. Sıcaklık 400 °C a kadar kademeli yükseltilir.

Poli-2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol:

4.28 g (0.02 mol) TAB ve 0.02 mol DPIP (47) 220 °C da eritilir. Isıtmaya yarım saat daha devam edilir. Vakum uygulanarak fenol ve suyun uzaklaştırılmasından sonra, karışım mortarda toz haline getirilerek balona konur. Daha sonra sıcaklık kademeli olarak 400 °C a çıkarılır.

Genel metot, diğer monomerler, TABO, TABS, DPTP monomerleri içinde kullanılmıştır.

2.5.2. İki kademeli düşük sıcaklık çözelti polikondenzasyonu

GENEL POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI:

Birinci Basamak:

Ekleme hunisi, geri soğutucu, ve azot inletiliyle donatılmış kuru üç boyunlu balon, 1 saat süreyle azot gazıyla doldurulduktan sonra, 5 ml DMAc veya diğer aprotik çözümleri (DMSO, DMF, NMP) içindeki 2.5 mmol Tetramin balona konur. Manyetik olarak karıştırılan bu çözeltiye

6 saatlik bir periyotta 25 ml aprotik çözücüde ki 2.5 mmol dialdehid azotla doyurulduktan sonra ilave edilir. Ekleme esnasında sıcaklık -15, 20 °C aralığında sabit tutulur. Azot atmosferindeki reaksiyona, reaksiyon süresi ekleme bittikten sonra oda sıcaklığında 6 saat olacak şekilde devam edilir. Reaksiyon sonunda karışım 50 ml metanolde çöktürülür, vakumda süzülür, metanolla yıkanır ve etüvde -100 °C da 5 saat kurutulur.

Aynı metot diğer dialdehidler içinde tekrarlanabilir. Ekleme süresine bağlı olarak, değişik viskozite değerleri elde edilebilir.

İkinci basamak:

Uç boyunlu bir balona azot inlet, balonun dibine ulaşacak şekilde yerleştirildikten sonra, yaklaşık 1.5 mmol poliazometin 10 ml kuru aprotik çözücü içinde balona enjekte edilir. 10 ml kuru aprotik çözücüdeki Demir(III)-klorür (0.015 mmol) karışıma ilave edilir. Karışımdan çözeltinin rengi değişene kadar 8 ile 88 saat arasında kuru hava geçirilir. (10 Litre/Saat)

Reaksiyon sıcaklığı bu sürede 60 °C da sabit tutulur. Karışım su içine karıştırılarak dökülür, Çöken polibenzimidazol süzülerek alınır metanol:su (50:50) yıkanır. Vakumda 180 °C da kurutulur.

Modife Edilmiş İki kademeli Polimerizasyon:

Yukarıda izah edilen polimerizasyonun, ikinci basamağında ki uzun süreler ve sonunda elde edilen çözülmez polimerler, bu metodun modife edilmesini gerektirmiştir.

Modife edilmiş ve orijinal olan bu metotta, birinci basamak aynen kullanılırken ikinci basamakta değişiklik yapılmıştır.

Birinci basamakta polimerin çöktürülmesi ve kurutulması proses açısından istenmeyen olay olduğundan, ana çözeltiye, Demir(III)-klorür

(0.015 mmol) 20 ml aprotik çözügen içinde ilk basamakta aldehit eklenmesi bittikten sonra ilave edilmiş ve 5 saat süreyle 60 °C da kuru hava sistemden geçirilerek, reaksiyon tamamlanmıştır.

2.5.3. Bisortoesterlerle polimer sentezi

HMOT, HMOI, HPOI, HPOT : Daha önce izah edildiği gibi kristallendirilmiştir.

DMSO (Dimetilsülfoksit) : Fraksiyonel olarak CaH_2 üzerinden distillenerek kullanılmıştır.

DMF (N,N-Dimetilformamid): $MgSO_4$ üzerinde kurutulduktan sonra distillenerek kullanılmıştır.

PIRIDIN : BaO üzerinden kullanılmıştır.

TAB, TABO, TABS : Kristallendirilerek kullanılmıştır.

ÖZEL NEM GİDERME METODU:

Ortoesterlerin kolaylıkla hidroliz olarak normal esterlere dönüşmesi kolay olduğundan, özel kurulama tedbirlerinin alınması gerekir. Bu amaç doğrultusunda, azot atmosferinde kurutma, alevle kurutma gibi teknikler kullanılabilir. Düzenegin sıcak kurularak kuru azot gazı geçirerek kurutulması gerekir. 150 °C da kurutulmuş düzenek daha sonra azot atmosferinde soğutulur. Deney esnasında kullanılacak çözügenler, şişelerinden enjektörle azot gazı kullanılarak alınmalıdır.

1.YÖNTEM:

Üç boyunlu kuru bir balona, 0.67 g HMOT (2.37 mmol), 0.5 g TAB (2.26 mmol), 30 ml kuru DMSO, ve 3 ml kuru piridin ilave edilir. Geri soğutucu ve azot inleti takılan sistem 15 dakika azot atmosferinde karıştırılır. Sıcaklık 100 °C olunca reaksiyona 12 saat devam edilir. Reaksiyon sonunda karışım asetona dökülerek polimer çöktürülür. 12 saat süreyle asetonla Soxhlet'le özütlenen katı etüvde 100 °C da kurutulur.

2.YÖNTEM:

0.06 g (0.28 mmol) TAB, 0.28 mmol HPOT ve 3.5 ml kuru DMSO , kuru 25 ml lik test tübüne konarak teflonla sarılır. 100 °C daki yağ banyosuna atılarak karışımın tümü katılaşıncaya kadar beklenir. Tüp soğutulur ve katı süzülerek alınır, asetonla yıkanır. Soxhletle 3 saat süreyle özütlenir.

Aynı metotlar diğer monomerler, TABO, TABS, HMOI, HPOT ve HPOI için tekrarlanır. Kullanılan miktarlara ve monomerlere bağlı olarak viskozite değerleri değişir.

2.5.4. Tek kademeli çözelti polikondenzasyonu

1. Yüksek Sıcaklık

Geri soğutucu, ekleme hunisi ve termometre takılmış üç boyunlu balona 9.875 mmol TAB ve 50 ml DMAc ilave edilir. Karışım 105-110 °C a kadar monomer türüne bağlı kalarak ısıtılır. 10 ml DMAc içinde çözülen 9.875 mmol dialdehid sistemden hava geçirilerek belirli periyotlarla karışıma ilave edilir. Ekleme süresi 2 ile 4 saat olarak

monomer türüne bağlı kalarak seçilir. Aldehit ilavesi bittikten sonra karışım aynı sıcaklıkta 2 ile 4 saat süreyle reaksiyona sokulur. Çözeltinin rengi sarımsı olunca reaksiyona son verilir. Karışım soğutulduktan sonra, etanolde çöktürülerek polibenzimidazol süzülerek ayrılır, etanolde yıkanır, vakumda 100 °C da kurutulur.

2. Düşük sıcaklık

Ekleme hunisi, geri soğutucu, hava inlet ve termometre ile donatılmış üç boyunlu reaksiyon balonuna, 11 ml DMAc içinde 4.991 mmol TAB konur. Amine çözeltisi 50 °C a kadar ısıtıldıktan sonra hava eşliğinde 7 ml DMAc içinde çözülmüş dialdehid belirli periyotlarla ilave edilir. (2-4 saat) Reaksiyon ilerledikçe başlangıçta koyu kahverenk olan karışımın rengi sarıya dönüşür. 5 saat süreyle reaksiyona devam edilir. Reaksiyon ilerledikçe çözeltinin viskozluğu artar. Kırmızı renk, halka kapanmasının az olduğunu gösterir. Bu nedenle karışımın rengi sarı olana kadar reaksiyona devam edilir. Reaksiyon sonunda polimer etanolde çöktürülerek süzülür, etanolle yıkanır ve vakumda 100 °C da kurutulur.

3. Benzaldehit ile telomerizasyon:

Ekleme hunisi ve hava inlet ile donatılmış reaksiyon balonuna 4.170 mmol TAB 9 ml DMAc içinde konur. 50 °C a ısıtılan karışıma 7 ml DMAc içinde çözülmüş 3.962 mmol dialdehid ve 0.42 mmol benzaldehit belirli periyotlarla ilave edilir. (2-4 saat) % saat süreyle bu sıcaklıkta reaksiyona devam edilir. Polimer etanolde çöktürülerek 100 °C da etüvde kurutulur.

3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

3.1. Fibrid Oluşumundaki Sonuç ve Tartışmalar

Fibridler, PBI polimerinin çözülmediği bir çözügen ortamında, PBI dope çözeltisinin hızla karıştırılan bir ortamda hipodermik enjektör ile çöktürülmesi ile hazırlanmıştır.

PBI polimer dope çözeltisi, az miktarlarda sentezlenen PBI polimerinin DMAc ve %2 LiCl içinde PBI polimerinin tamamına yakın miktarı çözülene kadar reflux etmek suretiyle hazırlanmıştır. Bu dope çözeltisi süzöldükten sonra dope viskozitesi 1.2 MPa.S olana kadar buharlaştırma yapılmıştır. Bu viskozite değerinde katı madde miktarının % 10 olduğu bulunmuştur.

Yüksek viskozite değerine sahip diğer polimerlerin enjekte edilmesi laboratuvar koşullarında güç olduğundan bu viskozite değerinin fibrid oluşumu için gerekli olduğu kabul edilmiştir.

PBI dope çözeltisine LiCl ün stabilizatör olarak ilavesinin nedeni polimerin yarı katı konumunda çökmesini önlemektir. Düşük konsantrasyonlardaki dope çözeltileri için çökme olayı meydana gelmediğinden stabilizatör kullanılmamıştır.

Fibrid oluşumu için dope çözeltisi hipodermik enjektöre alınarak DMAc/Su içeren ve hızla karıştırılan sisteme enjekte edilmiştir. Enjeksiyon süresi fibrid oluşumu için çok önemlidir. Tamamı çöken fibridler ani enjeksiyonla oluştuğu gibi yapışkan ve birbirinden ayrılamayan fibridlerde oluşabilir. Bu nedenle enjeksiyon süresi 7.000ml/dk olarak seçilmiştir.

Çöktürücü sistem için çok değişik sistemler denenmiştir. Tablo

3.1. de denenen çözenler ve bulgular verilmektedir.

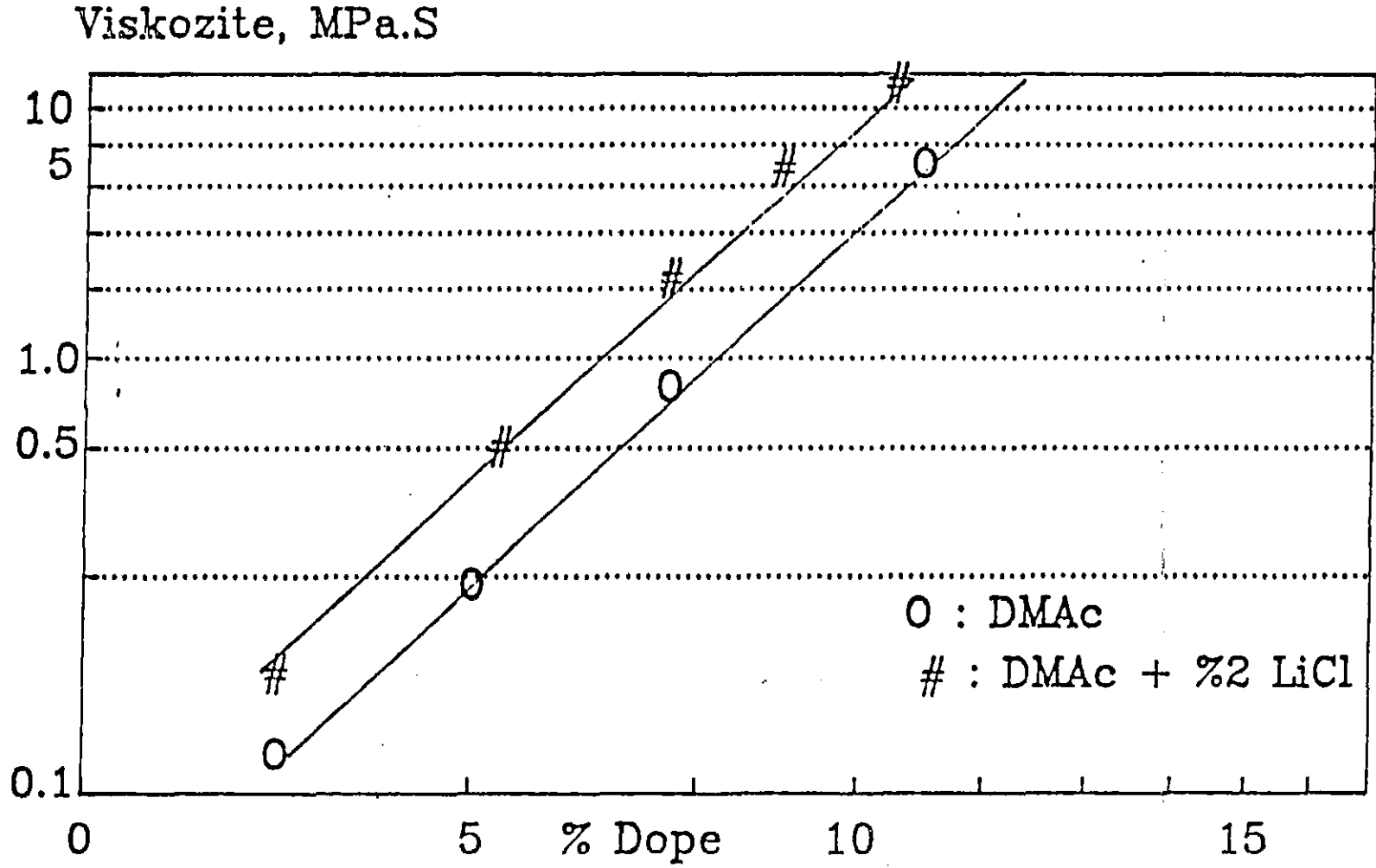
Değişen miktarlarda DMAc ve LiCl miktarları ve vizkozite değerleri incelenmiştir. Bu amaç için, değişik konsantrasyonlarda PBI dope çözeltisi DMAc ve DMAc-LiCl içinde hazırlanmıştır. LiCl ilavesinin dope konsantrasyonunu artırdığı bulunmuştur. LiCl ilavesinin viskoziteye etkisi Şekil 3.1 de verilmektedir. LiCl ilavesinin viskozite değerini artırması, Fibrid oluşumu için LiCl ilavesinin gerekliliğini göstermektedir.

DeneySEL çalışmalarda %5, %8, %10 katı miktarı içeren dope çözeltileri DMAc/Su karışımı (50/50, 60/40, 70/30, 0/100, 40/60, 30/70) içeren sistemlerde test edilmiştir. Bulunan sonuçlara göre 70/30 karışımının fibrid oluşumu için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Katı miktarı %5 olan dope çözeltilerinde uygun fibrid yerine istenmeyen çökelekler oluşmuştur.

3.1.1. PBI fibridlerinin karakterizasyonu

Tablo 3.2 de değişik çöktürücü sistemleri denenerek oluşturulan fibridlerin yıkandıktan ve distillendikten sonraki DMAc ve su miktarları verilmektedir.

Tablo 3.2. den anlaşılacağı üzere %70/30 DMAc/Su sistemi içerisinde hazırlanan fibridler, yıkama, süzme, santifürüjleme, azeotropik distilleme ve vakumda kurutulma işlemlerinden sonra ortamda, DMAc miktarı ölçülebilecek düzeyde dahi kalmıyor.



Şekil 3.1. PBI Polimerinin Dope Viskoziteleri

rağmen fibrinin alkali dayanıklılığını artırır. Bu nedenle hazırlanan fibrinlerin %45 lik KOH çözeltisinde 123-125 °C da ağırlık kaybı incelenerek, hazırlanan PBI fibrinlerin sıcak alkalilere dayanıklılığı incelenmiştir.

TABLO 3.2. Fibrinlerin DMAc ve Su İçerikleri

FIBRID	DENEYSEL MUAMELE	%DMAc	% SU
I ^a	Distilasyon	2.5	1.2
II ^b	Distilasyon ve yıkama	3.7	-
III ^c	Yıkama, distilasyon santifürüj ve vakumda kurutma	-	-
III ^c	Distilasyon	2.4	1.5
III ^c	Distilasyon ve Vakumda kurutma	0.8	-
III ^c	Vakumda kurutma	1.7	-

a: Metanolde , b: Metilen klorürde, c: DMAc/Su da hazırlanan fibrin

Az miktarlarda alınan fibrin örneklerine (0.25g), kapalı bir sistemde (Teflon ile kapatılmış deney tübünde) %45 lik KOH çözeltisi ile muamele edilmiş. Ve 123-125 °C daki yağ banyosuna yerleştirilmiştir. Belirli bir süre sonra açılan deney tüplerindeki örnekler sıcak nötral su ile yıkanmış ve vakum etüvünde 130 °C da bir gece kurutulmuştur. Saf fibrin ile karşılaştırma yapılmış ve kütle

kaybı hesap edilmiştir. Örnekler daha sonra %45 lik KOH ile tekrar aynı tübe alınarak işlem tekrar edilmiştir. Analitik bulgular Tablo 3.3. de verilmektedir.

TABLO 3.3. PBI Fibridlerinin Alkali Ortamda Dayanıklılığı

ZAMAN (saat)	55°C da Sudaki Kütle Kazancı	125°C da %45 lik KOH daki Kütle Kaybı
71	+ % 2.7	%6.6
94	+ % 2.7	%7.5
160	+ % 2.7	%8.0

TABLO 3.4. Fibridlerin Sıcaklıkla Etkileşimleri

Özellik	1 saat 350 °C	1 saat 460 °C	1 saat 600 °C
Renk:	Kahve	Koyu kahve	Siyah
Kütle Kaybı:	%12	%20	%100

Elyafaların nem tutma özelliklerinin incelenmesi için örnek vakum fırınında 120 °C da 6 saat kurutulduktan sonra, üzerinden 1 saat süreyle inert ortamda su buharı geçirilmiş ve kütle değişimi

ölçülmüştür. (Tablo 3.5)

TABLO 3.5. PBI Elyafının Nem Tutma Özelliği

Elyaf Tipi	% Kütle Kazancı
Merserize Pamuk	12
Ipek	13
Yün (Koyun)	21
PBI Elyaf	19

Nem tutma özelliği açısından PBI, tekstil fiberi olarak giyim eşyası yapımında kullanılabilirdiği gibi nem tutma özelliği yanmazlığı geciktirici bir özellik olarak, PBI polimerinin alev direncini yükseltmektedir.

PBI dope çözeltisi, PBI polimerinin N,N-Dimetilasetamid ve LiCl içeren çözelti ile hazırlandı. Bu polimerin kimyasal ismi Poli-2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol (PBI); Kimyasal formülü $C_{20}H_{12}N_4$ dür.

Zararlı içerikler:

- DMAc (10 ppm izin verilen doz)
- LiCl (Zararsız)

Fizikokimyasal Veriler:

- Görünüş ve Koku : Viskoz, koyu kahve çözelti, amonyak kokulu.

- Yoğunluk : Sudan hafif
- Çözünürlük : DMAC ve LiCl suda %100 çözülür polimer ise çöker.
- Uçucu yüzdesi : %70 hacimsel
- Kararlılık : Kimyasal kararlı
- Kaynama noktası : 165 °C
- Buhar yoğunluğu : Havadan ağır

PBI dope çözeltisi ve halojenli bileşikler, karbon tetraklorür, vb. arasında demirli ortamda ekzotermik reaksiyon oluşur.

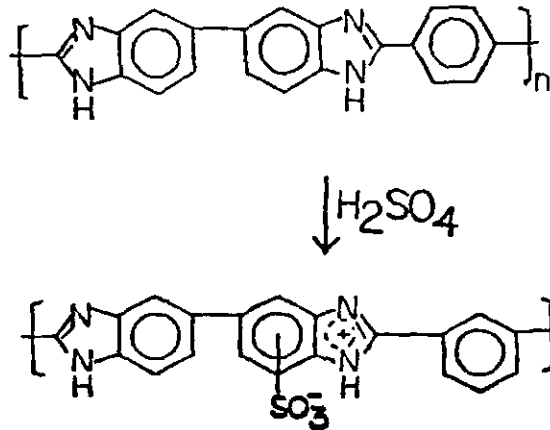
PBI dope çözeltisi DMAC içerdiğinden, PBI dope yanıcı olup kıvılcım ile yanabilir.

3.1.2. Fibrinlerin modifikasyonu

1. Fibrinlerin Sülfatlanması

PBI fibrinleri sülfatlanarak daha kararlı hale getirilebilirler.

Şekil 3.2. de polimerik tuz oluşumu verilmektedir.



Şekil 3.2. Polibenzimidazollerin Sülfatlanarak Modifikasyonu

Sülfonlanmış PBI fibridlerin SEM fotoğrafları ve termal analizleri aşağıda verilmektedir. PBI fibridinin termal kararlılığının sülfonlama ile çok az değiştiği gözlenmektedir. Sülfonlanmış PBI fibridleri, iplik eldesindeki yüksek sıcaklıklarda çapraz bağ dezavantajını ortadan kaldırmaktadır. Sülfonlanmış PBI ların denenen tüm çözümlerde çözülmediği bulunmuştur.

Polimerlerin sülfonlanmasında, bir seri anorganik ve organik asitler denemiştir. Asitler seçilirken uçucu olmamasına, ve fibridin modifikasyon sıcaklığında bozunmamasına dikkat edilmiştir.

Asit çözeltisi 50-100°C aralığında PBI fibrid materyali ile reaksiyona sokuldu. Bu denemede fibrid, asit çözeltisi içine daldırılarak bir süre beklendi. Tam karışma olması için mekanik karıştırma yapıldı. 30-40 dk sonra fibrid numunesi alınarak su ile defalarca özütlendi. Vakum fırınında kurutulduktan sonra suyun fazlası azeotropik olarak distillendi.

TABLO 3.6. Modife Edilmiş PBI Fibridlerinin Yoğunlukları

KULLANILAN ASIT	YOĞUNLUK (g/ml)
Standart	1.27
Sülfürik asit	1.39
Fosforik asit	1.40
Hidroklorik asit	1.31
Asetik asit	1.29
Okzalik asit	1.28
Kloro sülfonik asit	1.45

Sülfonlanmış PBI fibrininin termal kararlılığının yanısıra kimyasal kararlılığı, bu tür fibrinlerin iplik yapımından önce modife edilmesi gerektiğini kanıtladı.

Sülfonlanmış PBI fibrini, normal PBI fibrininden tamamen farklı özelliklere sahiptir.

Denenen diğere asitler yapıda istenilen değışime neden olmamıştır. Sülfonlama aracı olarak klorosülfonik asit kullanılmıştır.

3.1.3. Fibrinlerin çözünürlüğünün incelenmesi

PBI fibrininin asidik ve alkali ortamdaki çözünürlüğü aşağıdaki tablolarda verilmektedir (Tablo 3.7 ve 3.8).

PBI fibrinlerinin alkali ve asidik ortamda kararlı olduğu, kısmen alkali ortamda KOH içinde etkilendiğı yapılan deneylerle kanıtlanmıştır.

