

66282

T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AROMATİK POLİAMİDLERİN SENTEZİ
VE YÜZEY ÖRTÜ MADDESİ OLARAK
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin DELİGÖZ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
(Kimyasal Teknolojiler Programı)

Danışman : Prof. Dr. Saadet ÖZGÜMÜŞ

HAZİRAN - 1997

66282

T.C.

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AROMATİK POLİAMİDLERİN SENTEZİ
VE YÜZEY ÖRTÜ MADDESİ OLARAK
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hüseyin DELİGÖZ
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
(Kimyasal Teknolojiler Programı)

Danışman : Prof. Dr. Saadet ÖZGÜMÜŞ

HAZİRAN - 1997

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN YAYIN MERKEZİ

ÖNSÖZ

Bu tezde, aromatik poliamidlerin sentezi ve yüzey örtü maddesi olarak kullanımı incelenmiştir.

Yüksek lisans çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleriyle bana her zaman destek olan ve yol gösteren ayrıca tezimin yazılmasında da aynı yakın ilgiyi gördüğüm tez danışmanım sayın Prof. Dr. Saadet Özgümüş'e değerli katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Yüksek lisans çalışmalarım süresince ve tezimin yazılması sırasında bilgi ve deneyimleriyle bana her zaman destek olan Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı başkanı Sayın Prof.Dr. Murat Orbay'a teşekkürlerimi arz ederim.

Yine çalışmalarım esnasında büyük yardımlarını gördüğüm Sayın Prof.Dr. Cemil İbiş, Sayın Prof.Dr. İsmet Gürgey'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım ve tezimin yazılmasında her konuda sıcak ilgi ve desteğini gördüğüm Sayın Yard.Doç.Dr. Tuncer Yalçınyuva'ya ve çalışmalarım esnasında yardımlarını gördüğüm Sayın Yard.Doç.Dr. Ahmet Kaşgöz ve Sayın Yard.Doç.Dr. Gülten Gürdağ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezini hazırladığım süre içinde gösterdikleri anlayış ve büyük yardımlardan ötürü çalışma arkadaşlarım Ar.Gör. Dr. Gamze Güçlü, Ar.Gör. Dr. Tülin Banu İyim, Ar. Gör. Hasine Kaşgöz, Ar. Gör. Işıl Acar, Ar. Gör. H.Çağatay Pakkan , Ar.Gör. Serkan N. Koç'a ve diğer Kimyasal Teknolojiler Anabilim dalı elemanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, cam atölyesi şefi muharrem Güler'e de tezim süresince yapmış olduğu katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

En müstesna teşekkürlerim ise, öğrenim hayatım boyunca bana her zaman ve her konuda destek olan değerli kardeşim Serap (Deligöz) Üngör için olacaktır.

Hüseyin.DELİGÖZ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Araştırma Fonunca desteklenmiştir (Proje No: T-277/301096).

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZ	V
ABSTRACT	VI
I. GİRİŞ	1
1.1. Poliamidlerin Üretim Yöntemleri	1
1.2. Alifatik-Alifatik Poliamidler	4
1.3 Alifatik-Aromatik Poliamidler	5
1.4 Aromatik-Aromatik Poliamidler	6
1.4.1. Tamamen Aromatik Poliamidlerin Elde Edilmesi	9
1.4.1.1. Direkt Polikondenzasyon	9
1.4.1.2. Düşük Sıcaklık Polikondenzasyon	10
1.4.1.3. Ara Yüzey Polimerizasyonu	13
1.4.1.4. Çözelti Polimerizasyonu	13
1.5. Poliamidler Alanında Yapılan Çalışmalar ve Kullanım Alanları	14
1.6. Poliüretanlar	16
1.7. İzosiyanatlar	17
1.7.1. İzosiyanat Gruplarının Kimyasal Reaksiyonları	18
1.7.2. Katalizörler	21
1.7.3. Aromatik İzosiyanatlar	23
1.7.4. Alifatik İzosiyanatlar	24

1.7.5. Bloke İzosiyanatlar	25
1.8. Aromatik Poliamidlerin Isı ve Oksitlenme ile Bozunması	25
1.9. Aromatik Poliamidlerin Isı ile Bozunması	26
II MATERYAL VE METOD	29
2.1. Kimyasal Maddeler	29
2.2. Deneysel Metotlar	29
2.2.1. Aromatik Poliamidlerin Üretimi	29
2.2.1. PFD ve T-Cl'den Hazırlanan Aromatik Poliamidler	29
2.2.1.2. MFD ve T-Cl ile DDFE ve T-Cl'den Hazırlanan Aromatik Poliamitler . .	30
2.2.1.3. Aromatik Poliamidlerin Toluen2,4-diizosiyanat ile Reaksiyon	32
Ürünlerinin Hazırlanması	
2.3. Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri	33
2.3.1. Cihazlar	33
2.3.1.1. Ubbelohde Viskozimetresi	33
2.3.1.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)	33
2.3.1.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)	33
2.3.1.4. Sertlik Tayini	34
2.3.1.5. Adezyon Testi	34
III. BULGULAR	35
3.1. PFD ve T-Cl'den Hazırlanan Aromatik Polamidlere Ait Denemeler	35
3.2. MFD-T-Cl ve DDFE-T-Cl'den Hazırlanan Aromatik Polamidlere Ait	38
Denemeler	
3.3. Poliamidler ile Toluen2,4-di dizosiyanattan Filimlerin Elde Edildiği	39
Denemeler	