Fibrinler modife edildikten sonra çözünürlükleri önemli oranda azalmaktadır, ancak termal ve kimyasal kararlılıkları artmaktadır.

Kloro sülfonik asit ile modife edilen fibrinlerde gözlenen en önemli özellik yüksek termal kararlılık ve yüksek kimyasal kararlılıktır. Bu nedenle, sentezlenen bu fibrinler teknolojik açıdan yüksek sıcaklık materyali olarak kullanılabilirler gibi, diğere fiziksel özelliklerinden dolayı güncel hayattada kullanılabilir.

Fosforik asit kullanılarak denenen modifikasyon işleminde benzer özellikler bulunmasına rağmen, sülfonlama ile modifikasyonda elde edilen fibrinlerin fiziksel görünüşleri daha güzel olduğundan sülfonlama ile modifikasyon tercih edilmiştir.

Tablo 3.7. PBI Fibrininin İnorganik Ortamda çözünürlüğü

ASIT VEYA BAZ	DERİŞİM (%)	SICAKLIK (°C)	ZAMAN (h)	SONUÇ
Sülfürik Asit	50	30	144	-
Sülfürik Asit	50	70	24	-
Hidroklorik Asit	35	30	144	-
Hidroklorik Asit	10	70	24	-
Nitrik Asit	70	30	144	-
Nitrik Asit	10	70	48	-
Sodyum Hidroksit	10	30	144	-
Sodyum Hidroksit	10	90	2	+-
Potasyum Hidroksit	10	25	24	+-

a. -: Çözülüyor

b. + -: Kismen değişime uğruyor.

Tablo.3.8. PBI Fibrininin Organik Ortamda Çözünürlüğü

ÇÖZGEN	ÇÖZÜNÜRLÜK
Asetik Asit	Çözülmez
Metanol	"
Dimetilasetamit	"
Dimetilsülfoksit	"
Dimetilformamit	"

a. Tüm denemeler 144 saat 75 °C da yapılmıştır.

3.1.4. Termal analiz

Aşağıdaki şekillerde fibrid örneklerinin termal analizleri verilmektedir. DTA, TGA, DTG analizleri kullanılarak değişen örnek miktarları için sıcaklık $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ olacak şekilde seçilmiştir.

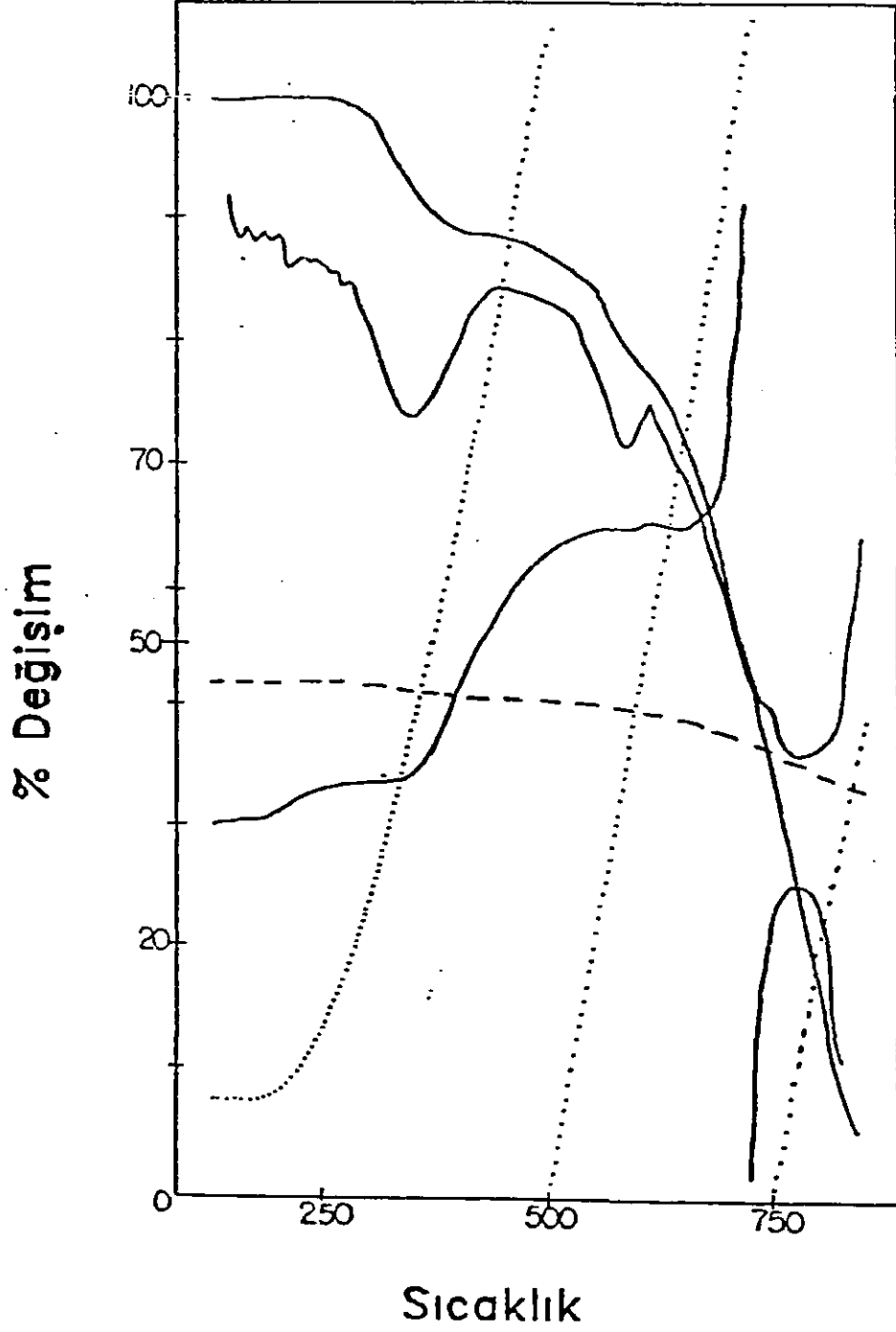
(DTA, DTG G.i mv).

DTA eğrileri genelde rektilineer olmasına rağmen, fiziksel ve kimyasal değişimin başladığı anda eğride değişimler olur. Termal analiz sonuçlarında gözlenen 250°C endotermi, DMAc den kaynaklanmaktadır. Bu noktada herhangi bir geçiş söz konusu değildir. Daha sonra gözlenen endoterm ısının absorbe edilmesiyle mümkündür. Bu noktada fazların molar ve spesifik termodinamik potansiyelleri eşittir. Bu nedenle termodinamik potansiyel bu noktada sürekli olarak değişir.

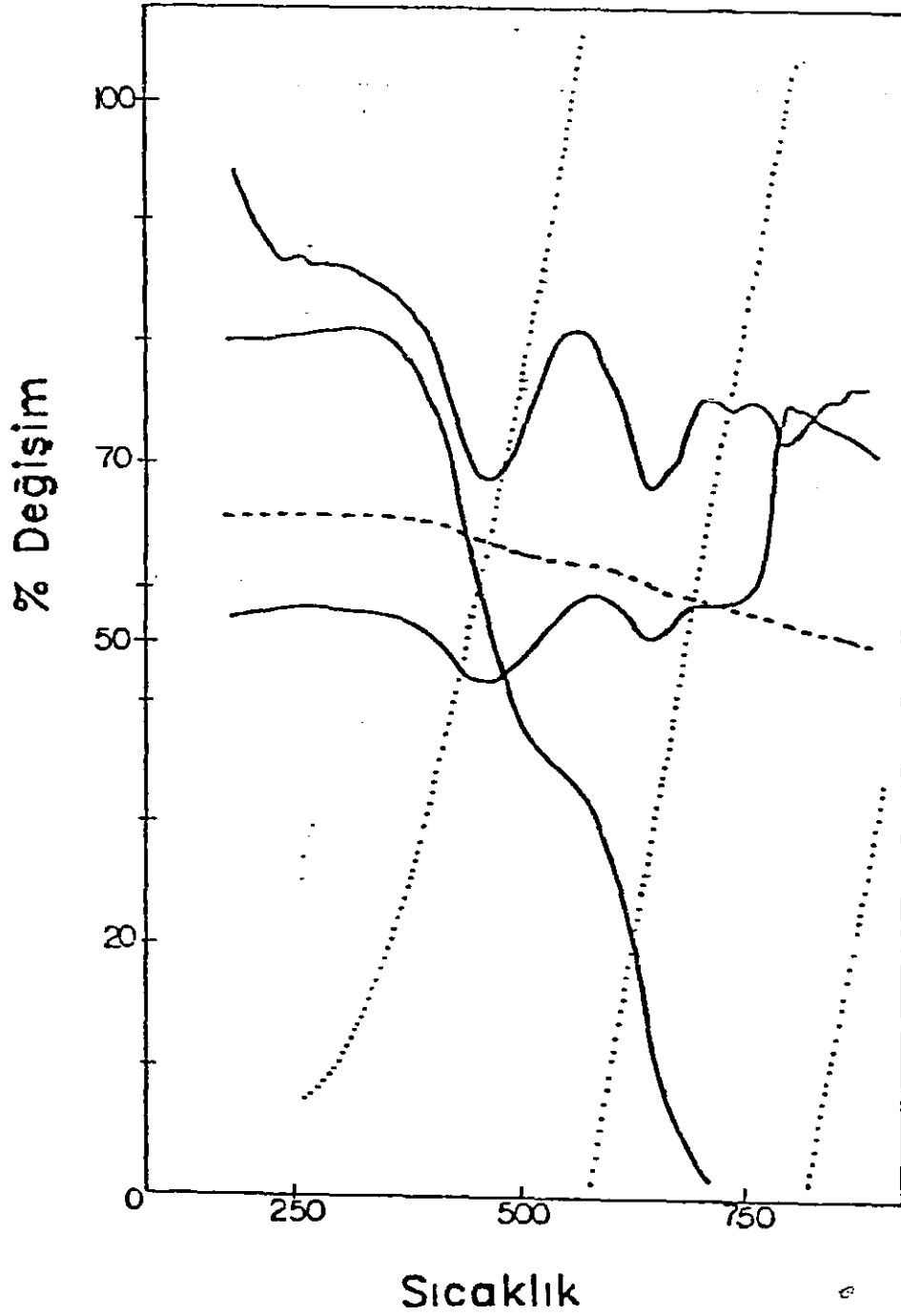
$300-400^{\circ}\text{C}$ dolayında ki kütle kaybının DMAc den kaynaklandığı sanılmaktadır. 250°C daki kayıp suya bağlanmış PBI dan dolayıdır. Ancak literatür taramalarından elde edilen bulgular DMAc 'in bu sıcaklıkta ayrışmadığını göstermektedir. Polimer ise daha yüksek sıcaklıklarda karbonlaşarak kaybolur. PBI fibridlerinin termal özelliklerinden , hazırlanan fibridlerin yüksek sıcaklıkta kullanılabilir olduğu açıkça anlaşılmaktadır

500°C dolaylarında gözlenen ikinci endoterm faz değişiminden dolayıdır (T_m). Bu noktadan itibaren sürekli olarak termodinamik potansiyel değişerek örneğin bozunmasına neden olur. TGA ve DTG sonuçlarından bu bozunma 750°C dolayındadır.

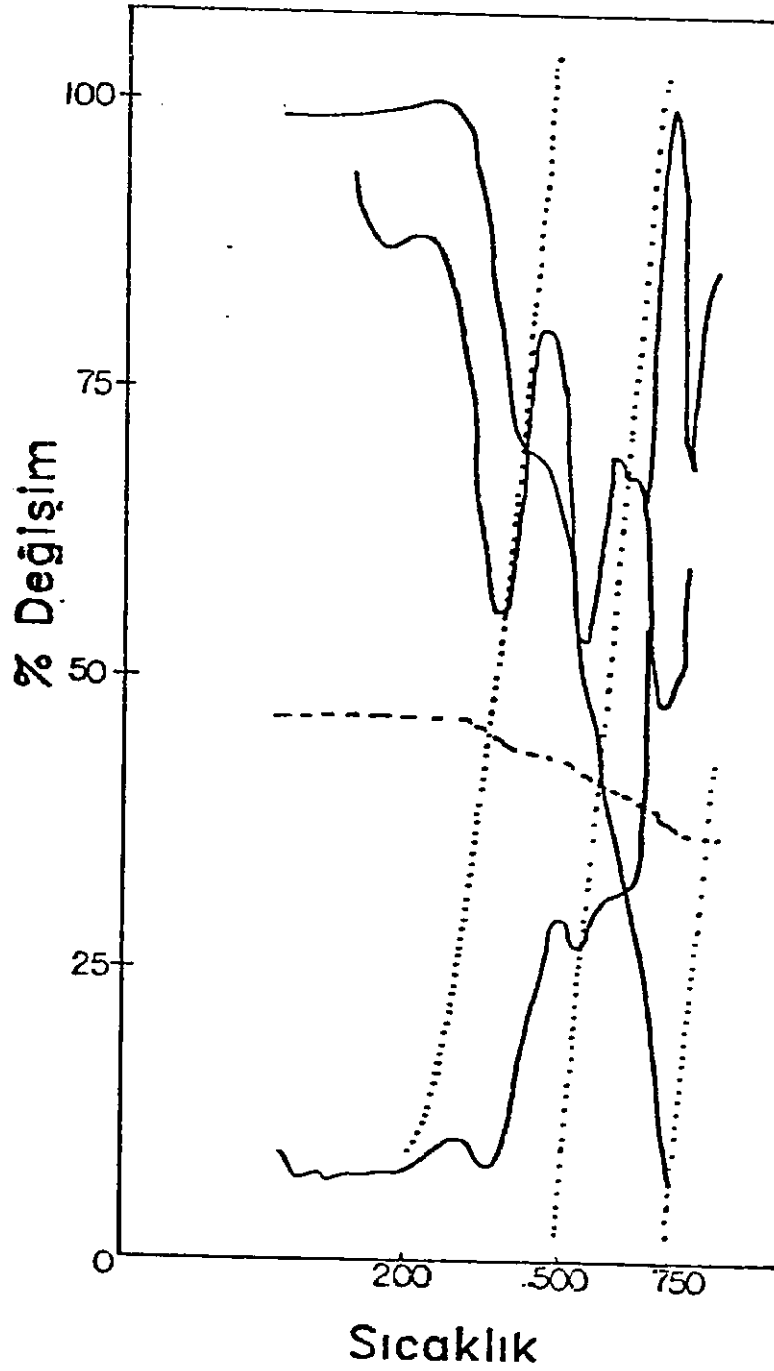
17 gün süreyle SUN-TEST yani UV radyasyonuna tabi tutulan PBI elyafının termal analizleri şekil 3.4 de verilmektedir. Yapıda herhangi bir değişimin olmadığı analiz sonucundan anlaşılmaktadır. UV testine maruz bırakılmış PBI lif örneklerinin çözünürlük parametrelerinde de herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Modife edilmiş fibridlerde termal kararlılığın yanısıra , kimyasal kararlılıkta artmıştır.



Şekil 3.3. PBI Fibridinin Termal Analizi (Oksijen atm., 22.7 mg örnek
10 °C/dk)



Şekil 3.4. Sun-Test Uv testine Maruz Bırakılmış Fibrinin Termal Analizi (Oksijen atm. 24.3 mg örnek, 10°C/dk)

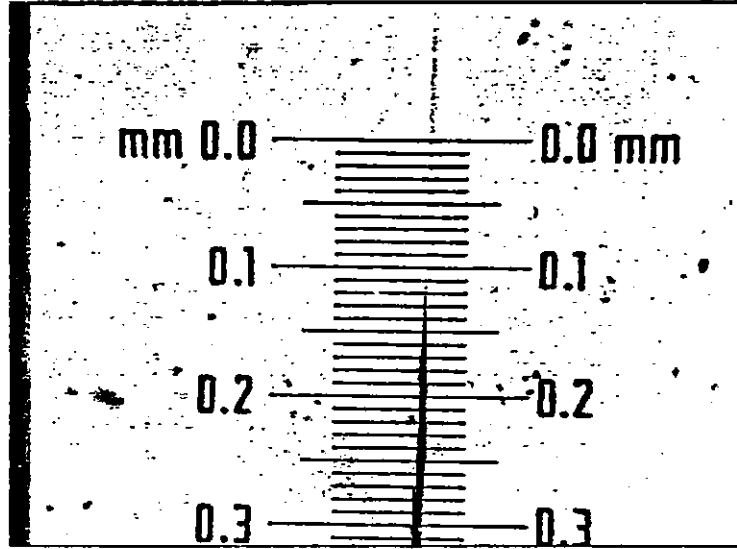


Şekil 3.5. Sülfonik Asitle Modife Edilen Fibridin Termal Analizi
(22.6 mg, 10°C/dk, oksijen atm.)

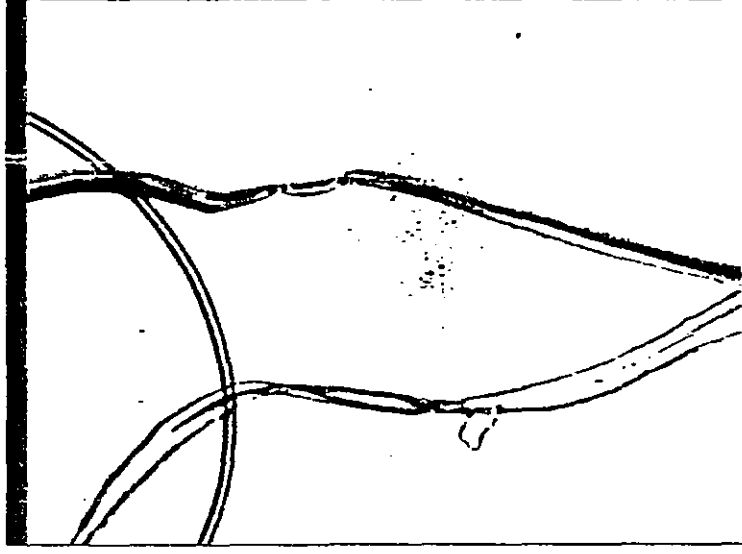
3.1.5. Fibridlerin SEM Fotoğrafları

Fibrid teşhisinde, en sağlıklı teşhis mikroskop ile yapılan incelemelerdir. Mikroskop aynı zamanda fibridin yapısı hakkında fikir verir. Aşağıdaki şekillerde hazırlanan fibridlerin SEM fotoğrafları verilmektedir.

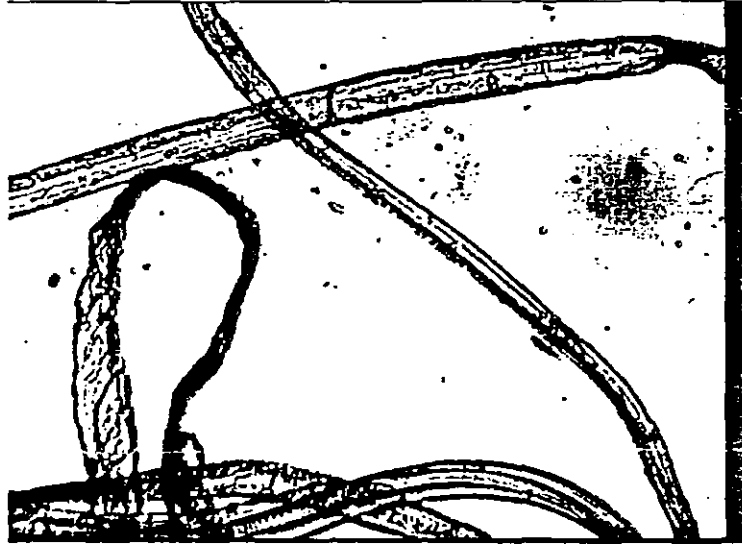
PBI SEM fotoğraflarından elyaf özelliğinin UV testiyle veya modifikasyon ile değişmediği gözlenmiştir.



Şekil 3.6. Scanning Electron Microscope Birim Sistemi



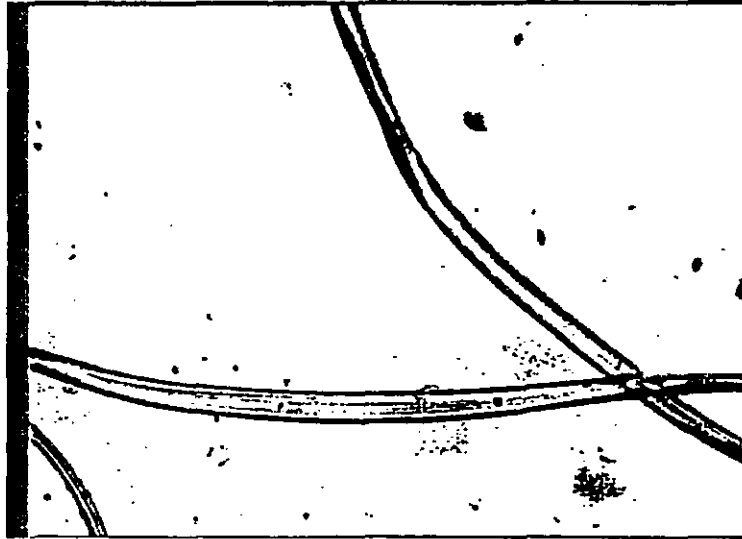
Şekil 3.7. Fibridin SEM Fotoğrafl



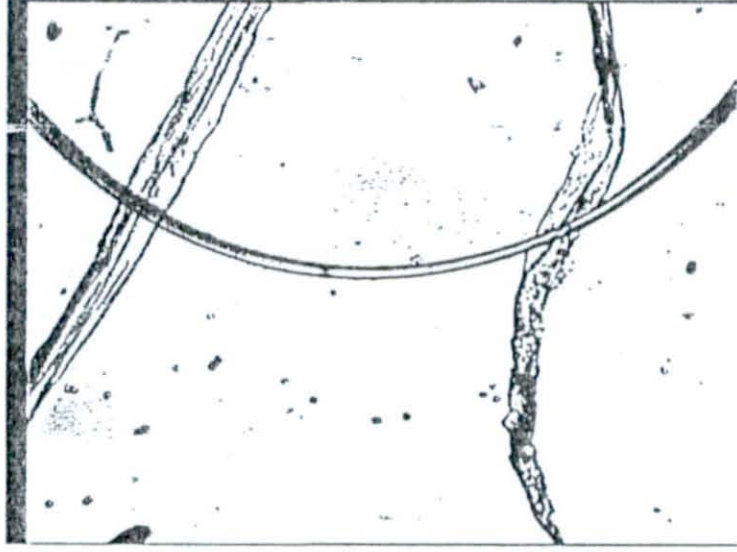
Şekil 3.8. Fibridin SEM Fotoğrafl



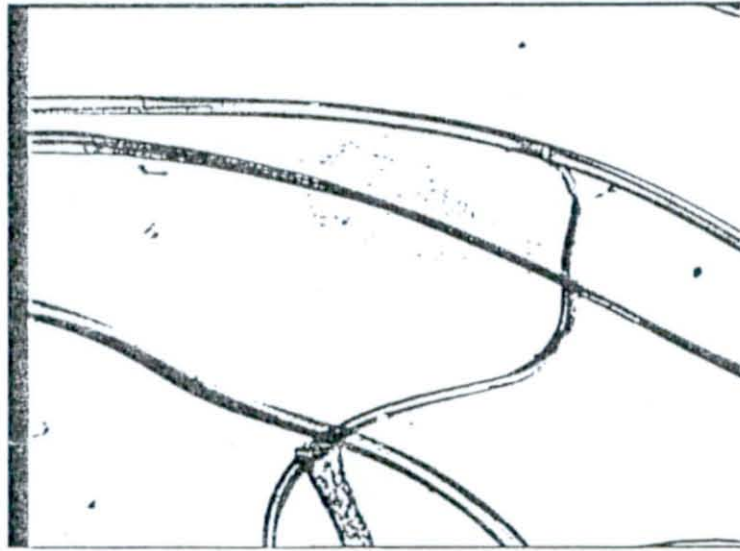
Şekil 3.9. UV Testine Maruz Bırakılmış Fibrinin SEM Fotoğrafı



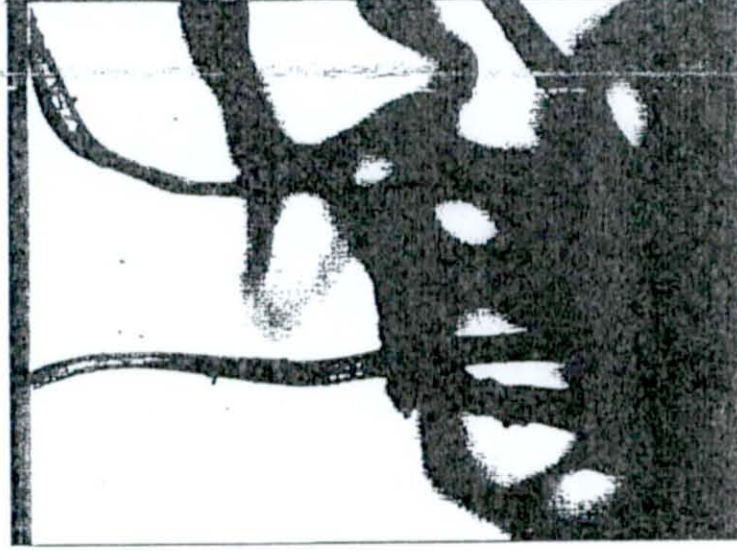
Şekil 3.10. UV Testi Uygulanmış Fibrinin SEM Fotoğrafı



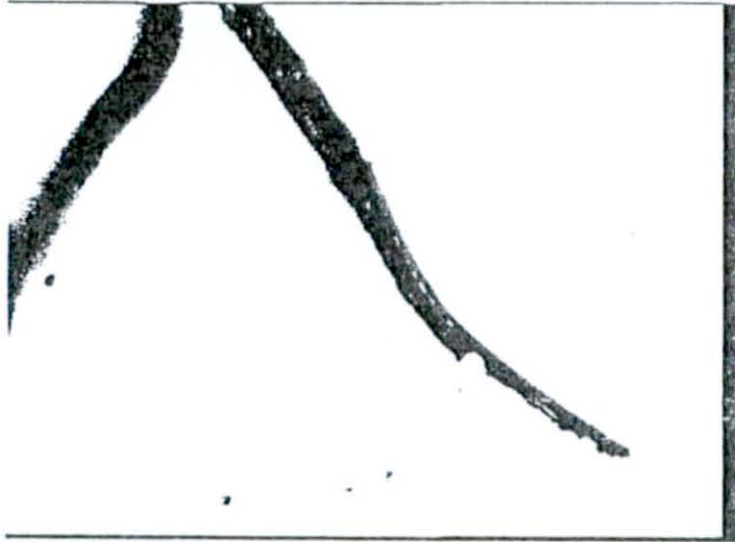
Şekil 3.11. Modife Edilen Fibridin SEM Fotoğrafı (Klorosülfonik asit)



Şekil 3.12. Modifiye Fibridin SEM Fotoğrafı (Klorosülfonik asit)



Şekil 3.13. Fosforik Asitle Modife Edilmiş Elyafın SEM fotoğrafı



Şekil 3.14. Fosforik Asitle Modife Edilen Elyafın SEM Fotoğrafı

3.2. Monomerlerin Sentezi

Polibenzimidazollerin sentezlenmelerinde kullanılan monomerler fazla olmasına rağmen, elyaf niteliğinde polimer sentezinde veya çözünürlüğü yüksek polimerlerin sentezlerinde kullanılan monomer sayısı fazla değildir. Aşağıda polibenzimidazollerin sentezlerinde kullanılmak üzere sentezlenerek saflaştırılan yeni monomerlerin reaksiyonları verilmektedir.

3.2.1. Bis-ortoesterlerin sentezi

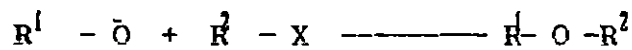
Orto esterler oldukça reaktif monomerler olup, karbosiklik asit türevlerinin yerine kullanılabilirler (60).

Asit klorürlerinden daha az reaktif olmalarına karşılık, karbosiklik asit esterlerinden daha az reaktiflerdir.

Ortoesterler beş veya altı üyeli heterosiklik bileşiklerin sentezinde kullanılabilirler (61). Ortoesterlerin bu özelliklerinden dolayı polibenzimidazol hazırlanmasında monomer olarak kullanılabilir.

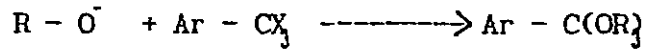
Ortoesterlerin hazırlanmasında kullanılan en genel metot Pinner sentezidir (62). Bu metot da , nitril, alkol ve HCl ile iminoeter.HCl 'e dönüştürülür ve alkol fazlasıyla ortoesterlere dönüştürülür.

Williamson sentezi (63) ise α hidrojeni olmayan ortoesterlerin sentezi için uygundur. Williamson sentezi,



şeklindedir. Değişik alkil gruplarıyla bu reaksiyon yürüyebilir.

α,α,α -trihalo bileşikleri, örneğin kloroform veya α,α,α -trikloro-toluen bu SN_2 tipindeki reaksiyona uygundur.



Ortoesterler bu yolla sentezlenmiştir, ve diğer alkollerle tranesterifikasyon kataliz kullanılmadan yapılmıştır.

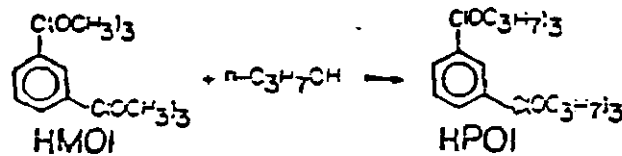
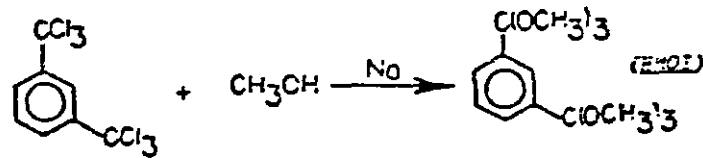
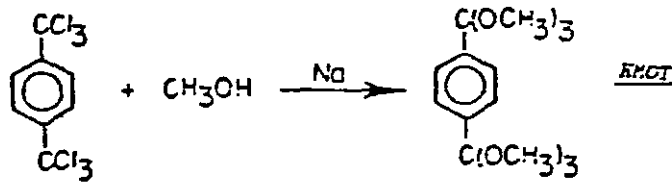
Örneğin, HMOI (Hekzametil orto izoftalat), HPOI'ya propil orto esterlerine aşağıda gösterildiği gibi dönüştürülmüştür.

Literatürde çok az miktarda ortoesterlerinden söz edilmektedir. Alifatik bisortoesterler McElvain (64) tarafından çalışılmışlardır. Aromatik bisortoesterlerden ancak birkaç tanesi bilinmektedir (65).

Hekzametil-ortoizoftalat (HMOI) ve hekzametil-ortotereftalat (HPOI), $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -heksakloro-*m*-ksilen veya $\alpha, \alpha, \alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -heksakloro-*p*-ksilen den sodyummetoksit ile metanol içinde hazırlanmışlardır.

Bu çalışmada hekzametil-ortoizoftalat (HMOT) ve hekzametil-ortotereftalat (HPOT)'in sentezlenerek, saflaştırılmış ve polibenzimidazollerin polikondensasyon ile hazırlanmasında monomer olarak dikarboksiasit türevi olarak kullanılmıştır.

Reaksiyonlar:



Sentezlenen tüm ortoesterler petrol eterinde kristallendirildikten sonra vakumda kurutulmuşlardır. Erime noktalarının kesin olarak saptandığı hale kadar kristallanmaya devam edilmiştir. Kesin erime noktası gösterdiği zaman saflığın polimerizasyon için yeterli olduğu kanaatine varılmıştır.

3.2.2. Tetraaminlerin sentezi

3.2.2.1. 3,3'-diaminbenzidin

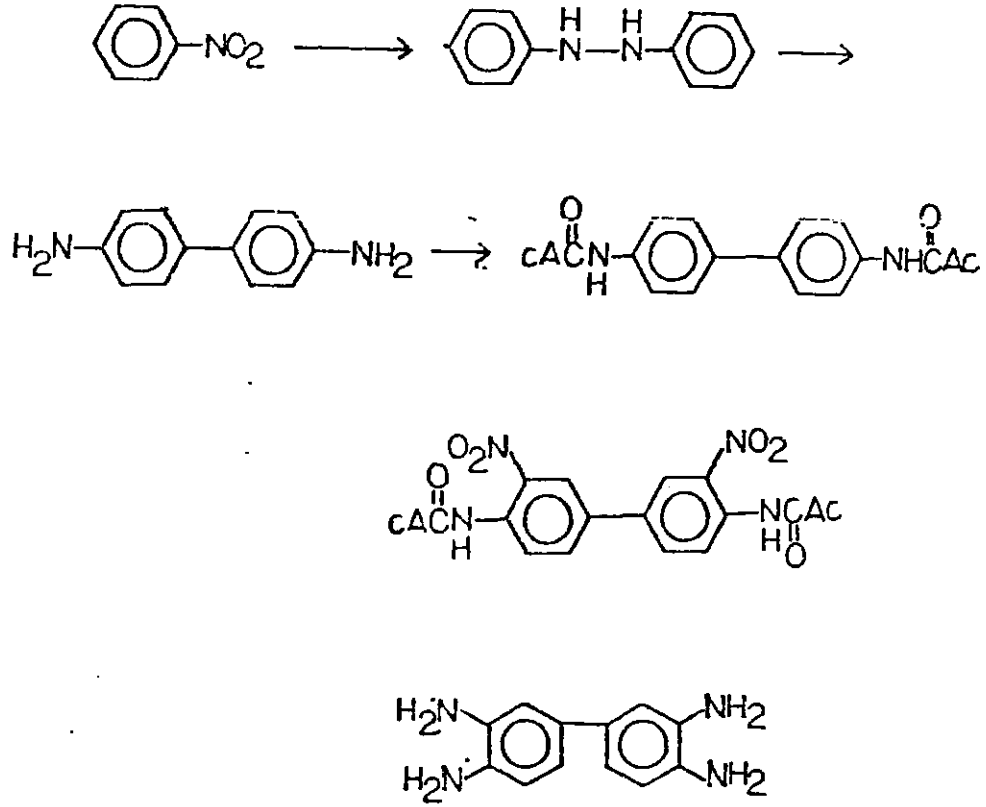
Aromatik tetraaminlerin, aromatik dikarboksi asit türevleriyle, çözelti (solution) ve erime (melt) polikondenzasyonu ile polibenzimidazollerin sentezlendikleri bilinmektedir (22).

Aromatik polibenzimidazollerin üstün özellikleri, bu tür polimerlerin ısı ve alev kararlılığının gerektiği tüm yerlerde ve diğer alanlarda kullanılabilirliğini sağlamıştır. Ancak ekonomik nedenlerden dolayı bu polimerlerin yaygın olarak kullanımı kısıtlıdır.

Polibenzimidazollerin yaygın olarak kullanılmamalarının en önemli nedeni çözülebilir, kararlı aromatik tetraaminlerin sentez güçlükleri ve sentezlerinin ekonomik olmamasıdır. Literatürde, aromatik tetraaminlerin sentezleri ile ilgili çalışmalar yok denecek kadar azdır.

Bu çalışmada, 3,3'-diaminbenzidin'in sentezlenerek ve saflaştırılarak polibenzimidazollerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

Bu nedenle 3,3'-diaminbenzidine laboratuvar ölçeğinde, Brunner (66), Witt (67), ve Hodgson ve Hoste (68) nin metotları birleştirilerek %35 verimle sentezlenmiştir.

Reaksiyonlar:

Sentezlenen bu aromatik tetramin fluoresens özelliklerinden dolayı biyokimyasal olarak da kullanılabilirler (67,68) Endogeneous peroksidazların (69) ve myoglobin (70) doku dağılımında TAB kullanılmaktadır. Ayrıca bakır ferrosiyanürün aktivitesi TAB ile artırılmaktadır (71).

TAB'in biyokimyasal olarak diğer kullanımlarından literatürde bahsedilmektedir (72, 73, 74).

3.2.2.2. 4,4'-izopropilidendifenoksi-bis(3,4-diaminofenil) sentezi

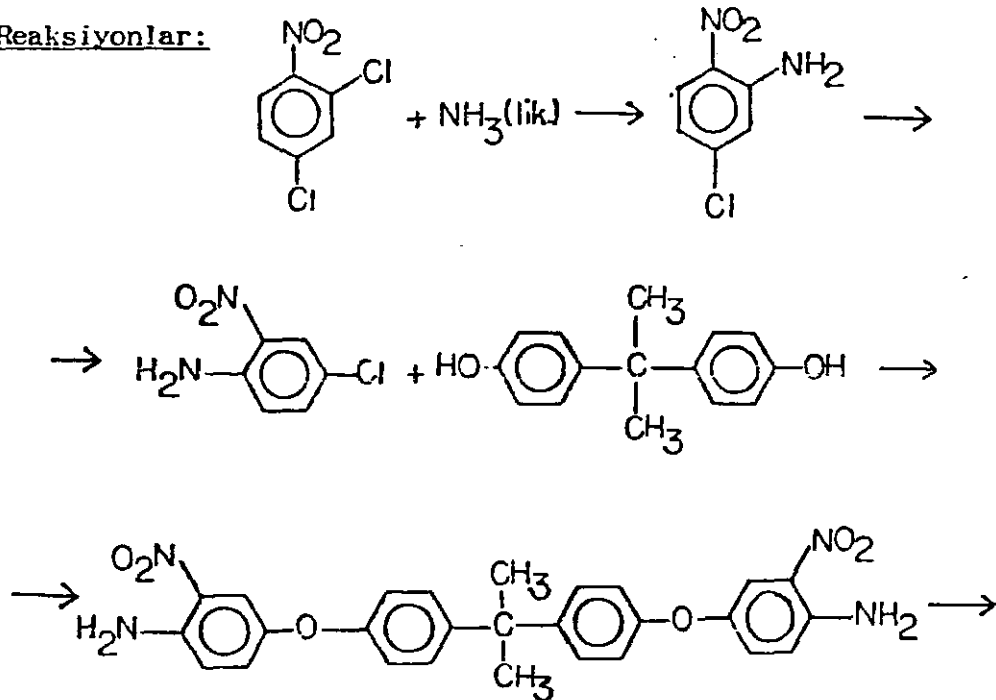
Bir polimerik yapı tasarlanırken, polimerin son ürün olarak hangi amaç için kullanılacağına bilinmesi gerekir. Polimerik materyalin istenilen amaca uygun olması için işlenebilir, yüksek molekül ağırlıklı polimerlere kolay proseslerle ulaşması, elde edilen polimerin ise istenilen fizikokimyasal parametrelere sahip olması gerekir.

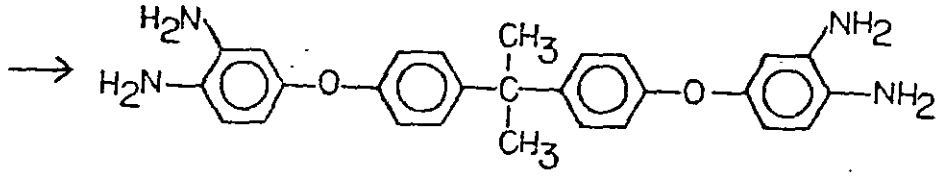
Bir polimerin yapı taşları olan monomerlerin polimerin kimyasal yapısını dolayısıyla fizikokimyasal özelliklerini etkileyebileceği, dolayısıyla polimerin teknolojiye uygulanabilirliğini nasıl etkilediği bilinmektedir.

Aşağıda formülü verilen 4,4'-izopropilidendifenoksi-bis(3,4-diaminofenil)'in sentezlenerek saflaştırılmış ve polibenzimidazol hazırlanmasında kullanarak, sentezlenen yeni polimerin fizikokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Polimerik zincir üzerine ilave edilecek, eter ve izopropiliden gruplarının yapıda bulunması, işlenebilirliğin ve esnekliğin yanısıra ısıl özellikleride artırabilir. Yapıda zaten benzimidazol olduğundan bu grubun ısıl kararlılık üzerine etkisi pozitif olacaktır.

Reaksiyonlar:





Bir polimerin yapısında bulunabilecek bazı organik (aromatik) grupların polimerin özelliklerini nasıl etkilediği aşağıdaki tablolarda verilmektedir.

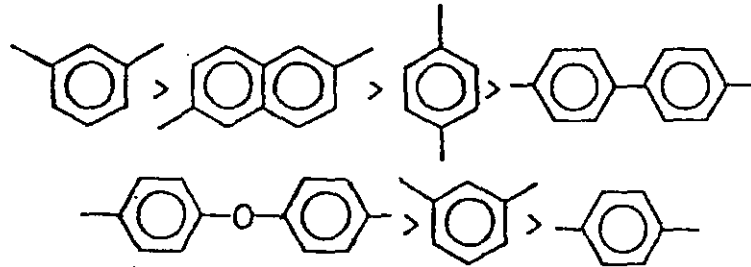
Tablo 3.9. da yapıda bulunabilecek sertlik verici aromatik grupların işlenebilirliği (traktabilite) nasıl etkileyeceği, -O-, -S- gibi atomların zincire katılmasının, esnekliği (Flexibility) artırıcı yönde nasıl etkileyeceği, ve -CO- ve izopropiliden gruplarının esnekliğe nasıl katkıda buldukları verilmektedir.

Tablo 3.10. da , sertlik verici aromatik grupların zincire ilavesiyle oksidatif kararlılığın ve alev kararlılığının nasıl etkilendiği verilmektedir.

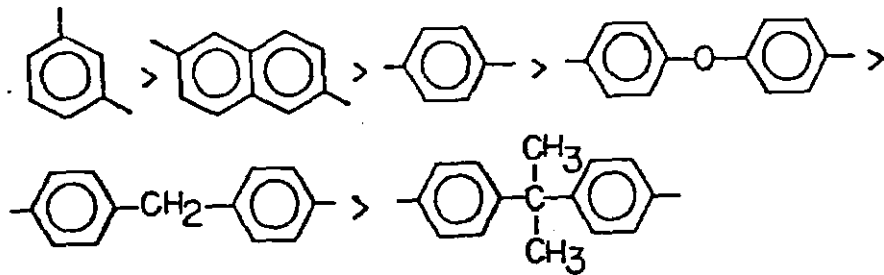
Tablo 3.11.de gösterildiği gibi heterosiklik grupların zincirde olmasının işlenebilirlik, oksidatif kararlılık ve ısı kararlılık üzerine etkisinin nasıl olduğu verilmektedir.