IV. TARTIŞMA ve SONUÇ	42
4.1. Poliamidlerin FTIR Spekturumları	45
4.2. Poliamidlerin Isı ve Oksitlenme İle Bozunmaları	46
4.3. Poliamidler ile Toluen2,4-di dizosiyanattan Elde Edilen Filmler ve	56
Özellikleri	
4.4. Filmlerin FTIR Spekturumları	58
4.5. Filmlerin Isı ve Oksitlenme İle Bozunmaları	61
4.6. Filmlerin Adezyon ve Sertlik Özellikleri	63
V. ÖZET	64
V. SUMMARY.	67
VLKAYNAKLAR.	69
VII. ÖZGEÇMİŞ.	74

ÖZ

Aromatik Poliamidlerin Sentezi ve Yüzey Örtü Maddesi Olarak Kullanımının İncelenmesi

Bu çalışmada, aromatik poliamidlerin yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Birinci grup çalışmalarda, öncelikle üzerinde en fazla çalışma yapılmış ve bir ara ürün olarak piyasadan satın alınabilecek bir poliamid olan, Kevlar ticari isimli ürünün monomerleri olan, parafenilendiamin (PFD) ve tereftaloil klorürden (T-Cl) , çözeltide düşük sıcaklık polikondenzasyonu yöntemi ile altı adet poliamid üretimine ait denemeler gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde, T-Cl'ün fiziki durumunun, karıştırmanın, soğutma -banyosunun tipinin ve LiCl kullanılmasıının etkilerini incelemek amacıyla değişik şartlarda çalışılmıştır. Farklı yapıda poliamid eldesi için ise, metafenilendiamin (MFD) ve diaminodifenileter (DDFE) monomerleri kullanılarak, ayrıca iki adet poliamid daha üretilmiştir.

Çalışmaların ikinci kısmında ise, ilk defa bu tezle sunulan çalışmada, yüzey örtü maddesi olarak kullanabilmek amacıyla, elde edilen poliamidlerin, organik çözücülerde çözünebilenlerinden, %80 toluen 2,4- diizosiyanat-%20 toluen 2,6-diizosiyanat karışımı (TDI) ile dibutil kalay dilaurat (DBKDL) katalizörlüğünde reaksiyonundan elde edilen ürünlerden filmler hazırlanmıştır.

Poliamidlerin ve filmlerin FTIR analizleri yapılarak yapıları aydınlatılmaya çalışılmış ve ısı ve oksitlenme ile bozunmaya dayanıklılıkları TG ile incelenmiştir.

Filmlerin adhezyon, sertlik özellikleri ve TGA eğrileri incelendiğinde, DDFE ve T-Cl den elde edilen poliamidden, belirtilen şartlarda TDI ile reaksiyon ile, berrak görünümlü, sertliği ve adhezyonu yüksek, ısı ve oksitlenme ile bozunmaya aromatik poliamidlerden daha dayanıklı, yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilen ürünler elde edilebileceği görülmüştür.

ABSTRACT

Investigation of the Synthesis and the Utilisation of Aromatic polyamides as Surface Coating Material

In this study, the possibility of employment of aromatic polyamides as surface coating material was investigated. In the first part of the study polyamides of commercially known as “KEVLAR” type, which was previously widely investigated and readily available as an intermediate were prepared from paraphenylenediamine (PPD) and terephthaloyl chloride (T-Cl) by low temperature solution polycondensation in six different experiments. In these experiments the effects of physical state of T-Cl, mixing, cooling bath type and employment of LiCl were investigated. Furthermore two polyamides of different structure were prepared from metaphenylenediamine (MPD) and diaminodiphenylether (DDPE) monomers.

In the second part of the study, surface coating films obtained from the products of 80 % toluene 2,4-diisocyanate - 20 % toluene 2,6-diisocyanate (TDI) and polyamides, which can be dissolved in organic solvents, prepared by the catalysis of the dibutyltin dilaurate for the first time.

The structure and the thermal oxidative degradation resistance of polyamides and films were investigated by FTIR and TGA respectively. The adhesion, hardness and TGA curves of the films show that clear surface coatings with high adhesion and hardness with better thermal oxidative resistance than aromatic polyamides can be obtained from the reaction product of DDPE and T-Cl polyamide and TDI.

I. GİRİŞ

Poliamidler, bir diamin ile bir dikarboksilli asidin kondenzasyonu ile oluşan ana polimer zincirinde tekrarlanan birimlerde, amid grupları içeren, genellikle zincirsel yapıdaki polimerlerdir. Diamin ve diasit bileşiğinin her ikisinin de alifatik yapıda olması durumunda "alifatik-alifatik poliamid veya alifatik poliamid", bir tanesinin alifatik, bir tanesinin aromatik yapıda olması durumunda " alifatik-aromatik poliamid veya kısmi aromatik poliamid " , her ikisinin de aromatik yapıda olması durumunda " aromatik -aromatik poliamid veya tamamen aromatik veya aramid " olarak adlandırılırlar. Bir çok poliamid naylon ticari adıyla anılır. Çeşitli yapıdaki poliamidlerin eldesinde, diamin bileşiği olarak, genellikle hekzametilendiamin (HMDA), p-fenilen diamin (PFD) , m-fenilen diamin (MFD) gibi alifatik ve aromatik diaminler, diasit bileşiği olarak da , adipik asit (AA) , tereftalik asit klorürü olan tereftaloil klorür (T-Cl) , izoftalik asit klorürü olan izoftaloil klorür (I-Cl) gibi bileşikler yaygın olarak kullanılmaktadır.