Tablo 3.9. Aril Gruplarının Polimer Özelliklerine Etkisi

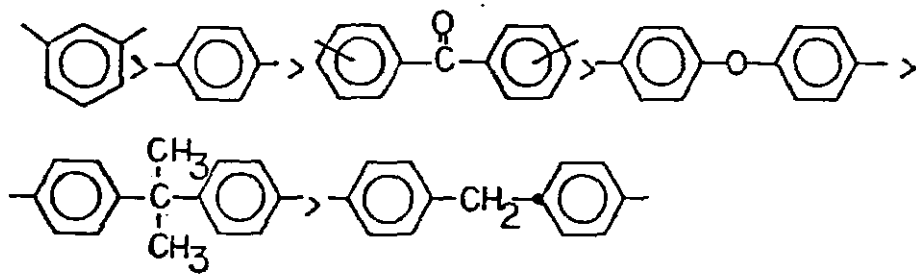
Tractability



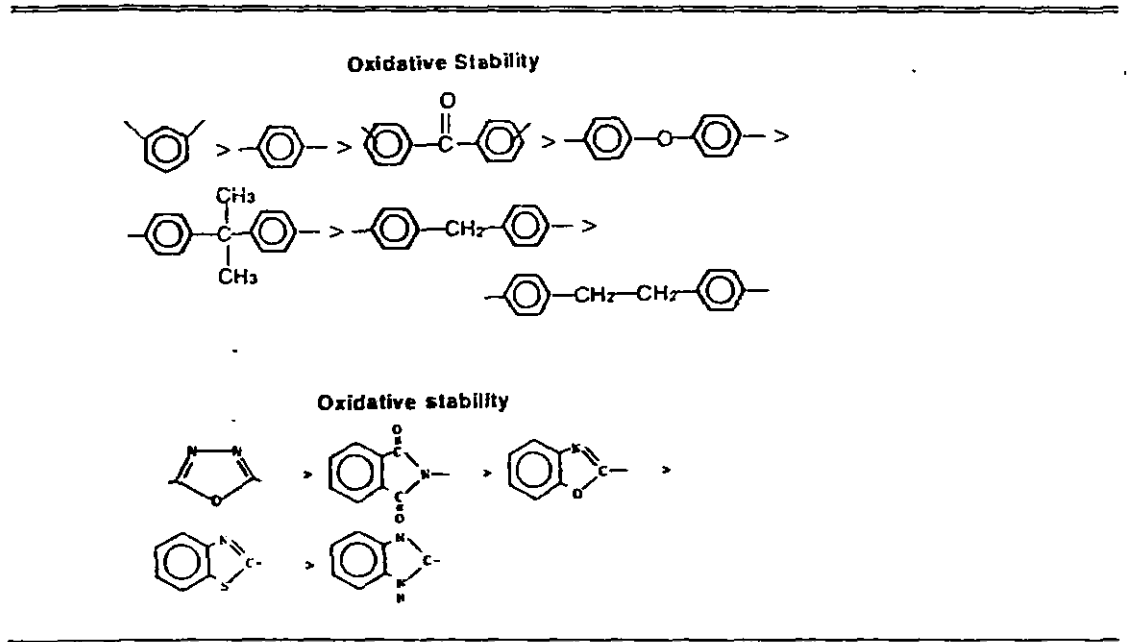
Flame Resistance



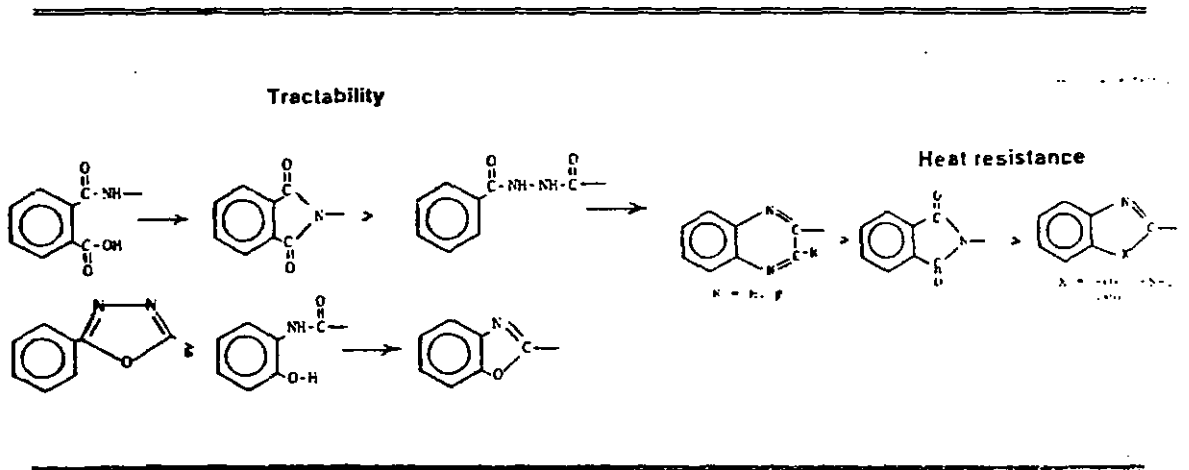
Flexibility



Tablo 3.10. Oksidatif Kararlılığın Yapıya Bağımlılığı



Tablo 3.11. Polimer Özelliklerinin Heterosiklik Yapıya Bağımlılığı



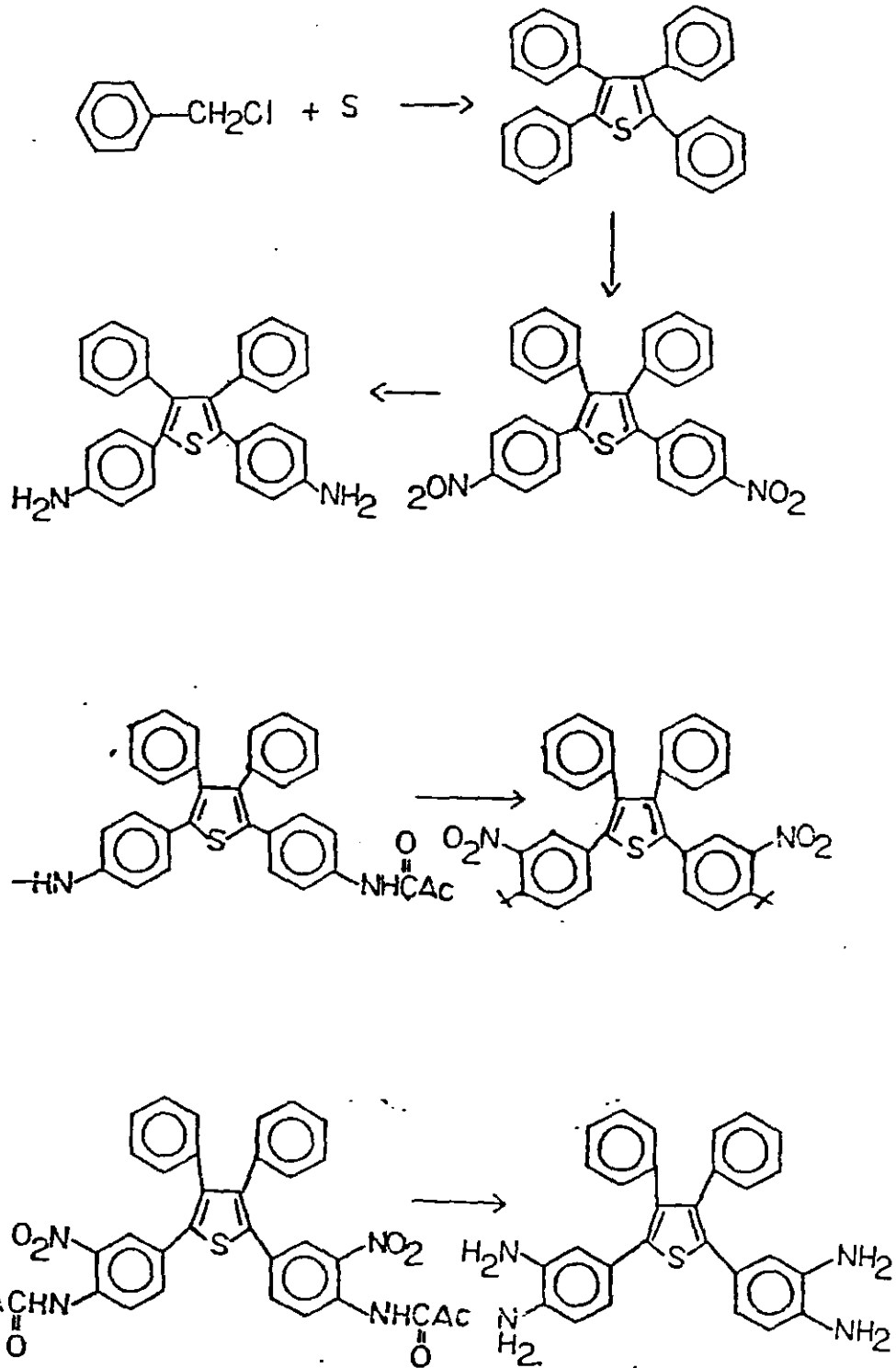
Heterosiklik bileşiklerin sentezlenmelerinin ve sentezlenen polimerin işlenebilirliği güç olmasına rağmen, bu grupların değişik yapıdaki aromatik gruplarla birleştirilerek kullanılması mümkündür.

Heterosiklik grupların diğer gruplarla kombinesyonu sonucu polimerizasyon kolaylaştığı gibi oluşan polimerin çözünürlüğünde artırılmıştır.

3.2.2.3. 2,5-bis(3,4-diaminofenil)-3,4-difeniltiyofen sentezi

Isıl kararlı polimerler hazırlanırken düşünülmesi gereken en önemli koşul, yapıdaki değişikliğin polimerin özellikleri üzerine pozitif katkılarıdır. Isıl ve alev kararlı polimerlerin en büyük eksikliği sentezlenen polimerlerin çözünürlüğünün az olmasıdır. Bu amaç doğrultusunda yapıya sılan grupları katılarak polimerler hazırlanmış ama istenilen sonuca ulaşılamamıştır (75).

Fenil grupları içeren tetraminin hazırlanarak ve bu monomerdan polibenzimidazol sentezlenerek çözünürlük özelliklerini diğer gruplarla karşılaştırılmıştır. Yüksek molekül ağırlığı ve polimerin yüksek sıcaklık polimeri olarak kullanılması bu durumda önemli değildir, bu nedenle çözünürlüğü yüksek olabilecek bir polimerin kullanım alanının farklı olacağı açıktır.

Reaksiyonlar:

3.3. Polibenzimidazollerin Sentezi

Yeni monomerlerin polibenzimidazol (PBI) sentezlerinde kullanılmadan önce PBI polimerler klasik metotlarla sentezlenerek optimum koşulların saptanmasına çalışılmıştır. PBI sentezleri daha sonra klasik metotlar modifiye edilerek denenmiş ve optimum viskozite değerlerine ulaşılmıştır.

Orijinal olarak geliştirilen tek kademeli çözelti polikondenzasyonu ile yüksek viskozite değerlerine ulaşıldığı gibi, sentezin kolaylığı ve en önemlisi çözünür polimerlerin eldesi bu metotla elyaf niteliğinde PBI polimerlerinin sentezlenebileceğini ispatlamıştır. Aynı metot klasik metotlarla karşılaştırılmış ve yeni monomerler tüm metotlarla polimerleştirilmiştir. Sentezlenen yeni polimerlerin çözünürlükleri fazla olmasına rağmen yüksek fenil grublarının halkaya ilavesiyle kırılğan filmler elde edilmiştir.

Tek kademeli çözelti polikondenzasyonunda sıcaklık 110 °C olarak optimum viskozite değerlerine ulaşıldığı için seçilmiştir. Reaksiyon süresinin ve sıcaklığın artırılması ile jelleşme gözlenmiştir.

Aşağıdaki tablolarda klasik, modifiye ve yeni metotlarla ve yeni metotlarla sentezlenen polimerlerin viskozite değerleri ile deneneyen deneysel parametreler verilmektedir. Yüksek viskozite değerleri ve elde edilen polimerik filmler polimerizasyonun istenilen amaca uygunluğunu göstermektedir.

Yeni monomerler kullanılarak yapılan deneyler yine sırasıyla tablolarda verilmektedir.

TABS monomeri sadece çözünürlüğü artırmak amacıyla denenmiş ve bu tür monomer kullanılarak sentezlenen polimerlerin çözünürlük parametrelerinin yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu tür polimerlerden film oluşturulması denenmiştir.

3.3.1. İki kademeli erime polikondenzasyonu

Marvel yöntemi denenerek senetziilen polibenzimidazollerin viskozite değerleri ve deneysel parametreler Tablo 3.12 de verilmektedir.

TABLO 3.12. İki Kademeli Erime Polikondenzasyonu

MCNOMERLER	REAKSIYON KOŞULLARI		P_{inh} dl/g	ÇÖZÜNÜRLÜK			
	Zaman	°C		DMSO	DMAc	HCOOH	H ₂ SO ₄
TAB + DPTP	5h	400	0.09	++	++	++	++
TAB + DPIP	5h	400	0.37	+	+	+	+
TAB + DPIP	4h	400	0.77	+	+	+	+
TABO + DPIP	5h	240	0.10	+	+	+	+
TABO + DPIP	4h	400	0.25	+	+	+	+
TABO + DPIP	4h	240	0.32	+++	+++	+++	+++
TABS + DPTP	4h	400	0.15	+++	+++	+++	+++
TABO + DPIP	4h	400	0.18	+++	+++	+++	+++

- a. Inherent viskozite DMSO içinde %5 20 °C da ölçülmüştür.
b. +, Kısmi, ++, Isıtılınca, +++, Oda sıcaklığında çözülüyor.
c. Kısmi çözünme halinde, düzeltmeler yapılmamıştır.
d. Sıcaklık dakikada 15 °C yükselecek şekilde ayarlanmıştır.

Birinci kademede oluşan ürün alınarak mortarda iyice öğütüldükten sonra, tekrar reaksiyon balonuna alınarak 400 °C ye kadar azot atmosferinde vakumda ısıtıldı. Bu metot da ortamda nem olmaması

gerektiği gibi az miktarda oksijen olması halinde çözülmeyen polimerler elde edildi.

Bu metot da düşük viskozite değerleri polimerin çapraz bağlanması anlamına gelirken, bunun delili çözünürlüğün az olmasındandır. TABO ve TABS monomerlerinin bu metotla, polimerleştirildiğinde düşük viskozite değerlerine ulaşıldığından bu metodun uygun olmadığı bulunmuştur.

Bu metotla polibenzimidazole sentezinin istenmeyen tarafları,

- a.Yüksek sıcaklık kontrolünün gerekmesi
- b.Çözgen olmadığından çapraz bağlanmanın kolay olması
- c.Reaksiyonun oksijensiz ve nemsiz ortamda yapılmasının sentez ve proses açısından kontrolünün zor olmasıdır.

Tablo 3.12. de gösterildiği gibi, bu metotla elde edilen polimerlerin yüksek molekül ağırlığına sahip olması ve dolayısıyla yüksek sıcaklık polimeri olarak kullanılabilir olması için reaksiyon şartlarının kontrol edilmesi gerekir.

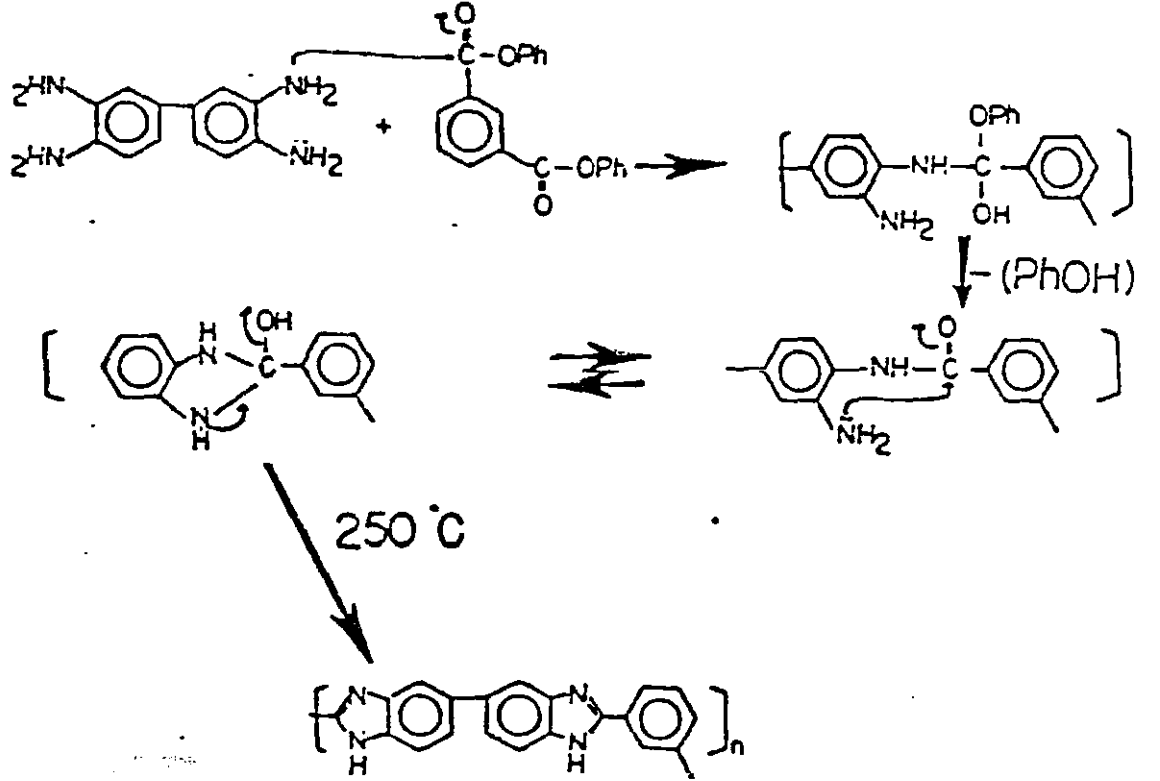
3.3.1.1. Polibenzimidazol Oluşum Mekanizması

Literatür araştırmalarında polibenzimidazollerin diester ve tetraminden oluşum mekanizmalarının hemen hemen hiç incelenmediği bulunmuştur.

Polibenzimidazollerin oluşum mekanizmasının bilinmesi, proses açısından olduğu kadar polimerlerin karakterize edilip uygun viskozite ve şartlarda sentezlenmesi açısından önemlidir. PBI polimerlerinin oluşum mekanizması aşağıda tartışılmaktadır. Şekil 3.15 de verildiği gibi polimerleşme su eliminasyonun ilk olarak olduğu varsayılarak yapılmaktadır.

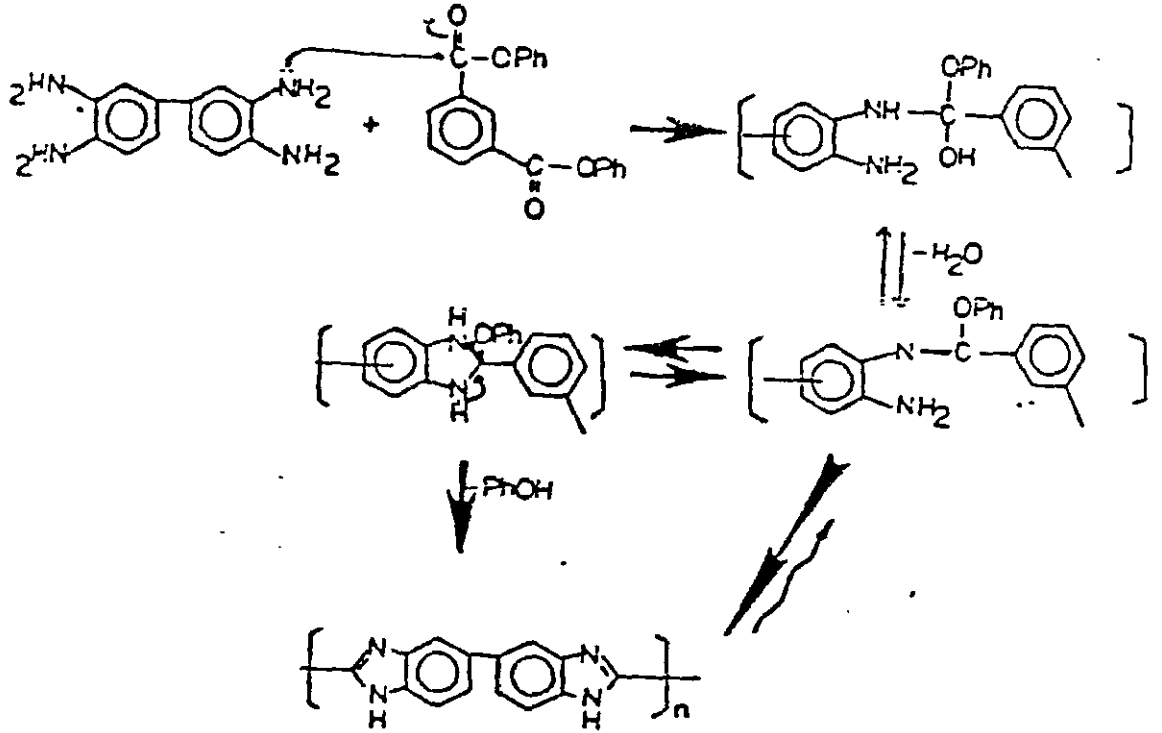
Deneyisel olarak suyun fenolden önce geldiği bazı haller için

gözlenmesine rağmen, hangisinin önde geldiği hakkında bir yargı getirme imkanı yoktur. İlk kademede oluşan Şif bazı IR ile ispatlanmıştır. Halka kapanması ise $-NH_2$ piklerinin IR spektrumunda kaybolmasıyla anlaşılmaktadır.



Şekil 3.15. PBI Oluşum Mekanizması-1-

PBI oluşumu için verilebilecek ikinci mekanizma ise Şekil 3.16 da verilmektedir.



Şekil 3.16. PBI Oluşum Mekanizması-2-

3.3.2. Düşük sıcaklık iki kademeli çözelti polikondenzasyonu

Erime polikonzasyonunun istenmeyen özellikleri olması nedeniyle, D'Alerio düşük sıcaklık polikondenzasyon metodunun ilk metoda üstünlüğünü göstermiştir. Bu teknik kullanılarak düşük sıcaklıkta çözelti içerisinde oluşturulan prepolimer daha sonra ikinci bir kademede yine çözelti içinde reaksiyona sokularak katalizör eşliğinde PBI polimerine dönüştürüldü. Aynı metot Neuse tarafından da denemiştir (76). Her iki metot temelde aynıdır.

Bu teknikte difenil esterler yerine aromatik dialdehitler kullanılmıştır. Düşük sıcaklık ve oksijensiz ortam sağlandığında çözünürlüğü yüksek polimerler elde edilmiştir.

Şekil 3.17. de gösterildiği gibi oluşan ilk ara ürün poli-

azometinler, dehidrojenasyon ile polibenzimidazollere dönüştürülmüştür (77).

Imidazole halkasının oluşabilmesi için dehidrojenasyonun kesin olarak gerekli olduğu bulunmuştur. Bu nedenle bu teknik tekrarlanarak klasik PBI ve yeni PBI lar sentezlenmiştir. Orijinal metot kısmen değiştirilerek daha yüksek viskozite değerlerine ulaşılmıştır.

Bu metot da NMP, DMF, DMAc, DMSO çözümleri içinde çözülen tetramine, dialdehit aşırı seyreltik halde yavaş yavaş ilave edilmiştir.

TABLO 3.13. İki Kademeli Çözelti Polikondenzasyonu

MONOMERLER	ÇÖZGEN	REAKSIYON KOŞULLARI			η_{inh}^b dl/g
		Zaman ^c	Zaman ^d	°C	
TAB + TDA	DMF	24h	6h	-15,20	0.87
TAB + IDA	NMP	24h	6h	-15,20	0.84
TABO + TDA	DMSO	24h	6h	-15,20	0.40
TABO + IDA	NMP	24h	6h	-15,20	0.67
TABS + IDA	NMP	24h	6h	-15,20	0.48
TABS + TDA	NMP	24h	6h	-15,20	0.25

a. Inherent viskoziteler DMSO içinde 20 °Cda ölçülmüştür.

b. Reaksiyon süresi

c. Dialdehit ekleme süresi

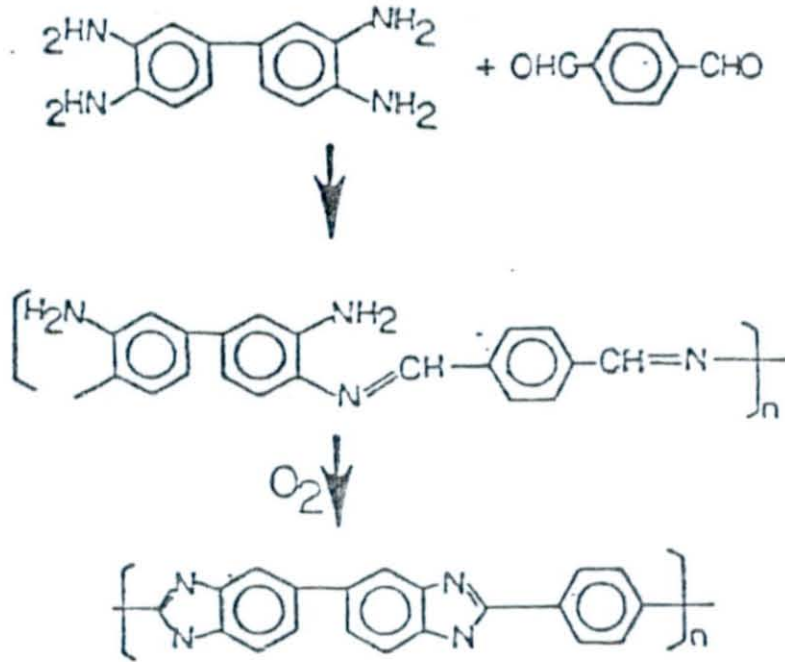
Oluşan poliazometin ara polimeri $FeCl_3$ kullanılarak ikinci basamakta polibenzimidazollere dönüştürülmüştür.

TABLO 3.14. İki Aldehit ve TAB Kullanılarak PBI Sentezi

MONOMERLER VE ORAN ^a			η_{inh} dl/g	FILM	
TAB	TDA	IDA		RENK	ESNEKLİK ^b
1.1	1.0		0.72	Sarı	+++
1.0	1.1		0.55	Kırmızı	++
1.0	1.1		0.99	Sarı	+++
1.0	-	1.1	0.82	Sarı	+++

a. Stokiyometrik oran değiştirilerek yeni PBI hazırlanmıştır.

b. Filmin esnekliği: -; esnek değil, ++, orta esnek +++ , tam esnek, katlanabilir düzeyde esnek, .



Şekil 3.17. İki kademeli Çözelti Polikondenzasyonu

Bu teknikte yapılan modifikasyonlar ile, polimer sentezindeki istenmeyen olayların önüne kısmen geçilmiştir. Çapraz bağlanma ve

dallanma kontrol altına alınmış ve lineer yüksek molekül ağırlıklı polimerler sentezlenmiştir.

Aynı teknik yeni monomerlere uygulandığı zaman elde edilen değerler Tablo 3.15. de verilmektedir.

TABLO 3.15. Değişik Oranlarda Monomer Kullanılarak PBI Sentezi

TAB	MONOMERLER				R_{inh} dl/g	FILM	
	TABO	TABS	IDA	TDA		RENK	ESNEKLİK
1.0	-	-	1.0	-	0.58	Kırmızı	+++
1.0	-	-	-	1.0	0.55	Kırmızı	++
-	1.0	-	1.0	-	0.45	Kırmızı	+
-	1.0	-	-	1.0	0.25	-	-
-	-	1.0	1.0	-	0.35	-	-
-	-	1.0	-	1.0	0.15	-	-
-	1.0	-	1.1	-	0.45	Sarı	+
-	1.1	-	1.0	-	0.25	Sarı	++
1.1	-	-	1.0	-	0.68	Kırmızı	+++

a. +, Kırılğan, ++, Yarı esnek, +++, Esnek film

Bazı durumlarda stokiyometrik miktar "r" değiştirilerek, daha iyi sonuçlar almaya çalışıldı. Elde edilen yeni polimerler vede klasik polimerler orta ve yüksek viskozite değerlerine sahip olup hedeflenen amaca uygundu. Elde edilen filmler esnek olup, TABO kullanıldığında ele geçen ürünün tam esnek olmaması beklenmeyen bir olaydı. Çünkü yapıdaki oksijen köprülerinin esnekliği artıracığı ve daha elastik film oluşacağı düşünülmüştü. TABO kullanıldığı zaman, dallanmanın veya

yapıdaki fiziksel değişimlerin etkisinin, elde edilen filmin kırılmalığının sebepleri ;

1. Poliazometin Şekil 3.18. de gösterildiği gibi olmasına rağmen, izomerik yapı birimlerinide içerebilir.
2. Isıtma süresinin artırılması ile viskozite değeri yükselmemiştir. Ancak polimer çözeltisinin rengi kırmızıdan sarıya dönüşmüştür. Buda ısıtma esnasında dehidrojenasyonun olduğunu gösterir.
3. Aromatik azometinlerde amino grubu orto pozisyonda olduğundan Şekil 3.19. de gösterildiği gibi tautomerizasyon olabilir. Buda kapalı halka yapısını yani imidazole halkasının oluşumunu kolaylaştırır.
4. İki kademeli çözelti polimerizasyonunda ikinci oksidasyon basamağının yapılması gereklidir.
5. Oksidant ve hava eşliğinde aşığıdaki istenmeyen yapılar oluşabilir.

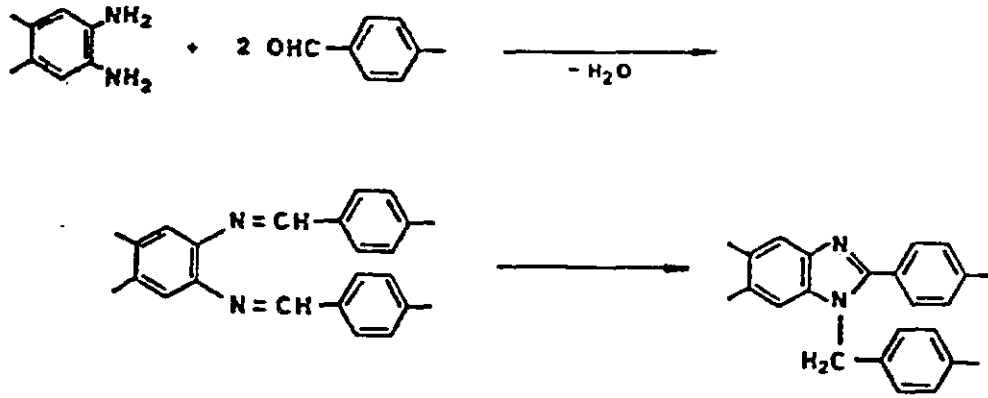
3.3.3. Tek kademeli çözelti polikondenzasyonu

Bu metot tamamıyla orijinal olup, laboratuvarlarımızda geliştirilmiştir. İki kademeli erime polikondenzasyonu veya iki kademeli düşük sıcaklık polikondenzasyonun istenmeyen özelliklerinin tamamen giderilmesi proses açısından olduğu kadar, sentez açısından da gerekmektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklık kontrolünün gereksiz olduğu veya ikinci kademede oksidantların kullanılmadığı, bir metot tasarlanmıştır.

Bu metotda, aromatik tetraminlerin dialdehidlerle reaksiyonudur.

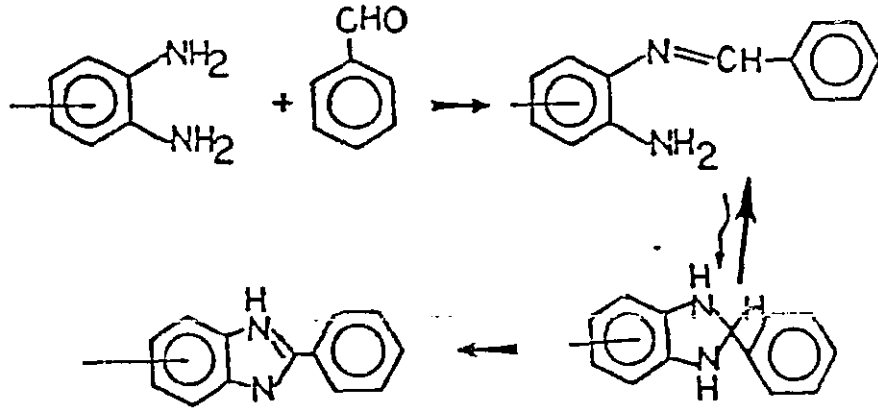
Aşırı seyreltik dialdehid çözeltisi tetramin çözeltisine hava oksijeni geçirilerek ilave edilmiştir. Böylece oksidasyon yapılmıştır. Sentezlenen polimerlerin viskozite değerleri 0.4-0.9 dl/g aralığındadır. Elde edilen filmler esnek ve berrak renktedir.

Bu polikondenzasyonun mekanizması Şekil 3.20.de verilmektedir. Hava oksijeni ile oksitleme ile poliazometinlerin tamamına yakını polibenzimidazollere dönüştürülmektedir.



Şekil 3.18. PBI Polimerizasyonunda İzomerizasyon

Bu polimerizasyonda dialdehit seyreltik halde kademeli olarak ilave edildiğinden reaksiyon ortamında herhangi bir anda fazla miktarda dialdehid bulunmamaktadır. Bazı dallanmalar oksidasyonun kullanılmadığı durumlarda söz konusu olabilir. Şekil 3.21. de gösterildiği gibi bu dallanmalar sonucu çapraz bağlanmış polibenzimidazoller oluşabilir.



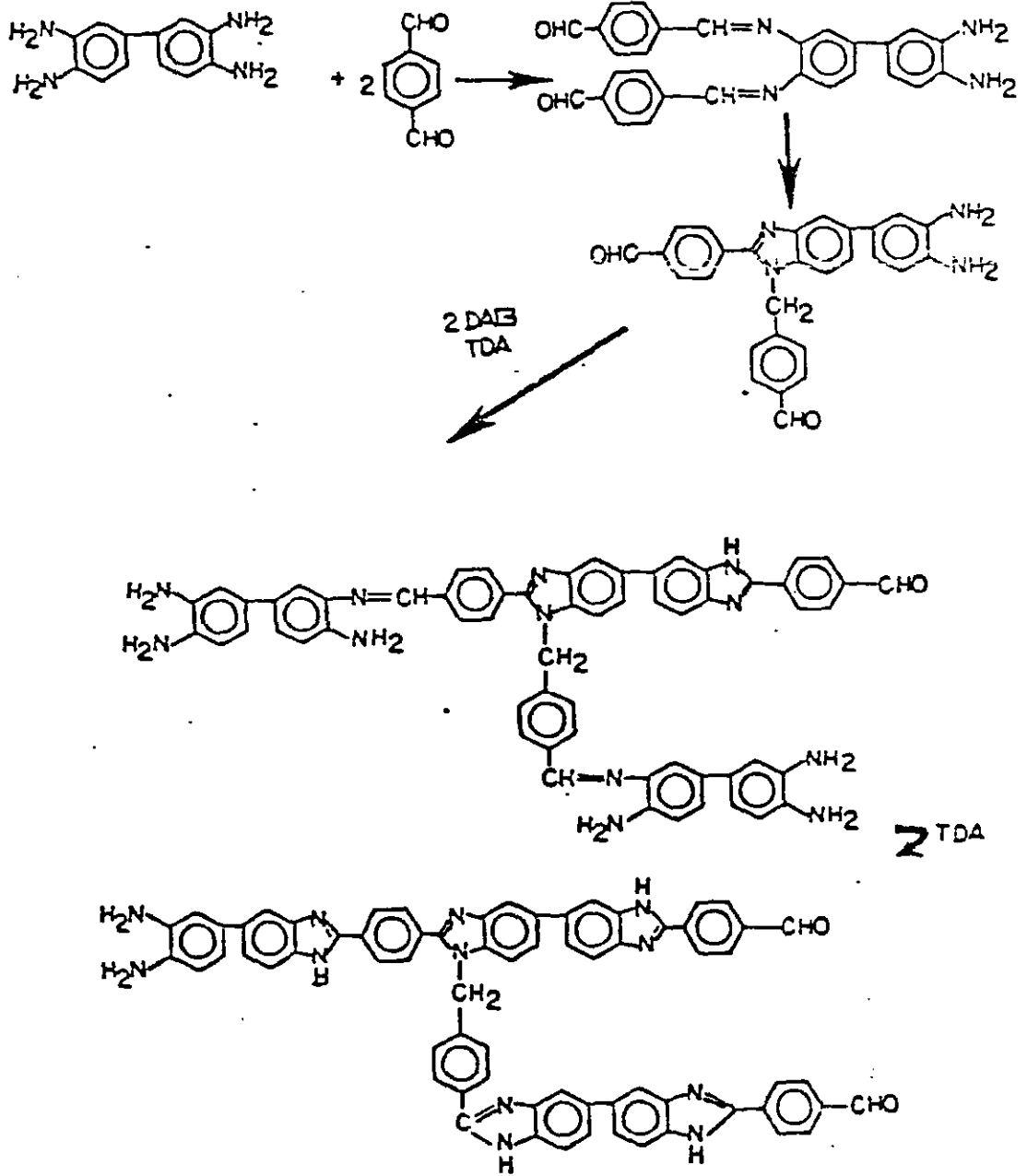
Şekil 3.19. PBİ Polimerizasyonunda Tautomerizasyon

Bu metotla dallanmış, hafif çapraz bağlı veya tam çapraz bağlı polimerler sentezlenebilir.

Monoaldehit, bazı hallerde modife edici son grup olarak kullanılmıştır. İmidazol grubu üzerinden N-sübstitüsyonuna sebep olabilecek bu grup çözünürlüğü artırdığı gibi, molekül ağırlığının da kontrol edebilir olarak ilave edilebilir olduğu bulunmuştur. Şekil 3.22.de N-sübstitüsyon mekanizması verilmektedir.

Maksimum N-sübstitüsyonu, bir mol tetraminin bir mol dialdehid ve iki mol monoaldehid le reaksiyona girmesiyle elde edilmiştir. N-sübstitüsyonu ile yan reaksiyonlar önlemediğinden, bu tür polimerizasyonda dallanma söz konusu değildir. Şekil 3.22.de bu reaksiyon mekanizması verilmektedir. Ancak, bu halde düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir.

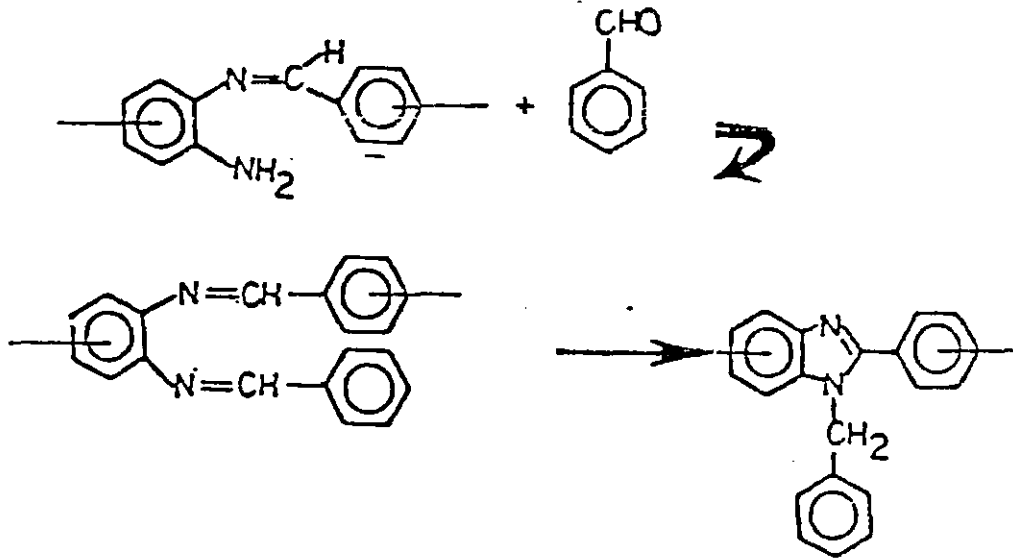
Bu metotda da dipolar aprotik çözümler kullanılmıştır.



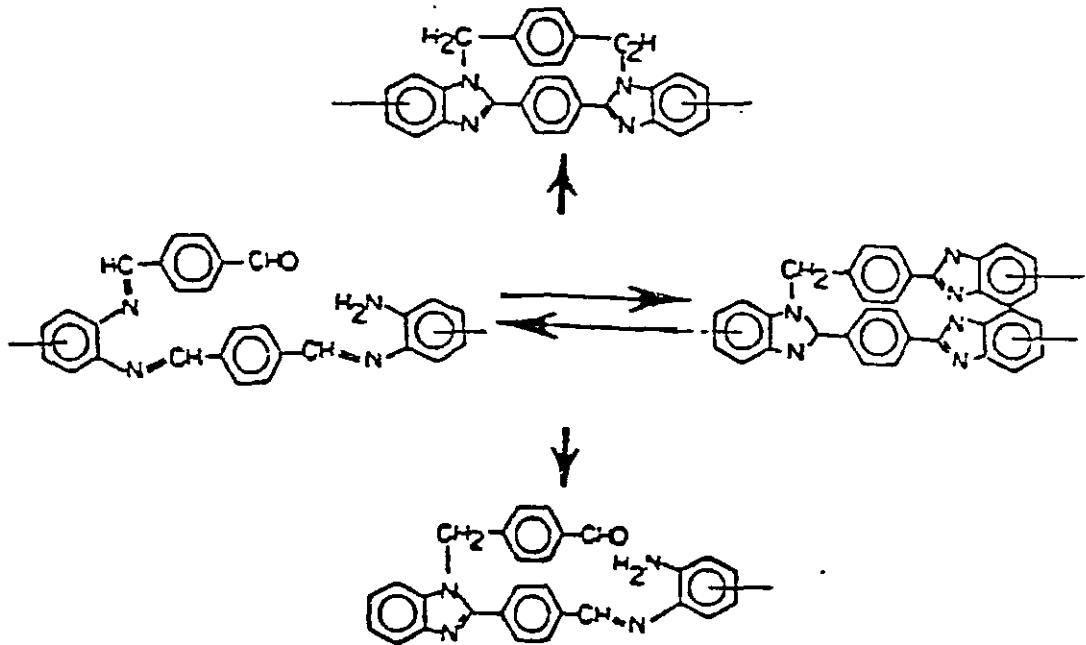
Şekil 3.20. Orijinal Yöntemle PBI Oluşum Mekanizması

(DMAc, DMSO, DMF, NMP) Hava oksijeni yerine saf oksijen kullanımının farklı sonuç vermediği gözlenmiştir.

Ayrıca bu metotla, yüksek sıcaklıklarda bozunabilir monomerler kullanılabilmesi üstünlüğüde vardır.



Şekil 3.21. Telomerizasyon



Şekil 3.22. N-Substitüsyon Mekanizması

TABLO 3.16. Tek Kademeli Çözelti Polimerizasyonu

MONOMERLER	ÇÖZGEN	REAKSIYON ŞARTLARI			μ_{inh} dl/g	FILM
		t ^a	t ^b	°C		
TAB + TDA	DMAc	70dk	2h	110	0.42	+
TAB + TDA	DMAc	90dk	2h	120	0.35	-
TAB + IDA	DMAc	70dk	2h	120	0.84	+
TAB + IDA	DMAc	90dk	2h	135	0.77	+
TAB + IDA	DMAc	30dk	2h	130	0.25	-
TAB + IDA	DMAc	60dk	5h	50	0.75	+
TAB + IDA	DMAc	30dk	12h	50	0.72	+
TAB + IDA	DMAc	30dk	5h	50	0.65	+

- a. Aldehit ekleme süresi
b. Reaksiyon süresi
c. + Film oluştuğunu gösterir.

TABLO 3.17. TABO ve TABS ile PBI Sentezi

MONOMERLER	ÇÖZGEN	REAKSIYON KOŞULLARI			μ_{inh} dl/g
		t ^a	t ^b	°C	
TABO + IDA	DMSO	6h	24h	-15	0.47 ^a
TABO + IDA	DMF	6h	24h	-15	0.52 ^a
TABO + IDA	NMP	2h	5h	50	0.15 ^b
TABO + IDA	DMAc	1h	2h	110	0.59 ^b
TABO + IDA	DMAc	1h	5h	50	0.45 ^b
TABS + IDA	DMAc	1h	5h	50	0.37 ^b
TABS + IDA	DMAc	1h	2h	110	0.44 ^b
TABS + IDA	DMF	6h	24h	-15	0.28 ^a

3.3.4. Bis-ortoesterlerle PBI sentezlenmesi

Polibenzimidazoller, aromatik bisortoesterler kullanılarak sentezlenmiştir. TAB ile olan polikondenzasyon 0.70 dl/g viskozite değeri vermesine rağmen, TABO ve TABS ile ölçülen viskozite değerleri sırasıyla 0.45 ve 0.35 dl/g olarak bulunmuştur. TAB ile oluşturulan filmler esnek ve parlak olup elyaf hazırlanabilir özelliktedir.

TABLO 3.18. Bisortoesterlerle PBI Sentezi

MONOMERLER	ÇÖZGEN	REAKSIYON KOŞULLARI		μ_{inh} dl/g	FILM
		ZAMAN	°C		
TAB + HMOT	DMSO	10h	100	0.50	+
TAB + HMOI	DMSO	10h	100	0.65	+
TAB + HMOT	DMAc	10h	100	0.56	+
TABO + HMOT	DMAc	10h	100	0.54	+
TABO + HMOI	DMAc	10h	100	0.45	-
TABS + HMOI	DMAC	10h	100	0.35	-
TABS + HMOT	DMAc	10h	100	0.31	-

TABLO 3.19. Benzaldehit ile Telomerizasyon

MONOMERLER	%TELOMER	η_{inh} (dl/g)
TAB + IDA	5	0.68
TAB + IDA	10	0.61
TAB + IDA	20	0.49
TAB + IDA	30	0.30
TAB + TDA	5	0.25
TAB + TDA	10	0.15
TAB + TDA	20	-

3.4. Polimerlerin Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

3.4.1. Çözünürlük parametrelerinin bulunması

Polimerlerin küçük molekül ağırlıklı sıvılarla etkileşmesi pratik açıdan çok önemlidir. Polimerler hem üretim hem de işleme aşamasında sıvılar ile etkileşirler. Birçok polimer çözücü polimerizasyonunda, çeşitli çözücülerin bulunduğu ortamda sentez edilir. Polimerik filmler, zarlar ve fiberler polimer çözeltilerinin işlendiği yöntemlerle hazırlanırlar.

Bir polimerik maddenin çözülmesi iki aşamada gerçekleştirilen yavaş bir olaydır. Çözücü molekülleri, önce polimer içine yavaş yavaş girerek şişkin bir jel oluşturur. Polimer molekülleri ile çözücü arasındaki karşılıklı etkileşmeler kuvvetli ise, ikinci aşamada polimer, çözücü içinde gerçek bir çözelti vermek üzere çözülebilir. Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin çözülmesi bazen günler ve haftalar alabilir. Polimer molekülleri arasındaki çapraz bağlar, kristallik veya ikincil hidrojen bağlarının bulunması, polimerin çözülmesini önleyebilir.

Polimer sıvılarla temas edince gerçek çözünme veya jel oluşumu gözlenir. Moleküller veya segmentler arasında sadece ikincil kuvvetlerin etkin olduğu bir polimer, bir çözücü içerisine konduğu zaman çözücü molekülleri polimer içine difüze olur ve polimeri şişirir. Bu durumda polimerik yapı, çözücü ile etkileşme şiddetine bağlı kalarak belli miktarda çözücü absorbe eder. Polimerle uyuşan, başka bir ifadeyle iyi çözücü durumunda şişme çok daha hızlı ve daha fazladır. şişmiş durumdaki yapıda polimer molekülleri ve segmentleri arasına çözücü girmiş ve yapı solvatize olmuştur. Ancak polimer

zincirleri veya segmentleri bazı bölgelerde ikinci kuvvetlerle birbirine bağlı, assosiyasyon durumdadır.

İyi çözücü durumunda assosiyasyon çok az, buna karşılık şişme o derecede fazladır. Polimerik yapının çözücü ile şişmiş bu haline "Jel hali" denir.

Yalnızca ikinci kuvvetlerin bulunduğu polimerik jel, çözücü ile etkileşmenin devam etmesiyle çözelti haline geçer. Gerçek çözünmede polimer molekülleri çözücü molekülleri tarafından solvatize edilmiştir.

Çözücü içindeki polimer yumaklarının şişme kabiliyetleri polimer molekül ağırlığı ve çözücü türüne bağlıdır.

Sıvı halde, küçük molekül ağırlıklı birçok organik madde çiftleri oda sıcaklığında her oranda birbirleriyle karışabilir. Polar olmayan sıvıların çözünürlükleri, bileşenlerin kohesif enerji yoğunluklarının (KEY) karşılaştırılması ile irdelenebilir.

$$KEY = \delta E_{buh} / V_s = \delta H_{buh} - RT / V_s$$

bu bağıntıda, δE_{buh} ve δH_{buh} molar buharlaşma enerjisi ve entalpisini, V_s sıvının molar hacmini gösterir. KEY sıvı moleküllerini birbirinden ayırmak için aşılması gereken, moleküller arası çekim kuvvetlerinin bir ölçüsüdür.

KEY değerleri birbirine eşit polar olmayan iki sıvı karıştırıldığında, genellikle karışma ısısı sıfır olur; elde edilen çözelti Raoult kanununa uyar. KEY 'si yüksek bir sıvı KEY si düşük bir sıvıyla karıştırıldığında, genellikle karışma ısısı pozitif (endotermik olay) olup Raoult kanunundan pozitif sapmalar gözlenir. KEY' ler arasındaki fark büyüdükçe ideal çözültiden sapmalar artar ve ve iki sıvının her oranda karışmadıkları gözlenir.

Polar sıvıların çözünürlük davranışlarını sadece KEY ile izah etme olanağı yoktur. Polar sıvı çiftlerinin karışması ekzotermik bir

olay olup, Raoult kanunundan negatif sapmalar gözlenir.