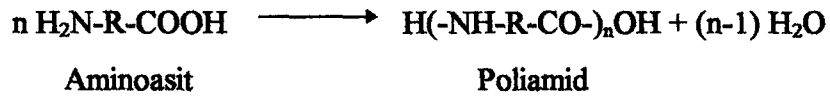
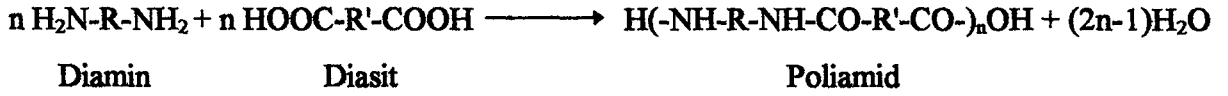
Poliamidler, genel olarak, iki farklı monomerin polimerizasyonu ile elde edildikleri gibi, aminoasit veya kaprolaktam gibi tek bir monomerlerin polimerizasyonu ile de elde edilebilirler.

1.1. Poliamidlerin Üretim Yöntemleri

Poliamidler birçok yöntemle üretilbilmelerine rağmen, ticari olarak önemi olan başlıca üç yöntem vardır¹.

A) *Direkt Amidasyon*: Monomerlerdeki amin gruplarının, karboksil gruplarıyla reaksiyonu sonucunda suyun ayrılmasıyla amid yapısının oluşması reaksiyonu esasına dayanan yöntemidir. En çok kullanılan yöntem budur. Amino asit gibi monomerler durumunda ise, bu gruplar tek bir monomer molekülündedir. İki monomerin kondenzasyonu ile elde edilen zincirsel

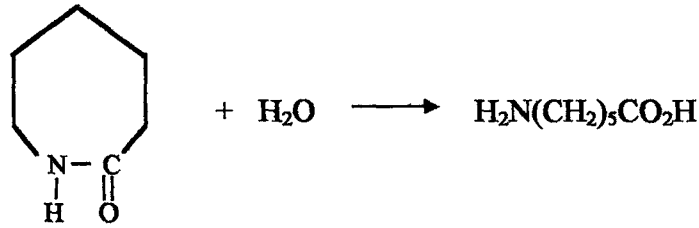
poliamidlerin ve aminoasitler gibi difonksiyonel monomerin homopolimerizasyonundan oluşan poliamidlerin oluşum reaksiyonları ve yapısal formülleri aşağıda gösterildiği şekildedir.

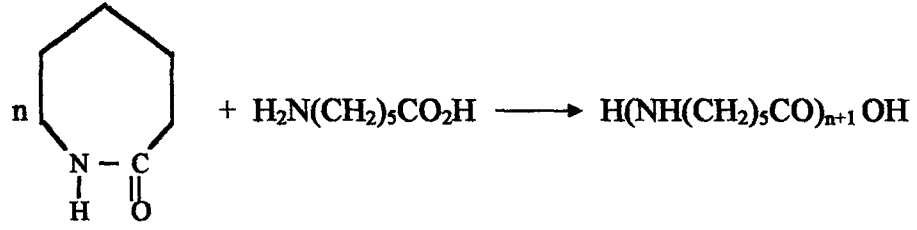


Burada R, R' monomerlerdeki fonksiyonel gruplar arasındaki zincirleri , n ise polimerizasyon derecesini veya polimer zincirindeki tekrarlanan ünite sayısını göstermektedir.

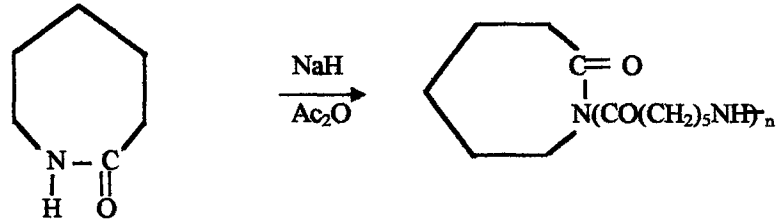
B) *Halka Açılması Polimerizasyonu*: Yüksek molekül ağırlıklı polimerleri hazırlamak için en çok uygulanan yöntem olup aşağıda belirtilen reaksiyonlar esasına dayanmaktadır.

1.Yüksek sıcaklık polimerizasyonu: Reaksiyon su, aminoasit veya aminkarboksilat gibi başlatıcılar kullanılması durumunda meydana gelmektedir.