Polar olmayan doğrusal amorf bir polimer, KEY değeri kendisinininkine pek yakın olan bir organik çözücü ile her oranda karıştırılabilir. Örneğin , polistiren benzen, toluen, CCl_4 , metiletiketone ile her oranda karıştığı halde, hekzan yada asetonla sınırlı ölçüde şişer. Hekzanın KEY'i düşük, asetonunki ise yüksektir. Oysa toluen, hem hekzan hemde aseton ile her oranda karışabilmektedir. Polimer çözücü sistemlerinde, sınırlı çözülmeye yol açan KEY ayrımları çözücü-çözücü sistemlerinden daha kısıtlıdır.

Polimerlerin KEY değerleri çözünebilirlik davranışlarından, yada kimyasal yapıları yinelenen birime çok yakın olan küçük molekül ağırlıklı bileşenlerin KEY değerlerinin ölçülmesi ile bulunabilir. Genellikle bir çözücünün polimeri çözebilmesi için, çözünebilirlik parametreleri arasında ki farkın ($\delta_1 - \delta_2$) 1.7-2.0' dan küçük olması gerekir.

Kristal yapıli polimerlerin çözünebilirliği amorf yapıdaki polimerlere göre çok düşüktür. Polar olmayan kristal yapıli bir polimer, erime noktasının oldukça altındaki sıcaklıklara, hiç bir çözücüde çözünmez. Polimer ile çözücünün KEY değerlerinin birbirine uysa bile, çözünme olayı yeterince endotermik olduğu için, polimerin çözülmediği görülür. Amorf bölgelere giren çözücü molekülleri polimeri kısmen şişirir, ama kristal yapısını eriterek polimeri çözemez. Polimerin çözülmesi için yüksek sıcaklıklara ısıtılması gerekir.

Polar kristal polimerlerde birçok çözücülerde çözünmez. Ancak polar polimerlerin uygun polar çözücülerle karışması ekzotermik bir olay olduğundan, polar bir polimeri erime noktasının altındaki sıcaklıklarda çözebilen polimerler bulunabilir.

Polimerlerin çözünme veya şişmelerini etkileyen parametreler şunlardır.

a) polimer ve çözücünün kimyasal yapısı: Polimer çözücü uygunluğunu

belirtmek için Hildebrand (78) çözünürlük parametresi δ kullanılır. Aşağıdaki bağıntıda gösterildiği gibi δ , polimerik yapıdaki ikincil kuvvetlerin şiddetini gösteren kohesiv enerji yoğunluğunun (KEY) kareköküne eşittir.

$$\delta = (\text{KEY})^{0.5} = (E_{\text{buh}} / V_1)^{0.5}$$

Burada E_v : Molar buharlaşma enerjisi; V_1 : Sıvının molar hacmi. Çözünürlük parametresinin birimi genellikle $(\text{cal/ml})^{0.5}$ olarak alınır.

Tablo 3.20. Bazı Çözücüler için Çözünürlük Parametreleri (79)

Çözücü	δ (cal/ml) ^{0.5}
N,N-Dimetilformamid	12.1
N,N-Dimetilasetamid	10.8
Dimetilsülfoksit	13.0
Metanol	14.3
Etanol	8.8
Su	23.5
Toluen	8.9

Polimerlerin çözünürlük parametreleri, δ_2 , viskozite ölçümleriyle bulunabilir. Einstein viskozite kuramına göre bir polimer çözeltisinin viskozite sayısı çözeltideki polimer yumaklarının yoğunluğuna su sekilde bağlıdır.

$$[\mu] = 2.5 / \sigma$$

burada $[\mu]$: Viskozite sayısı, σ : polimer yumaklarının yoğunluğudur.

Bu bağıntıya göre iyi çözücü durumunda yumaklar daha çok şişer, yani σ düşer, çözelti viskozitesi artar. Bu özellikten yararlanarak polimerlerin δ_2 değerleri bulunabilir. Bunun için polimerin, δ_1 değerleri belli çözücülerde bir seri konsantrasyonu hazırlanır. Hepsi aynı konsantrasyonlardaki bu çözeltilerin viskoziteleri ölçülür. Maksimum şişme maksimum viskoziteye karşılık gelir. En yüksek viskoziteyi veren çözücünün δ_1 değeri δ_2 değeri olarak alınır.

Tablo 3.21. PBI Polimerlerinin Çözünürlük Parametreleri

Çözgen	Viskozite	δ_2 (cal/ml) ^{0.5}			
		I	II	III	IV
N,N-Dimetilasetamit	0.77	10.8			
N,N-Dimetilformamit	0.45	-	-	12.1	-
Dimetilsülfoksit	0.53	-	13.0	-	-
"	0.47	-	-	13.0	-
"	0.35	-	-	-	13.0
Toluen	-	-	-	-	-
Metanol	-	-	-	-	-
Etanol	-	-	-	-	-

- Viskozite değerleri μ_{inh} %5 lik çözelti hazırlanarak 20 °C da dl/g olarak ölçülmüştür.
- Polimer aprotik çözümler dışındaki çözümlerde çözülüyor.
- Tüm ölçümlerde kullanılan polimer aynı türden seçilmiştir.
- Çözme işlemi 2 saat süreyle 200-210 °C da yapılmıştır.

Polimerin çözünürlüğünü etkileyen diğer parametreler şunlardır,

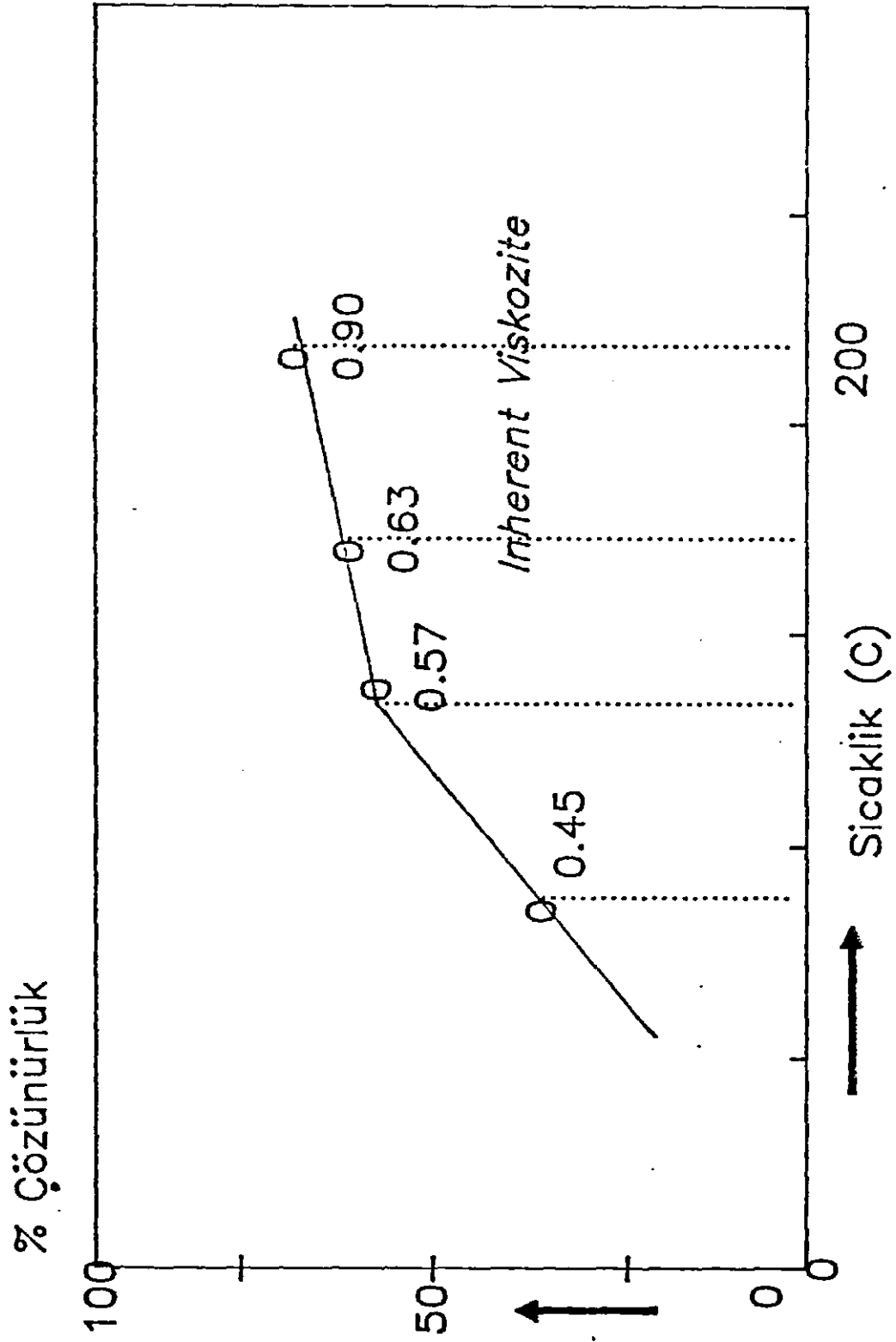
- a) Polimerin molekül ağırlığı
- b) Polimer zincirinin esnekliği
- c) Polimer istiflenme yoğunluğu
- d) Polimer zincirinin kimyasal yapısının heterojenliği
- e) Polimerin amorf ve kristalin yapısı
- f) Çapraz bağlanma
- g) Sıcaklık

PBI polimerinin çözünürlüğünün sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 3.23. de verilmektedir. Sıcaklık ile polimerin çözünürlüğü değiştiği gibi viskozite değerleride artığından δ_2 değeri her sıcaklık için değişir.

Bu deneme için belirli miktardaki PBI numunesi DMAc içinde değişik sıcaklıklarda çözülerek viskozite ölçülmüştür. Viskozite değerlerinden, % çözünürlüğe geçilmiştir. .

3.4.2. PBI polimerlerin i.r. spektroskopik çalışmaları

Polibenzimidazoller ve poliazometinler i.r. spektrumları ile tanımlanabilirler. Polibenzimidazolün amacına uygun yüksek sıcaklık polimeri özelliği gösterebilmesi için imidazol halkasının reaksiyon sonunda kapanması gerekmektedir. i.r. sonuçlarından yeni polimerlerde bu halkanın kapandığı ve tamamı heterosiklik olan imidazollere dönüştüğü görülmektedir. (Şekil 3.24 ve Şekil 3.25)



Şekil 3.23. PBI Çözünürlüğünün Sıcaklığa Bağımlılığı

TABLO 3.22. Polibenzimidazollerin Çözünürlüklerinin Karşılaştırılması

Çözücü	Polimer I	Polimer II	Polimer III	Polimer IV
Sülfürik Asit	+++	+++	+++	+++
DMSO	++	++	+++	+++
DMAc	++	++	+++	+++
NMP	++	++	+++	+++
DMF	+	+	+++	+++
Formik Asit	+	+	+++	+++

a. +++; oda sıcaklığında, ++; Isıtıldığında, +; Kısmen -; Çözülmez

Polibenzimidazollerin yapısal olarak kullanılabilmesi için, çözünür olması gerekmektedir. Çözünürlüğün polimerik yapıda yapılan değişikliklerle değiştiği verilmektedir. Yapıya ilave edilen grupların çözünürlüğü artırdığı deneysel olarak bulunmuştur.

Yapıya ilave edilen izopropiliden ve difenil eter gruplarının çözünürlüğü artırmasının yanısıra, termal kararlı olması ve elde edilen filmlerin esnekliği, bu tür polimerlerin endüstriyel olarak klasik polibenzimidazollerin kullanıldıkları birçok alanda kullanılabileceğini kanıtlamıştır. Yapıdaki tiyofen gruplarının çözünürlüğü artırması ve termal kararlı olması bu tür polimerlerin kullanım alanlarını genişletmiştir.

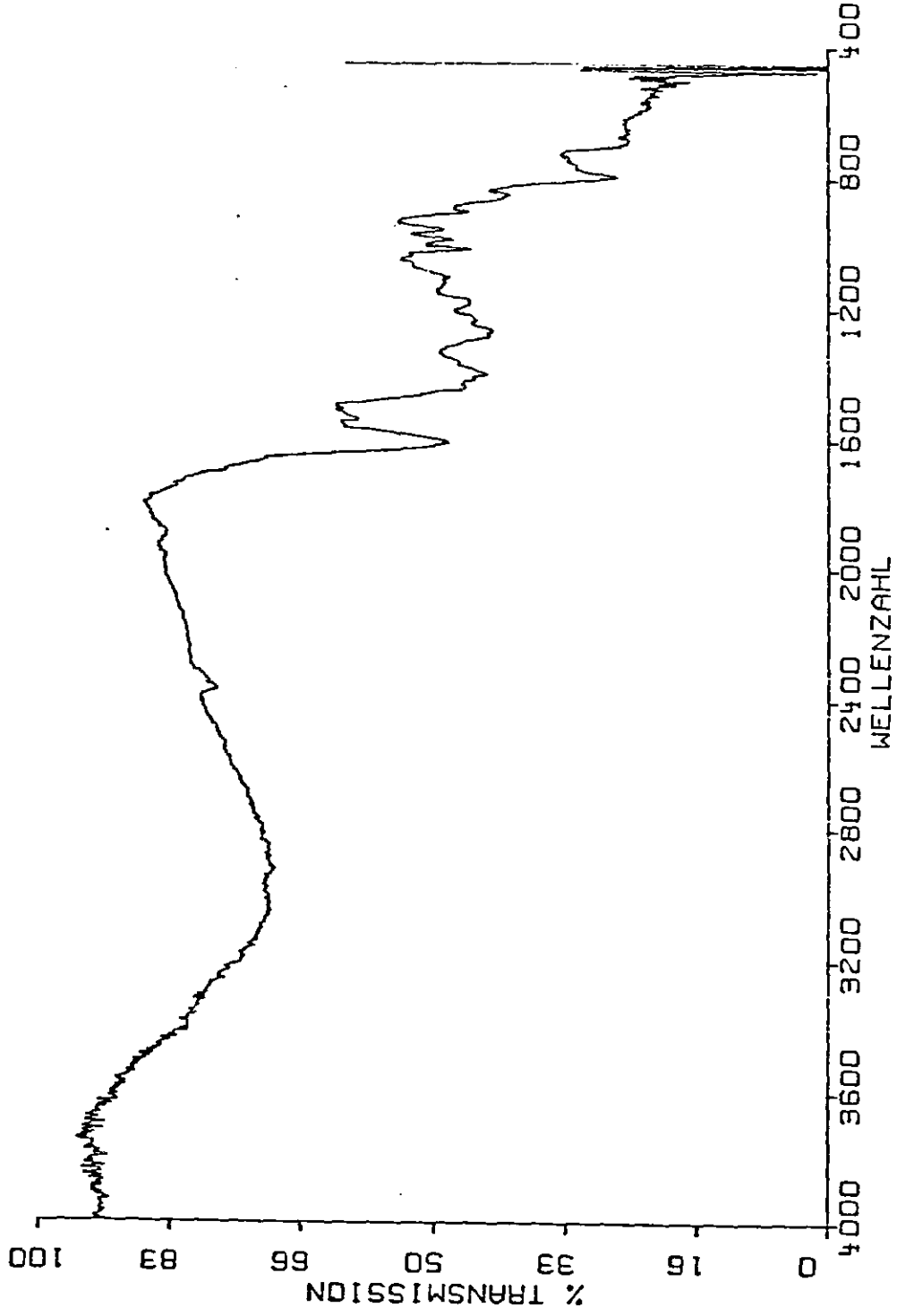
Azometinlerin i.r. spektrumları

- a. 1600 cm^{-1} -C=N-
- b. $1590-1600 \text{ cm}^{-1}$ Aromatik benzen (Komsu)
- c. $3450-3360 \text{ cm}^{-1}$ -N-H- gerilme
- d. $1280 \text{ (s)} \text{ cm}^{-1}$ -C-N- (-C=N=C-) den
- e. $1250 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$ -C-NH- grupları
- f. 1485 cm^{-1} Aromatik halka (Titreşim)

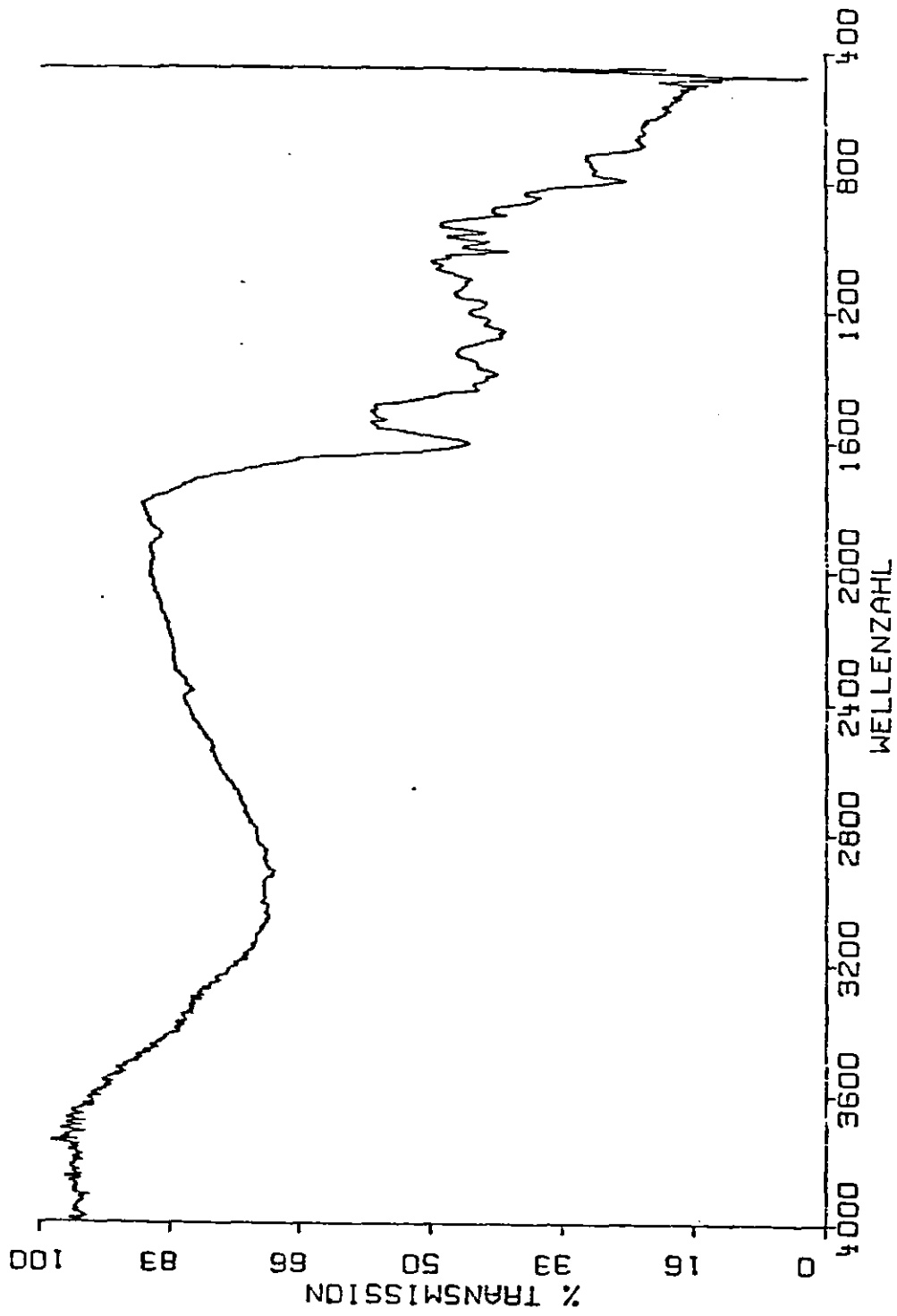
Polibenzimidazollerin i.r. spektrumları

- a. $3600-2800 \text{ cm}^{-1}$ -N-H- (Geniş) piki yerine
iki pik $3450-3360 \text{ cm}^{-1}$ de
- b. 1600 cm^{-1} -C=C- ve -C=N- (Halkadan)
- c. $1600-1625 \text{ cm}^{-1}$ -C=N- gerilme
- d. $1500-1400 \text{ cm}^{-1}$ -C-H- Aromatik
- e. $1450-1400 \text{ cm}^{-1}$ Pikleri yok
- f. 1250 cm^{-1} -C-NH- pikleri yok

Polibenzimidazollerin çalışılmasında n.m.r. kesin pikler vermemesinden ötürü kullanılmamaktadır. δ 6.6 ve δ 8.5 civarında geniş gruplaşmalar aromatik protonlar ve -CH=N- ve -NH₂ piklerinden dolayıdır. Ayrıca benzer gruplaşmalar δ 8.9 ve δ 5.5 de görülmektedir.



Şekil 3.25. PBI Filminin IR Analizi -2-



Şekil 3.24. PBI Filminin IR Analizi -1-

3.4.3. Viskozite moleküler ağırlığı ilişkisi

Bir polimerin tamamiyle karakterize edilebilmesi için ortalama molekül ağırlığının bilinmesi gerekir. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve viskozite ortalama ağırlığı aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir.

$$\eta_{inh} = k (M_v)^b \text{ (Mark-Houwink eşitliği) (80,81)}$$

Bu eşitlik ağırlıkça ortalama molekül ağırlığına bağlı olarak dönüştürülürse;

$$M_v/M_n = 0.93 \text{ bulunur.}$$

Bu değer dağılımın en fazla olduğu hal için geçerli olarak kabul edilir.

DP, polimerizasyon derecesi, p, reaksiyon miktarı, aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesap edilmiştir.

$$DP = 1/(1-p) \text{ veya } DP = (1+r)/(1+r-2rp) ,$$

$$DP = M_v/M_n \text{ (Monomerik üniteye bağlı kalarak)}$$

Burada, r: Stokiyometrik oran, r=1 halinde ikinci eşitlik kullanılmaz.

Şekil 3.26.da polimerin DP sinin stokiyometrik orana bağımlılığı verilmektedir. Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları tasarlanırken, kullanılacak monomerlerin saf olması bu yüzden gereklidir. Çünkü r deki çok küçük değişim DP de ve ortalama molekül ağırlığında önemli farklılıklara neden olur.

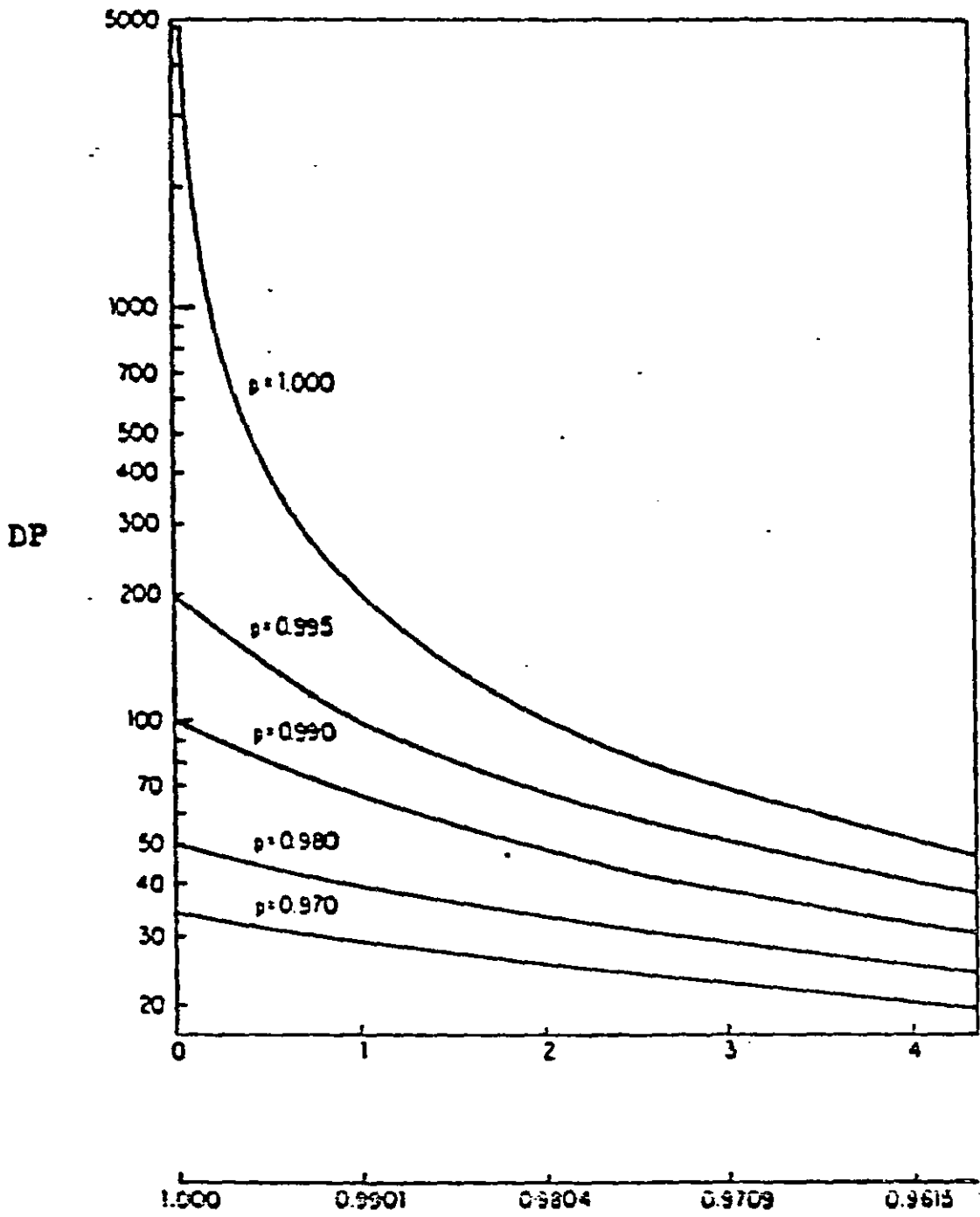
Tablo 3.23. Viskozite Molekül Ağırlığı

Polimer	η_{inh}	$M_v \times 10^4$	$M_v \times 10^4$
1	3.2	22.7	21.1
2	2.8	20.8	19.3
3	2.0	16.8	15.6
4	1.1	11.5	10.6
5	0.9	10.1	9.4
6	0.7	8.6	8.0

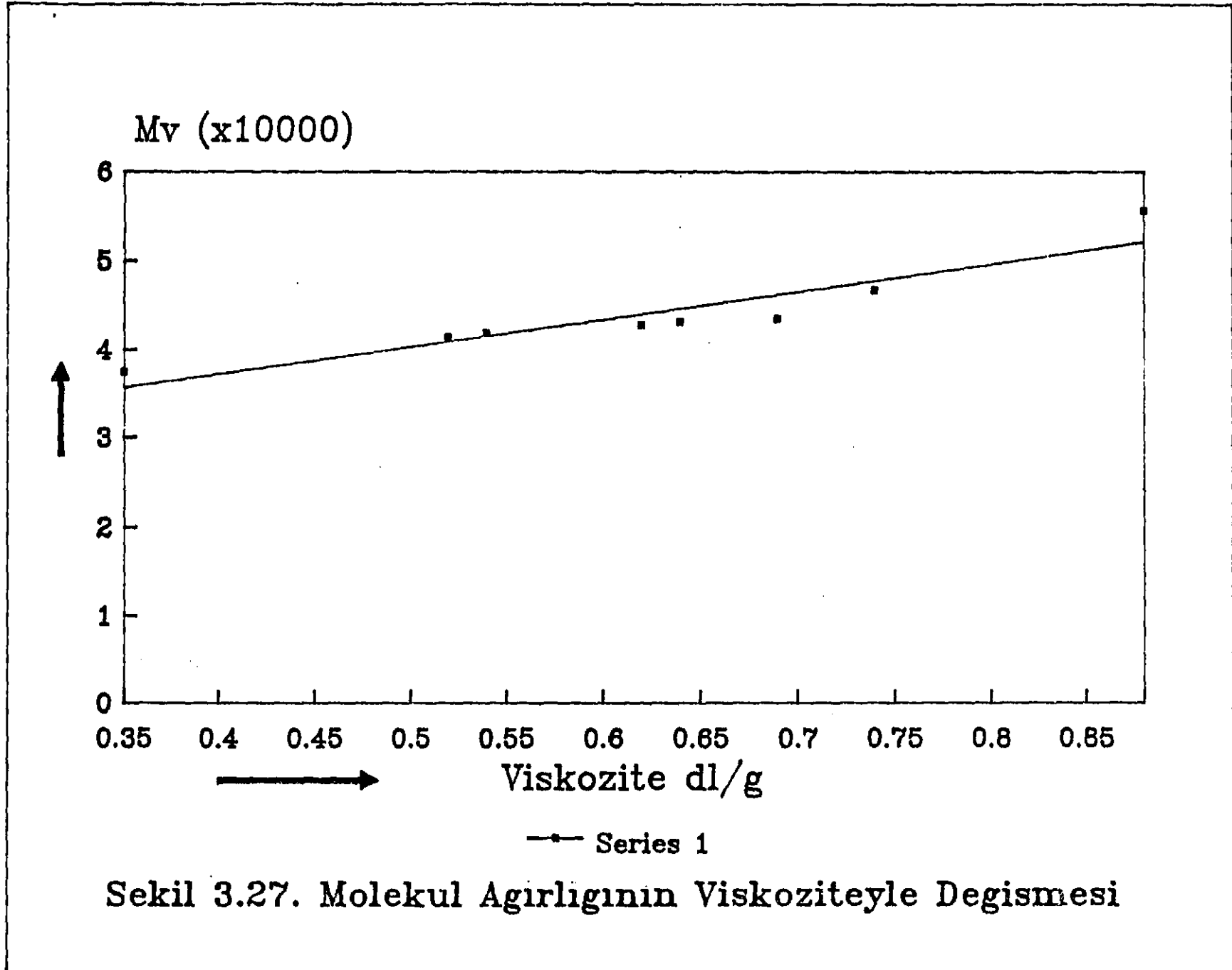
a. Koşullu sabitler; $a = 1.58$, $K = 10^{-6}$

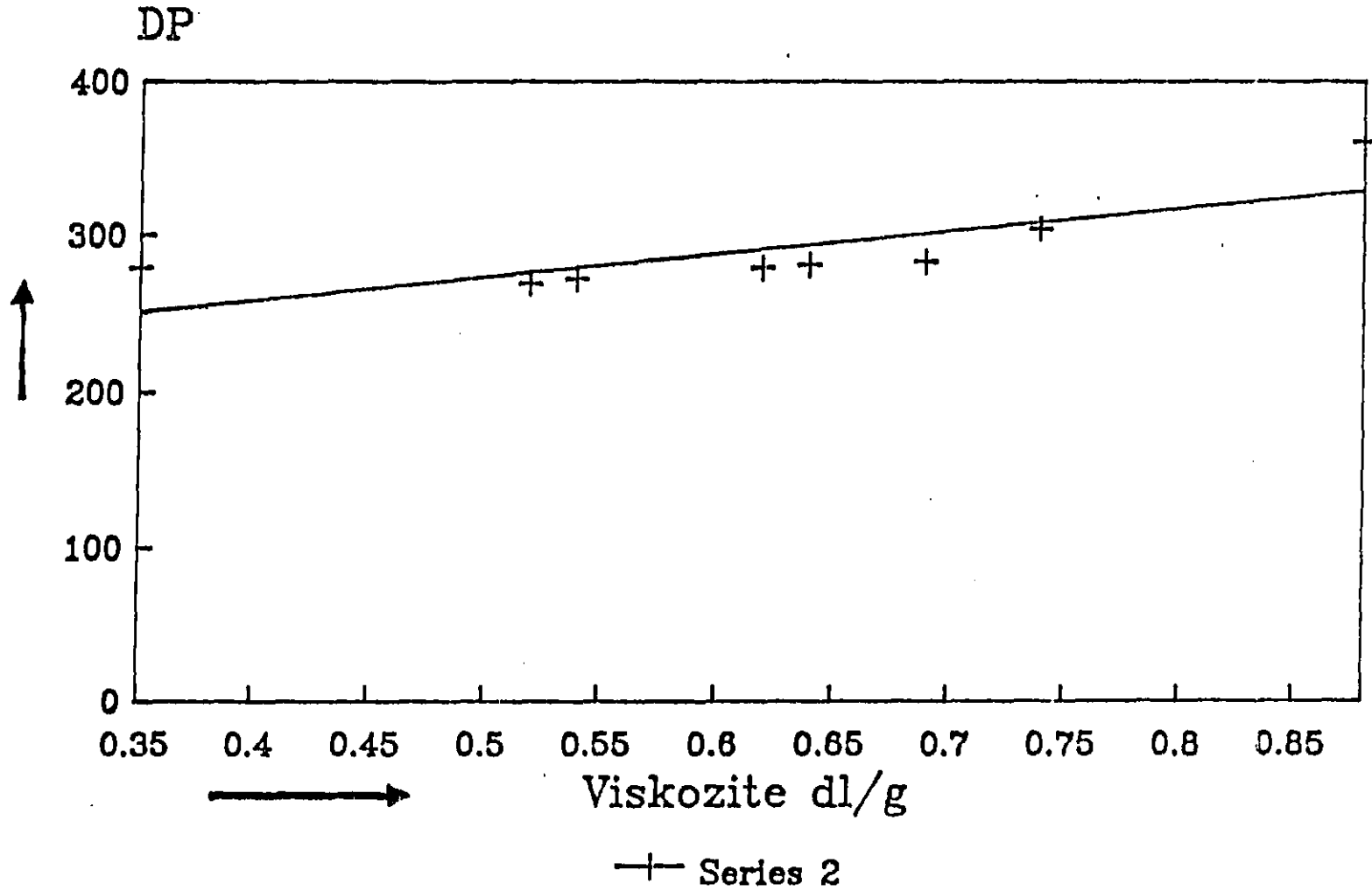
Tablo 3.24. Polibenzimidazoller için DP, p değerleri

Polimer	η_{inh} (dl/g)	$\approx M_v \times 10^4$	DP	p
1	0.62	4.29	279	0.996
2	0.88	5.56	361	0.997
3	0.74	4.68	304	0.996
4	0.35	3.75	244	0.995
5	0.54	4.19	272	0.996
6	0.69	4.36	283	0.996
7	0.52	4.15	269	0.996
8	0.64	4.32	281	0.996



Şekil 3.26. Stokiyometrik Oran





Şekil 3.28. PBI Molekül Ağırlığının DP ile Değişmesi

3.4.4. Termal Analiz

Polimerik materyallerin yüksek sıcaklıklarda kararlılıkları polimerik yapıyla doğrudan ilgilidir. Poliheteroaromatik sınıftan olan PBI film ve fiberleri için aşağıdaki genelleme termal analizlerinin incelenmesi sonucunda verilebilir.

1.Sonuç. Zayıf bağların polimerik yapıda olmaması; homolitik bağ makaslamasının termal degradasyonda önemli bir faktör olmasından ötürü, sp^3 hibritleşmiş karbon atomlarının yani alifatik grupların polimerik yapıda bulunmaması gerekir.

Heterosiklik polimerlerde bu olay gözlenmez. " C-C " bağları, konjüge sistemler, ve oksijen ile kükürt gruplarının aromatik yapıların birleştirilmesinde kullanılması bazı polimerik türler için uygundur.

2.Sonuç. Konjügasyon ve elektronik delokalizasyon; konjügasyon ile aromatik halkanın elektronik delokalizasyonu dolayısıyla, polimerik yapının delokalizasyonu düzlemsel olarak güçlendirilir. bağlarının neden olduğu konjügasyon düzlemsel yapıyı zorlar.

Kararlaştırma enerjisi, polimer ve termal bozunma ürünleri arasında ki iç enerji farkını azaltır.

Aromatik olmayan polimerlerde dE iç enerji farkı fazladır. dE iç enerji farkının azalması ile reaksiyon ekzotermliği düşeceğinden, bu konuda iki reaksiyon arasındaki entropi farkı ihmal edilir. Bu nedenle polibenzimidazoller için bu etki konjugasyon etkisi, gerek yapıya ilave edilen gruplarca gerekse hetero benzimidazol grubunun etkisiyle, termal degradasyon için termodinamiksel etkiyi azaltır.

3.Sonuç. Zincir bükülmezliği (Stiffness); yüksek zincir bükülmezliği

elastikiyeti azaltacağından termal kararlılık artar.

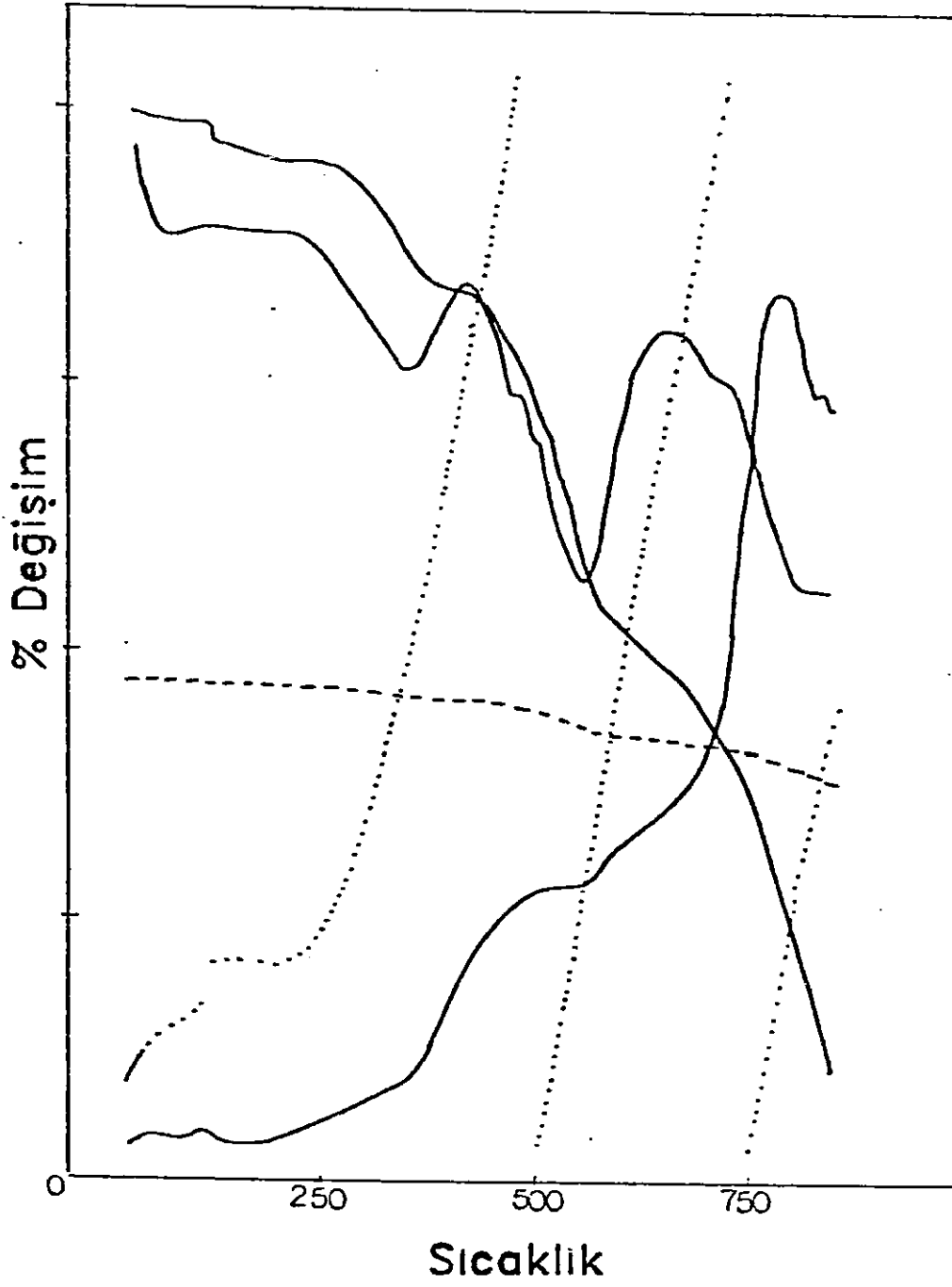
4.Sonuç. Kimyasal yapı değişikliği; termal davranış ve mekaniksek özellikler kimyasal yapıyla doğrudan ilgilidir.

3.4.5. Termal Analitik Bulgular

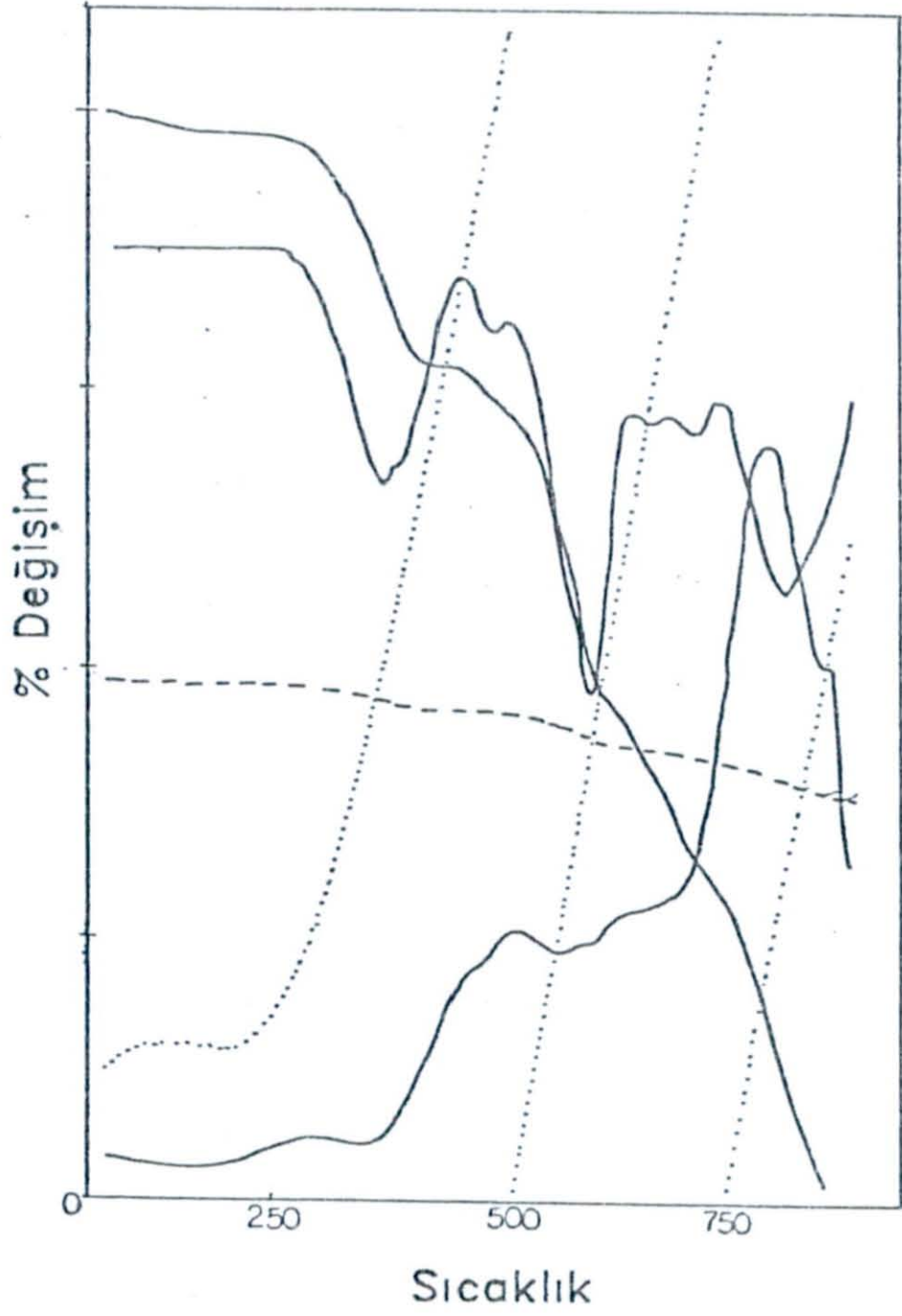
PBI polimerlerinin tamamen karakterize edilebilmeleri amacıyla DTA, TGA ve DTG termal analitik teknikleri kullanılmıştır. Bu analizler sonucu sentezlenen orijinal polimerlerin termal kararlı oldukları anlaşılmıştır.

Sentezlenen bu polimerlerin UV kararlılık testleri yapılmıştır. 428 saat süreyle SUN-TEST uygulanan PBI filmlerinde herhangi bir deformasyon gözlenmemiştir.