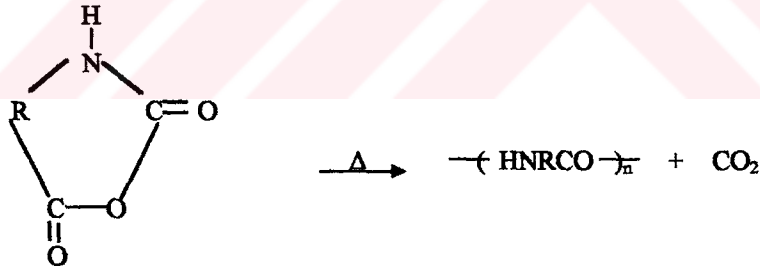




2. Düşük sıcaklık anyonik polimerizasyon: Bu yöntemde halka açılması, ortamda kuvvetli bir bazın bulunmasıyla meydana gelir.

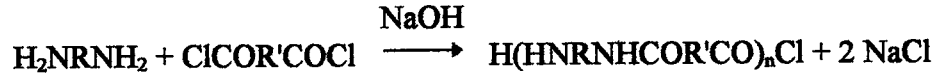


3. N-karboksianhidritler gibi bileşiklerin halka açılması polimerizasyonu: Bu reaksiyon ise bilhassa yüksek molekül ağırlıklı poli (α -aminoasit) lerin eldesi için kullanılmakta olup, halka açılması esnasında CO_2 çıkışı meydana gelir.



C) Düşük sıcaklık polikondenzasyonu: Aromatik poliamidler gibi, yüksek sıcaklıkta eriyen poliamidleri üretmek için kullanılan önemli bir yöntem olup, genellikle aşağıda belirtilen reaksiyonlar esasına dayanmaktadır.

1. Arayüzey polimerizasyonu: Bu yöntemde iki fazlı sistemde çalışılır. Birinci faz organik faz olup, suda çözünmeyen çözücü içindeki diasitklorürü içerir. İkinci faz ise, sulu faz olup, diamin ve alkali içerir. Polimerizasyon, aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi, bu iki karışmayan fazın ara yüzeyinde meydana gelir.



2. Çözelti polimerizasyonu: Bu yöntemde ise, yalnızca bir faz vardır ve bir organik madde asit tutucu olarak ortama ilave edilir.



Burada R, R', R'' monomerlerdeki fonksiyonel gruplar arasındaki zincirleri , n ise polimerizasyon derecesini veya polimer zincirindeki tekrarlanan ünite sayısını göstermektedir. Zayıf aromatik bazlarla, polimerizasyonun tamamlanmasını sağlamak için, bazen asit tutucular gerekli olmayabilir. İnert bir çözücü içinde, amino asit hidroklorürün ısıtılması ile , oluşan HCl'i uzaklaştırarak poliamidasyona devam edilir.

1.2. Alifatik-Alifatik Poliamidler(Alifatik Poliamidler)

Alifatik diaminlerin, alifatik diasitlerle reaksiyonlarından oluşmaktadır. Bunların en bilineni Nylon 6,6 ticari adı ile bilinen poli(heksametilenadipamid)dir. Nylon kelimesinden sonraki rakamların adedi, polimerin kaç monomerden oluştuğunu, iki adetse iki monomerden, bir adetse tek monomerden oluştuğunu gösterir. İki monomer durumunda, birinci rakam

Naylon 6,6, 6 karbonlu diamin HMDA ve 6 karbonlu diasit AA'ten elde edilmektedir. Aynı şekilde Naylon 2,6 , 2,8 ve 6,10 gibi poliamidler karşıt gelen düz zincirli diamin ve diasit'ten elde edilirler. Naylon 6'nın üretimi ise, 6 karbon atomlu ϵ -aminokaproikasidin (Kapolaktam) homopolimerizasyonu ile yapılmaktadır. Naylonlar 25°C'deki su, kaynar su ve %10'luk NaOH (85°C'de 16 saat) 'te bozunmazlar fakat sulu asitlerde ise daha hızlı bozunurlar.

Naylonlar genel olarak sentetik elyaf üretiminde kullanılırlar. Naylon 6,6 'nın U.S.A.'de 1938 de ortaya çıkması^{2,3} ve Naylon 6'nın 1941-1942 de üretilmesi ile bütün sentetik elyafların tüketimi hızla artmıştır.

Naylonların diğer sentetik ve doğal elyaflara göre , düşük spesifik yoğunluk, yüksek dayanım ve iyi sağlamlık yönünden avantajları vardır. Kullanım alanları olarak halılar, çoraplar, fırçalar ve tekstil ürünleri sayılabilirler. Nylon 6,6 'nın ticari gelişiminden sonra da fenol ve HMDA'den ayrı bir poliamid üretilmiştir.

Naylon 6,6 ve Naylon 6'dan başka alifatik yapıli poliamidlere örnek olarak, Poli(propiolaktam) Naylon-3, Poli(pirolidon) Naylon-4, Poli(ω -enantamid) Naylon-7, Poli(kaprilaktam) Naylon-8 gösterilebilir.

1.3. Alifatik-Aromatik Poliamidler (Kısmi Aromatik Poliamidler)

Bu tip poliamidlerin, monomerlerinden, genellikle diamin bileşiiği alifatik yapıda, diasit bileşiiği ise aromatik yapıdadır. Alifatik- Alifatik poliamidlere nazaran biraz daha yüksek sıcaklıklarda özelliklerini daha iyi koruyan ve sıcaklığa karşı daha yüksek dayanıklılık gösteren alifatik-aromatik poliamidlere tipik bir örnek Naylon 6,T adı ile bilinen hekzametilen tereftalamid'dir. Fakat bu tür poliamidlerin ticari bir önemi yoktur. Çünkü bu tip polimerlerin, düşük erime noktalı olanları alifatik-alifatik polimerlere karşı yeterli derecede avantaj sağlamazlar. Naylon 6,T gibi yüksek erime noktalı (370 °C) olanlar ise, tamamen aromatik poliamidlere nazaran sıcaklığa karşı dayanıklılıkları daha düşüktür.