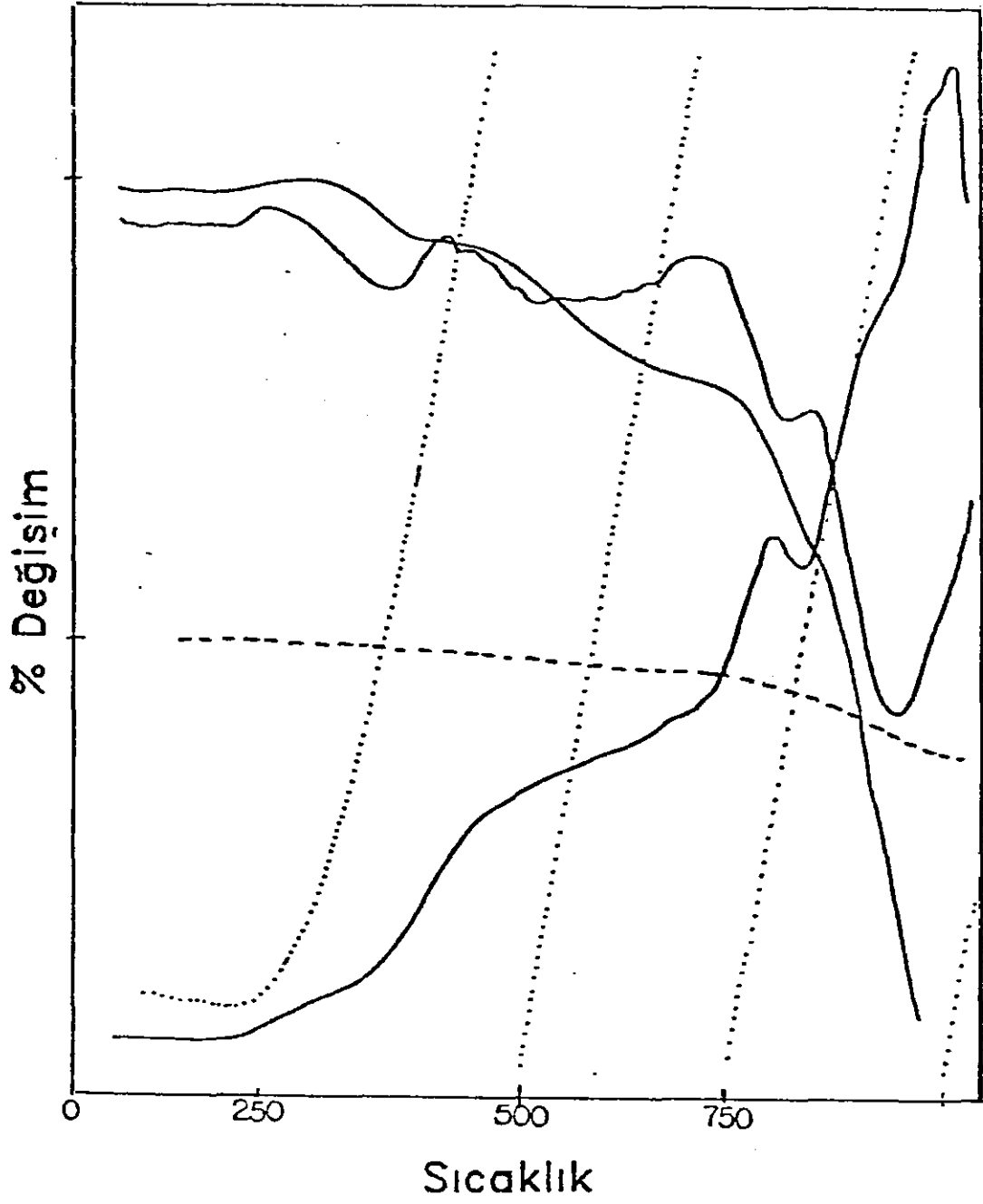
Sentezlenen PBI polimerlerinin UV testinden önce ve sonraki termal analizleri aşağıdaki şekillerde verilmektedir.



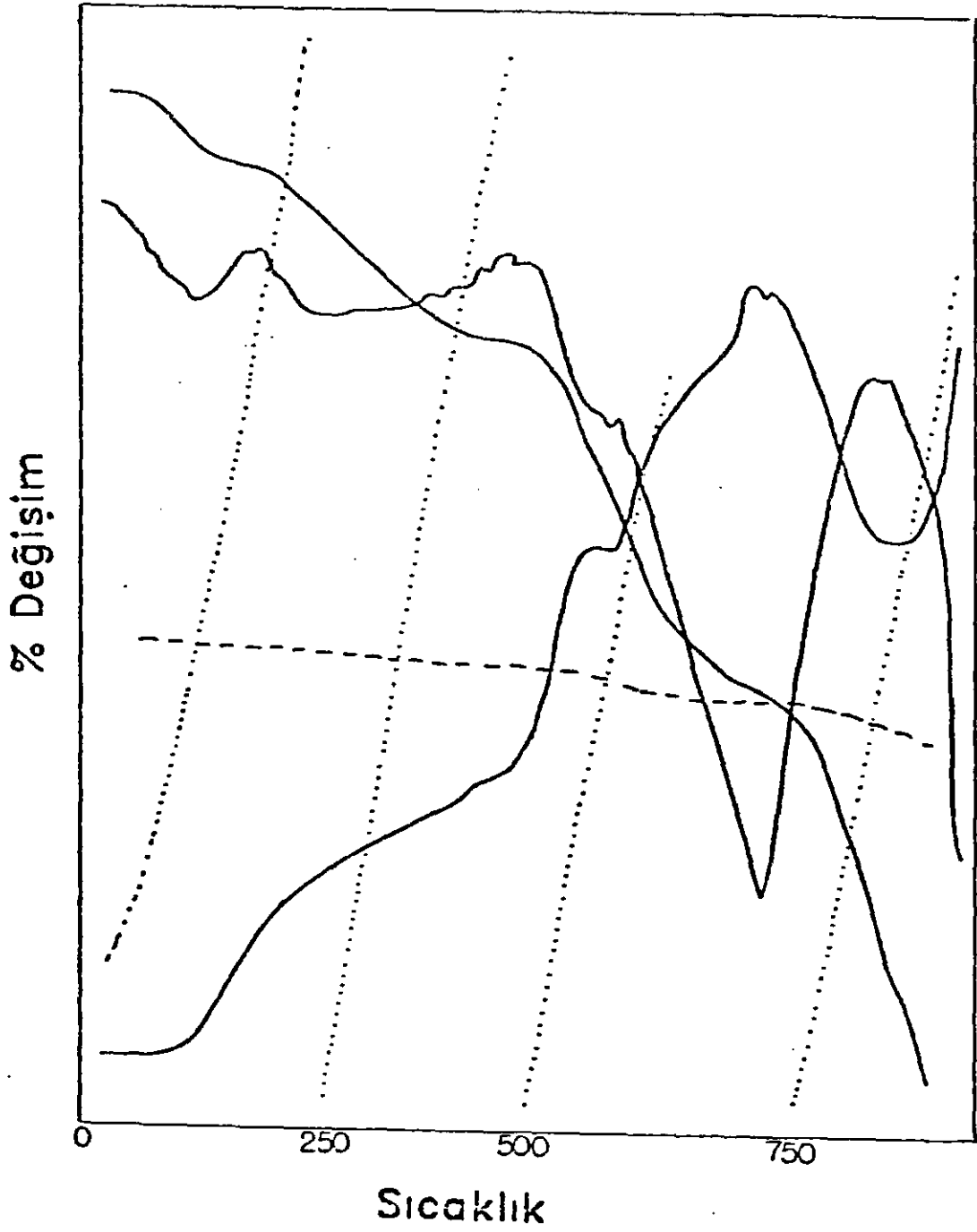
Şekil 3.29. Polimer I in Termal Analizi (10 °C/dk, 22.8 mg, Oksijen atm., DTA-DTG 0.1 mV 120 min/m)



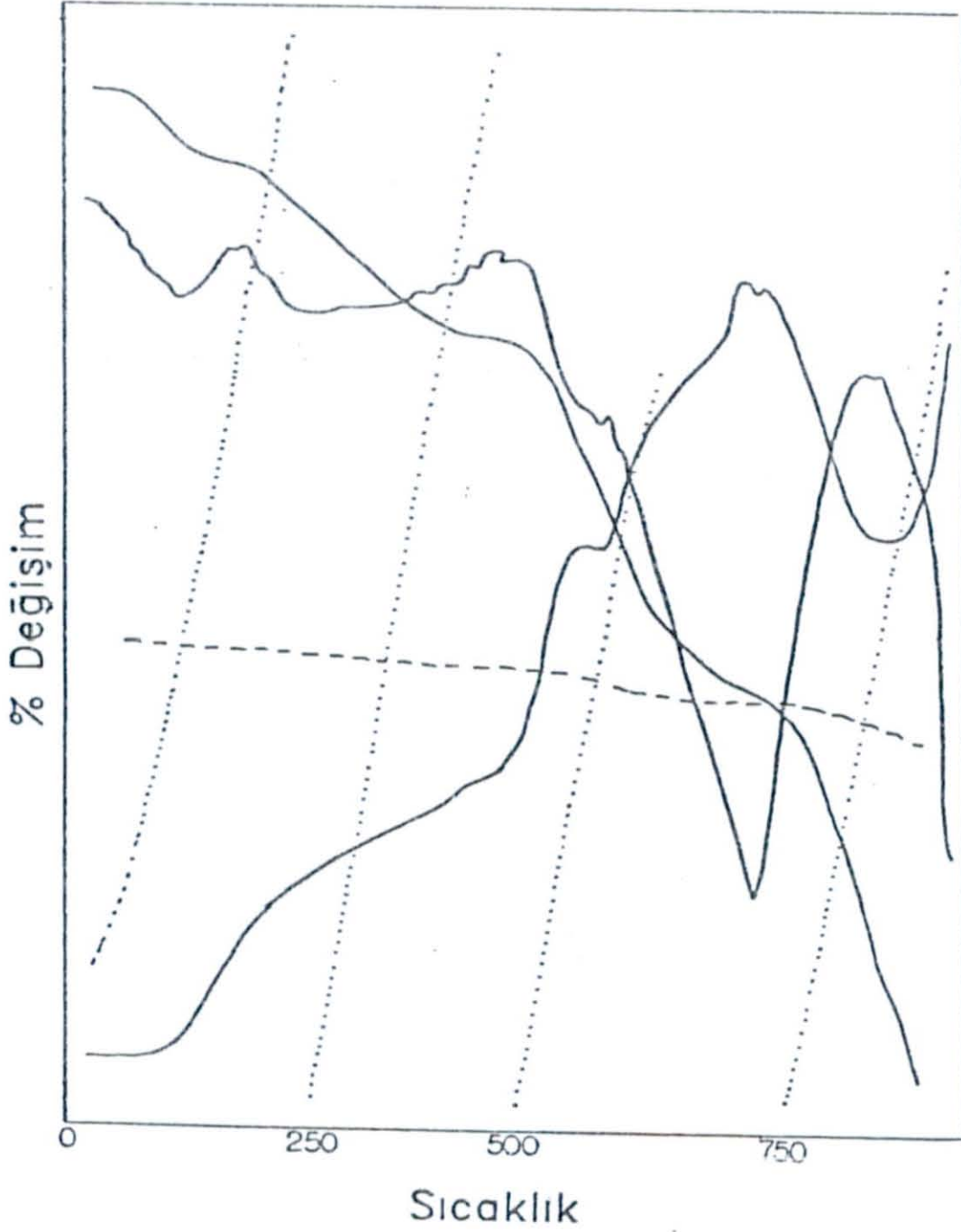
Şekil 3.30. Polimer II nin Termal Analizi (10 °C/dk, 24 mg, O₂ atm.)



Şekil 3.31. Polimer III ün Termal Analizi (10 °C/dk, 22.2 mg, O₂ atm.)



Sekil 3.32. UV testine Maruz Bırakılmış PBI Filminin Termal Analizi
(10 °C/dk, 23.6 mg. O₂ atm.)



Şekil 3.33. Polimer Filminin Termal Analizi (10 °C/dk, 22.3 mg,
O₂ atm.)

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Sentezlenen klasik PBI polimerleri içinde termal kararlı olan polimerler mevcuttur, ancak bu tür polimerlerin çözünürlükleri kısıtlıdır. Bunun sebebi yapıda bulunabilecek sert gruplar olabildiği gibi yapıdaki dallanmalar veya çapraz bağlanmalar olabilir.

Hazırlanan yeni PBI polimerlerinin çözünürlükleri klasik PBI lardan daha fazladır. Ayrıca bu polimerlerin termal kararlılıkları klasik PBI lara benzer özellikler gösterir.

Yapıya ilave edilen difenil eter ve izopropiliden gruplarının çözünürlüğü artırdığı ancak termal kararlılığı etkilemediği deneysel olarak analiz sonuçlarıyla ispatlanmıştır.

Polimerik zincire ilave edilen tiyofen ve fenil grupları içeren PBI polimeri ise termal kararlı ve çözünürlüğü fazla olmasına rağmen, esnek değildir. Termal kararlılık yapıdaki sertlikten dolayıdır.

Sentezlenen yeni PBI polimerleri Yüksek Tg ve Tm değerlerine sahiptir. Yapı-Özellik ilişkisi açısından bakıldığında bu tür polimerlerin üstün özellikleri anlaşılmaktadır.

Proses açısından sentezi kolay çözünür polimerler bu monomerlerle sentezlendiği gibi, Tg ve Tm değerlerinde değişiklik olmamıştır.

Polimerlerin mekaniksel özellikleri Tg ve Tm değerlerine bağlı olduğundan bu özellikler, bu tür polimerlerden hazırlanabilecek materyallerin özellikleri, sır çatlağı, sürünme ve geçirgenlik, açısından oldukça önemlidir.

Bu nedenle yüksek Tg değerlerinde polimer, termoplastik, fiber, yüksek sıcaklık filmleri ve adhesif olarak kullanılabilir.

Tg değerinin yanısıra Tm değeride önemli polimerik özelliktir. Çünkü bu sıcaklık proses açısından oldukça önemlidir.

Polimerik materyal tasarlanırken, Tg ve Tm değerlerinin uygun kombinasyonda olması istenmiştir. Bu nedenle polimerik yapı

değiştirilerek kullanım farklılıkları yaratılmıştır.

Polimerik yapı değişikliği ile tasarlanan yeni PBI polimerlerinin Tg ve Tm değerleri ve TGA analizi bu tür polimerlerin yüksek sıcaklık ve kimyasal dayanıklılığın gerektiği alanlarda üstün nitelikli materyal olarak kullanılabilceğini kanıtlamaktadır. Ayrıca yapıya ilave edilen sülfonik ve fosforik asit gruplarıyla polimer modifiye edilerek yanmazlık ve kimyasal kararlılık, termal kararlılığı değiştirmeksizin sağlanmıştır. Modifikasyon ile elyaflarda SEM fotoğraflarından anlaşılacağı gibi elyaf açısından değişiklik gözlenmemiştir.

Tg/Tm oranınının 1.8 olması ve polimerlerin ısısasal ve kimyasal kararlılıklarınının oksijen atmosferinde yüksek olması, bu tür monomerlerden çözülebilir ve kararlı yüksek sıcaklık formasyonuna uygun polimerlerin hazırlanabileceğini göstermektedir.

Tek kademeli çözelti polikondenzasyonu ile sentezlenen polimerlerin elyaf niteliğinde olması, bu metodun klasik metotlara üstünlüğünü kanıtlamıştır. Ayrıca bu metotla telomerize, dallanmış veya çapraz bağlı polimerler sentezlenebildiğinden bu yeni metodun kullanılabilirliğini ve reaksiyon koşullarınının denetlenmesi açısından teknolojiye uygulanabilirliği gösterilmiştir.

Tek kademeli çözelti polikondenzasyonu veya klasik metotlarla sentezlenen PBI lardan elde edilen elyaf yanmaz, termal kararlı ve kimyasal kararlı olup teknolojik olarak yüksek sıcaklık kullanımının gerektiği tüm alanlarda kullanılabilcek niteliktedir.

Tetraamin monomeri TAB'ın laboratuvar koşullarında %35 verimle sentezlenmesi ile elyaf hazırlama, proses ve kimyasallar açısından ekonomiktir.

İleriye yönelik çalışmalarda, sentezi ve prosesi tamamlanan PBI polimerlerinin adhesif, dolgu maddesi, asit giderici, resin, izalatör yanmaz ve kimyasal kararlı separatör alanlarında kullanılmasının denenmesi ile PBI resininin biyolojik ayrıştırmalarda ve gaz filtrasyonunda denenmesi düşünülebilir.

Elde edilen bir seri PBI polimerlerinin gaz kromatografisi kullanılarak karakterizasyonu düşünülen diğer bir çalışma olarak not edilebilir.

KAYNAKLAR

1. P.C. Hiemen, "*Polymer Chemistry*", Marcel Dekker Inc., New York, 1984, p. 13-16.
2. G. Odian, "*Principles of Polymerization*", Wiley Interscience, New York, 1981, p. 14-24.
3. H.R. Allcock, F.W. Lampe, "*Contemporary Polymer Chemistry*", Prentice Hall Inc., New Jersey, 1981, p. 383-385.
4. F.J. Rabek, "*Experimental Methods in Polymer Chemistry*", John Wiley Sons Inc., New York 1980, p.128-130.
5. E. Pişkin, "*Polimer Teknolojisine Giriş*", İnkılap Kitabevi, İstanbul, 1987, p. 35-50.
6. E.P. Cassidy, "*Thermally Stable Polymers*", Marcel Dekker Inc., New York, 1980, 49-59.
7. W.J. Moore, "*Physical Chemistry*", Prentice Hall Inc., New Jersey, 1972, p. 938-945.
8. F. Daniels, R. Alberty, "*Physical Chemistry*", John Wiley Sons Inc., New York, 1975, p. 653-656.
9. A. Tager, "*Physical Chemistry of Polymers*", Mir Publisher, Moscow, 1978, p.417-423.
10. P. Flory, "*Principles of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, 1975, p.564-567.
11. J.R. Zdenek, M. Kuskova, *Die Angewandte Mak. Chemie* 70, 159 (1978).
12. R.M. Fuoss, U.P. Strauss, *J. Polymer Science* 3, 246 (1978).
13. R.W. Singleton, *Applied Polymer Symposia* 9, 133 (1969).
14. M.I. Pope, M.D. Judd, "*Differential Thermal Analysis*", Hyden Inc., 1980, p. 15-25.
15. J.G. Cobler, C.D. Chow, *Anal. Chem. Applic. Rev.* 49, 5, (1977).
16. H.H. Levine, *AFML Technical Report* 64-365-1, (1964).
17. G.L. Hagnauer, B.R. LaLiberte, *J. Appl. Poly. Sci.* 20, 3073, (1976).

18. H.H. Levine, *Ind. Eng. Chem.* 54, 22 (1962).
19. P.M. Hergenrother, *Macromolecules* 7(5), 575 (1975).
20. P.E. Cassidy, D.K. McCarthy, *J. Appl. Poly. Sci.* 12, 1239 (1968).
21. M.J. Richardson, N.G. Savill, *Thermochim. Acta* 12, 221 (1975).
22. H. Vogel, C.S. Marvel, *J. Poly. Sci.* 50, 511 (1961).
23. R.N. DeMartino, *Textile Res. J.* 54(8), 516 (1984).
24. J. Preston, *Applied Polymer Symposia* 9, 137 (1968).
25. C.S. Marvel, *Polymer Letters* 14, 147 (1964).
26. K.R. Sidman, J.B. Gregory, *U.S. Air Force Tech. Doc. Rep.* ASO-TR 72-50 (1971).
27. G.K. Armstrong, *U.S. Air Force Tech. Doc.* AD-164-697 (1973).
28. A.B. Conciotari, E.C. Cheneyev, *Macromol. Synth.* 3, 24 (1978).
29. J.R. Brown, N. Browne, *Aust. Def. Dep. Rep.* AD-AO-32358 (1976).
30. H. Kokekenberg, C.S. Marvel, *J. Poly. Sci.* A-1 8, 3199 (1970).
31. L. Plummer, C.S. Marvel, *J. Poly. Sci.* A-1, 1531, (1964).
32. C.D. Dudgeon, O.J. Vogl, *J. Poly. Sci. Poly. Chem. Ed.* 16, 1815 (1978).
33. C.D. Dudgeon, *Macromol. Sci. Chem.* 11, 1989, (1977).
34. D.N. Gray, L.L. Rouch, E.L. Strauss, *Poly. Prepr.* 8, 1138 (1974).
35. E.W. Neuse, M.S. Loonat, *Macromolecules*, 4, 394 (1973).
36. D. Alelio, *U.S. Patent* 4, 394, 500 (1973).
37. P.T. Kojima, *Poly. J.* 13, 85 (1985).
38. *Polybenzimidazole Technical Bulletin* SF-2 Celenase Corp. 1984.
39. R. Fountain, J.F. Jones, *Society of Manufacturing Eng. Fab. Composites Conf.* MF 85-505, SME (1985).
40. T.V. Narayan, C.S. Marvel, *J. Poly. Sci. Part A-5*, 1113 (1967).
41. R.N. DeMartino, *Text. Res. J.* 54(8), 516 (1984).
42. D.N. Gray, L.L. Rouch, E.L. Strauss, *Poly. Prepr.* 8, 1138 (1977).
43. J. Higgins, C.S. Marvel, *J. Poly. Sci. Part A-1* 8, 171 (1980).
44. N.J. Coville, E.W. Neuse, *J. Org. Chem.* 42, 3485 (1977).
45. Y. Iwakura, Y. Imai, *Makromol Chem.* 176, 23 (1964).

46. R.B. Gosnell, H.H. Levine, *J. Macromol. Sci. Chem.* 3(7), 1381 (1969).
47. V.V. Korshak, *Vysokomol Soedin Ser. A* 21, 122 (1979).
48. T. Kojima, *J. Poly. Sci. Poly. Phy. Ed.* 18, 1791 (1980).
49. T. Kojima, *J. Poly. Sci. Poly. Phy. Ed.* 18, 1673 (1980).
50. G.M. Moelter, *Polymer News* 90 (5), 134 (1983).
51. C. Wilard, *U.S. Patent* 3,720,607-13 (1973).
52. H.L. Friedman, G.A. Griffith, H.W. Goldstein, *Technical Report ML-TDR-64-274* (1967).
53. F.J. Salvano, *Department of Applied Science*, Brookheaven National Laboratories, (1985).
54. P.M. Hergenrother, *Chemtech*, 497 (1984).
55. PBI in Fire Service Applications, *Technical Bulletin*, Celanese Corp. (1985).
56. PBI Protective Hoods, *Technical Bulletin* HPF-P3, Celanese Corp. (1984).
57. Polybenzimidazole Polymer, *Technical Bulletin* SF-2, Celanese Corp. (1984).
58. A. Trieshler, H.H. Levine, *J. Appl. Poly. Sci.* 13, 101 (1979).
59. F.J. Goetz, *J. Heterocyclic Chem.* 5, 509 (1968).
60. O. Vogl, C.D. Dudgeon, *J. Poly. Sci.* 16, 1815 (1978).
61. M.G. Loudon, "*Organic Chemistry*" Purdue Univ., Addison-Wesley Inc., Massachusetts, 1984, p. 740.
62. E. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 40 (1949).
63. S.J. Lapporte, *J. Org. Chem.* 27, 3098 (1962).
64. R.H. Dewolfe, "*Carbocyclic Acid Derivatives*", Academic Press, New York, 1970, p.1.
65. A. Pinner, *Chem. Ber.* 16, 1643 (1883).
66. R.C. Graham, J.J. Karnovsky, *J. Histochem. Cytochem.* 14, 291 (1966).
67. A.M. Seligman, *J. Cell Biol.* 43, 275 (1968).

68. J.S. Harker, *Science* 175, 991 (1972).
69. J.S. Harker, *Histochemie* 30, 201 (1972).
70. J.S. Harker, *Electron Microscopy of Enzymes IV*, 245 (1975).
71. N.D. Ghatge, J.Y. Jadhav, *J. Poly. Sci.* 22, 1565 (1984).
72. N.D. Ghatge, J.Y. Jadhav, *J. Poly. Sci.* 21, 3055 (1983).
73. N.D. Ghatge, J.Y. Jadhav, *Synt. React. Inorg. Met. Chem.* 14(1) 83 (1984).
74. J.R. Pratt, N.J. Johnston, *Poly. Eng. Sci.* 16(5), 309 (1976).
75. Y. Imai, N.N. Maldar, M. Kokomoto, *J. Poly. Sci.* 22, 2189 (1984).
76. E.W. Neuse, *Macromolecules* 17, 167 (1982).
77. E.W. Neuse, *J. Organomet. Chem.* 6, 92 (1966).
78. R.B. Gosnell, *J. Macromol. Sci. Chem.* 3, 1381 (1979).
79. *CRC Handbook of Physics*, Student Edition, 1988 E-675.
80. H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Japan.* 48, 1922, (1975).
81. V.V. Rode, *Izv. Akad. Nauk SSSR, ser. Khim.* 2662 (1968).