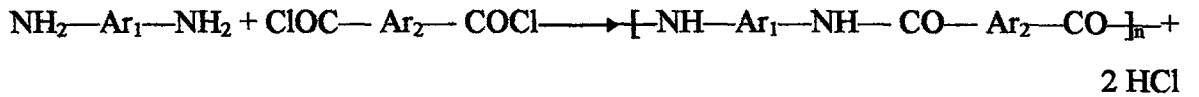
Aromatik yapı içeren, ara ürünler genellikle tek harfle veya ilgili halka yapısına ait kısa kombinasyonlarla gösterilebilirler. Örneğin tereftalik asit (TFA) ve izoftalik asit (IFA) yaygın olarak T ve I olarak gösterilirler. Böylece Nylon 6,T HMDA veTFA' ten oluşan bir poliamidi temsil eder.

Alifatik-aromatik poliamidlerin, alifatik-alifatik poliamidlere nazaran çözünürlükleri daha azdır ve ancak triflorasetik asit ve sülfat asidinde çözünürler.

Üzerinde en çok çalışılan alifatik-aromatik poliamid, ucuz ara ürünler, iyi çekme özellikleri, 200 °C 'a kadar boyutsal kararlılık gibi özellikleri nedeniyle sadece Nylon 6,Tdir. Bu özelliklerinin yanında , eriyikten çekme işlemi için yüksek erime sıcaklığı ihtiyacı, sülfat asidi, trifloroasetik asit gibi güçlü çözücülerde çözünebilme ve üretilmeleri için kısmen pahalı polimerizasyon yöntemlerine (arayüzey polimerizasyonu ve katı faz polimerizasyonu gibi) ihtiyaç duyulması gibi güçlüklerle karşılaşmaktadır.

1.4. Aromatik-Aromatik Poliamidler (Tamamen Aromatik Poliamidler)

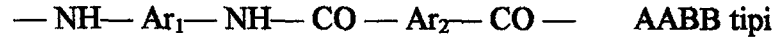
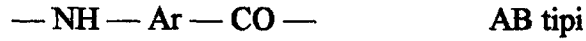
Aromatik poliamidler veya aramidler ısıya dayanıklı (Heat-Resistant) polimerler sınıfının en önemli üyelerindendir. Aromatik poliamidler, genel olarak aromatik diasit klorürleri ile aromatik diaminlerin bir amid çözücü içerisinde, aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi düşük sıcaklık polikondenzasyonu ile sentez edilirler ve çözeltiden elyaf ve film olarak elde edilebilirler.



Ar₁ ve Ar₂: Farklı veya aynı aromatik gruplar olabilir, n ise tekrarlanan birim sayısıdır.

Meta yapıdan, tamamen para yapıya kadar değişen çeşitli aromatik poliamidleri alifatik poliamidlerden ayırmak için "Aramidler" diye isimlendirilmektedirler. Aromatik poliamidler, alifatik poliamidlere nazaran daha yüksek sıcaklık dayanımı, yüksek kimyasal direnç ve daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m)'na sahiptirler.

Aromatik poliamidler başlangıç monomerlerine göre, polimerde $-(NH)-$ ve $-(CO)-$ tekrarlanan ünitelerdeki uç gruplar olması durumunda, aşağıda görüldüğü gibi AB ve AABB tipleri olarak başlıca iki yapıda elde edilebilirler⁴.



Ar_1 ve Ar_2 : Farklı veya aynı aromatik gruplar olabilir.

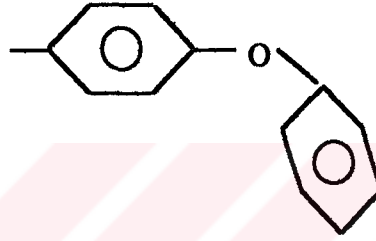
Aromatik poliamidler, 1950'lerden sonra Naylon'un hızlı endüstriyel gelişimi nedeniyle önem kazanmış⁴ ve sentez işlemlerinde ise 1960'lardan sonra büyük derecede gelişme görülmüştür. Para yapısında aromatik üniteler içeren poliamidler, reaksiyon ortamında çözünmez fakat H_2SO_4 ve HF gibi kuvvetli asitler de çözünürler⁴⁻⁶. Bu tür polimerlere ait sıvı kristalin davranışları Kwolek tarafından gözlenmiştir^{4,5,7}.

Genelde aromatik poliamidler, ürünün özelliklerini değiştirmek için çeşitli yollarla modifiye edilirler. Bu yöntemler, değişik yapıdaki monomerler (para ve meta bileşikleri) kullanmak, veya sübstitüye monomerler kullanmaktır. Bu şekilde modifiye edilen polimerlerin fiziksel özelliklerinde değişimler gözlenmiştir.

İlk üretilen aromatik poliamidlerden olan meta yapıdaki poli(m-fenilen isoftalamid), polimerizasyon ortamında çözünürken, para yapıdaki poli(p-fenilen tereftalamid) ise polimerizasyon ortamında çözünmez. Sübstitüye polimerler ise, tekabül eden sübstitüye olmayan polimerlere nazaran daha düşük T_g ve T_m değerlerine ve daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Metil, kloro ve bromo sübstitüye (para yapısında) monomerler çözünürlük ve erime

özelliklerini değiştirmek için büyük ölçüde kullanılırlar. Yapılan birçok araştırma sonucunda, süstitüye monomerlerden hazırlanan polimerlerin süstitüye olmayanlardan hazırlanan polimerlere nazaran, sıcaklığa dayanıklılıklarının daha düşük olduğu görülmüştür⁷.

Polimerin zincirsel yapısının sertliğini azaltmak için ise, siklik üniteler arasına esnekliğı sağlayacak açısai köprü üniteleri eklenebilir. Bu durum ise —O—, —CO—, —CH₂—, —(CH₃)₂—, —S—, —SO₂— gibi atomların veya ünitelerin varlığı ile sağlanabilir. Örneğin, 4,4' diamino difenileter (DDFE) monomerinin kullanılması durumunda, polimer zincirindeki hareketlilik ve zincir eğilmesi şematik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Aromatik poliamidler, genellikle renksiz, yüksek erime noktalı (>300 °C), kristal yapıli polimerlerdir. Bu polimerler için camsı geçiş sıcaklık aralığı (T_g) 250-400 °C'dir. Termogravimetrik analiz (TGA) incelemeleri, inert atmosferdeki bozunmanın 425-550 °C' da başladığını göstermektedir⁸. Yüksek sıcaklıklarda, (200-300°C) uzun süreli termal stabiliteye sahiptirler^{3,8} ve fiziksel ve elektriksel özelliklerini korurlar, yüksek gerilme dayanımı ve iyi boyutsal kararlılık gösterirler. Alevlenmeye karşı dirençlidirler, yüksek sertliğe ve yüksek dielektrik sabitine sahiptirler, radyasyon ile iyonizasyona karşı dirençlidirler.

Aromatik poliamidler güçlükle yanarlar ve yanma esnasında etkin bir termal izolatör olan kalın bir tabaka (char) oluşturdıklarından koruyucu kumaş üretimi için çok kullanışlıdır.

Kimyasal maddelere karşı dayanıklılıkları yüksektir. Kristal yapıli aromatik poliamidlerin çözücüler tarafından hidroliz veya bozunmaya karşı dirençleri genellikle çok iyidir⁵. Sert zincirli tamamen aromatik poliamidler sadece birkaç çözücüde çözünür. Birçoğu H₂SO₄, HF , metan sülfonik asit gibi kuvvetli çözücülerde çözünebilirler. Alifatik poliamidler için, iyi bir

çözücü olan formik asit ve m- krezol'de çözünmezler. Tamamen aromatik poliamidler, LiCl, CaCl₂ ve diğer metal halojenür varlığında hexametilenfosforiktriamid (HMPA), N-metil-2-pirolidon (NMP-2), dimetilasetamid (DMAc) gibi amid çözücülerde çok az çözünürler^{4,9}. Kopolimerizasyon ve substitüsyon gibi modifikasyonlarla organik çözücülerdeki çözünürlükleri iyileştirilebilir.

Bazı aromatik poliamidler, doğal ve diğer sentetik polimerlere göre özelliklerini daha uzun süre koruyan, yüksek sıcaklığa dayanıklı elyaf ve film üretimi için uygundur. Başlıca kullanım alanları koruyucu elbise, taşıyıcı bant, elektrik yalıtıcı olması nedeniyle askeri ve endüstriyel amaçlı olarak yüksek sıcaklığa dayanıklı giysilerdedir.

1.4.1. Tamamen Aromatik Poliamidlerin Elde Edilmesi

Orta ve yüksek molekül ağırlıklı aromatik poliamidlerin hazırlanması için genel olarak iki yöntem kullanılmaktadır: çözelti içinde gerçekleştirilen, fosfitler ve metal tuzlarının kullanıldığı direkt polikondenzasyon¹⁰⁻¹⁹ ve düşük sıcaklık polikondenzasyonu^{6,20-28} yöntemleridir. Düşük sıcaklık polikondenzasyonu yöntemi ise iki şekilde uygulanır. Bunlar arayüzey polikondenzasyonu olarak bilinen iki fazlı proses ve çözelti polikondenzasyonu denilen tek sıvı fazlı proses yöntemleridir²⁹⁻³¹.

1.4.1.1. Direkt Polikondenzasyon

Bu yöntemde polimer genellikle, uygun bir çözücü kullanılarak, fosfit ve metal tuzlarının bulunduğu ortamda monomerlerin kondenzasyonu reaksiyonuyla elde edilir. Preston ve Hofferbert^{12,32} DMAc ve %5 LiCl içeren trifenil fosfin ve piridin içinde bir fosforilasyon reaksiyonuyla aromatik poliamidi sentez etmişlerdir. Aynı şekilde, aromatik poliamidi, çözücü olarak NMP-2 %5 LiCl karışımı kullanılarak da direkt polikondenzasyon reaksiyonuyla hazırlamışlardır^{15-16,33}. Fakat bu metotla sentezlenen poliparafenilentereftalamid (PFD-T) düşük sıcaklık polimerizasyonu ile elde edilene nazaran daha düşük molekül ağırlıklıdır.

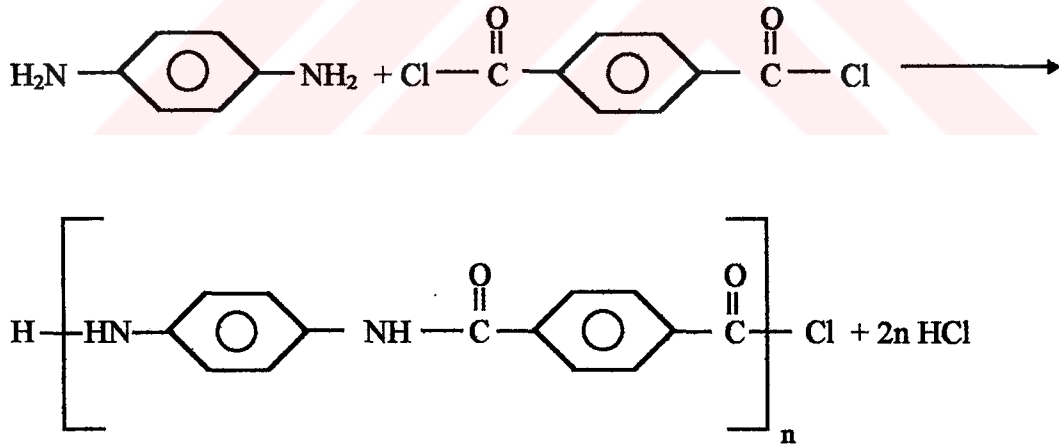
Yüksek molekül ağırlıklı PFD-T hazırlamak için çalışmalar yapılmış ve polietilenoksit varlığında direkt polikondenzasyon yöntemiyle başarılmıştır¹⁴.

Silver^{10,34-36} aromatik diamin ve aromatik dikarboksilli asitten doğrudan elyaf haline çekilebilir bir reaksiyon karışımı elde etmek için SO₃ içinde polimerize etmeye çalışmıştır.

Aromatik poliamidlerin, direkt polikondenzasyon yöntemiyle hazırlanmasında, diamin bileşiği olarak, genellikle PFD ve parafenilendiaminhidroklorür (PFD.2HCl), diasit bileşiği olarak da TFA ve IFA gibi bileşikler yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Reaksiyon sıcaklığı, genellikle 100°C civarında seçilir.

1.4.1.2. Düşük Sıcaklık Polikondenzasyonu

Aromatik poliamidlerin üretiminde en çok kullanılan yöntem düşük sıcaklık polikondenzasyon yöntemidir. Düşük sıcaklık polikondenzasyon reaksiyonuna klasik bir örnek PFD ve T-Cl'den bir amid çözücü içerisindeki PFD-T üretimidir^{4,5,37}.



Bu yöntem iki şekilde uygulanabilir. Bunlar arayüzey polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonudur^{1,11,31,38}. Polimerin çözünürlüğüne ve viskozitesine bağlı olarak monomer konsantrasyonu % 5-20 aralığındadır. Yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek için susuz

ortamda diamin ve diasit klorür bileşikleri eşit mol oranında kullanılır. Monomerlerden biri, genellikle diamin bir amid çözücü içinde çözülür. Önemli bir husus çözücünün su içeriği ağırlıkça %0.02' den daha az olmalıdır²². Diğer monomer diasitklorürü polikondenzasyon reaksiyonunu başlatmak için daha sonra birinci monomer çözeltisine katılır. Reaksiyon, azot atmosferi altında, -10 °C— 60 °C aralığındaki bir sıcaklıkta ve birkaç dakikadan birkaç saate kadar sürer. Polikondenzasyon reaksiyonu ilerlerken , reaksiyon karışımının viskozitesi zamanla artar ve bazen de polimer çökebilir. Reaksiyon durdurulduktan sonra, polimer, reaksiyon ortamından su gibi, polimer için çözücü olmayan bir maddenin ilavesiyle çöktürülerek reaksiyon karışımından ayrılır. Daha sonra yıkanır, nötralize edilir ve kurutulur⁴.

Bazı durumlarda, polimer, reaksiyon ortamında çözünmüş olarak kalabilir ve bu üründen direkt olarak elyaf ,film, yüzey örtü maddesi gibi ürün tiplerine geçilebilir^{7,21,39-40}.

Kwolek⁴¹, aromatik poliamidlerin düşük sıcaklık polikondenzasyonu için başlıca iki tip çözücü belirlemiştir. Bunlar halojenlendirilmiş aromatik olmayan hidrokarbonlar (kloroform, metilen klorür, metil etil keton gibi) ve organik amid çözücülerdir. En çok kullanılan çözücüler, NMP-2, DMAc, HMFT ve tetrametilüre (TMU)³⁹⁻⁴¹dir.

Polimerin çözünürlüğünü arttırmak veya oluşan HCl'i nötralize etmek için , birçok durumda küçük bir miktar alkali veya alkali metal tuzu (lityum klorür, lityum hidroksit, kalsiyum klorür, kalsiyum hidroksit) ile çözücü birlikte kullanılır^{5,10}. Yapılan araştırmalarda, kullanılan çözücünün, alkali metal tuzunun tipinin ve konsantrasyonunun polimerizasyon derecesini etkilediği belirtilmiştir⁴²⁻⁴³.

En etkin tuzların LiCl ve CaCl₂ olduğu bildirilmiştir¹⁵. Optimum tuz miktarının ise, LiCl için çözücünün ağırlığının % 4-5'i kadar, CaCl₂ için ise %8-10 arasında olduğu tespit edilmiştir¹⁰.

Düşük sıcaklık polikondenzasyonunda, çözücü ve tuzun kullanımı, muhtemelen polimerle çözünebilir bir kompleks oluşumunu sağlamak için olduğu ifade edilmektedir²⁹.

Düşük sıcaklık polikondenzasyonunun , yüksek sıcaklık polikondenzasyonu yöntemine göre:

- Polimerizasyonun daha hızlı gerçekleşmesi,
- Düşük sıcaklıkta yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilebilmesi,
- Kristalinite nedeniyle yüksek oranda çözünebilir polimer elde edilebilmesi gibi birçok üstünlükleri vardır.

Düşük sıcaklık polikondenzasyon yönteminde, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek için gerekli kriterler ; asit klorür'ün reaktivitesini sağlamak, polimeri şişmiş halde veya çözeltide tutacak bir reaksiyon ortamı seçmek, mümkün olduğunca saf hammaddeler kullanmak, monomerlerin ilavesi ve reaksiyon boyunca düşük sıcaklık (0-10°C) sağlamak ve yüzeyde kuvvetli bir karıştırma hızı sağlamaktır.

Düşük sıcaklık polikondenzasyon yöntemini uygulayarak başlıca aşağıda belirtilen tipte yapılar elde edilebilir:

- 1) Sıcaklığa dayanıklı, erimez polimer hazırlanması,
- 2) Kimyasal olarak aktif yapılarla ve heteroatomlarla polimer sentezi,
- 3) Polimer yapılarının amaçlı bir şekilde çapraz bağlanması,
- 4) Ara ürünlerden bozunmadan, optikçe aktif polimerler hazırlanması,
- 5) Kısa zincirli veya orto süstitüye halkalı ara ürünlerin kullanılması,
- 6) Blok veya düzenli kopolimerlerin hazırlanması,
- 7) Sentetik elastomerlerin eldesi,
- 8) Polimer çözeltisinin veya dispersiyonlarının direkt oluşumu,
- 9) Polimerin yüzey örtü maddesine direkt polimerizasyonu,
- 10) Elyaf ve filmlere direkt polimerizasyon.

1.4.1.3. Arayüzey Polimerizasyonu

Bu metotla aromatik poliamidlerin sentezi bilinen Schotten-Baumann reaksiyonuyla hazırlanır²⁹. Bu yöntemde diasit klorür monomeri çözülür veya tercihan polimer için şişirme maddesi olan, suda çözünmeyen organik çözücü içinde disperse edilir, diamin monomeri ise çözülür veya sulu fazda bir proton alıcısıyla dağıtılır. Daha sonraki işlemde ise, emülsifiye edici madde kullanmak genellikle yararlıdır. Elde edilen polimer ayrılarak kurutulur, ve daha sonra uygun bir çözücüde çözülerek işlenir.

Yüksek molekül ağırlıklı polimerler hızlı karıştırma ile elde edilir. Karıştırmasız reaksiyonlarda ise ürün miktarı azdır. Karıştırmalı arayüzey polimerizasyonunu incelediğimizde enel olarak şu sonuçlar çıkmaktadır. (a) Kullanılan kimyasal reaksiyonlar hızlıdır; (b) Polimerizasyon organik fazda oluşur; (c) Polimer çökerken polimerizasyon hızı düşer; (d) Polimerizasyon verimi, kalitesi, molekül ağırlığı, reaktanların konsantrasyonlarının dikkatli seçimiyle arttırılır (e) Polimerizasyon derecesini arttırmak için polimerle daha kuvvetli girişimde bulunan çözücü seçilir.

Arayüzey polimerizasyonunu etkileyen ana değişkenler, reaksiyon hızı, sıcaklık, karıştırma ve reaktanların konsantrasyonlarıdır.

1.4.1.4. Çözelti Polimerizasyonu

Aromatik poliamidlerin elde edilmesinde en çok kullanılan yöntemdir. Aromatik diasit klorürleri ve aromatik diaminlerin amid çözücü içerisindeki reaksiyonu esasına dayanır. Bu reaksiyonlarda asit tutucu olarak bir tersiyer amin bileşiği kullanılır. Reaksiyon, genellikle, bütün katılan maddelerin çözünmesiyle başlar, fakat bu her zaman şart değildir. Polimer çözeltide kalabilir veya herhangi bir anda çökebilir. Ürünler işlenebilirlik yönünden yüzeylerarası polimerizasyona göre daha fazla avantaja sahiptir. Çözelti polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamı tercihan inert bir çözücüdür. En iyi çözücüler DMAc, NMP-2, HMFT, TMU gibi amid

çözücülerdir. Birçok organik çözücünün çözme gücü, LiCl veya CaCl₂ gibi inorganik tuzların reaksiyon ortamına ilavesiyle büyük ölçüde artar.

Çözelti polimerizasyonunu etkileyen başlıca faktörler ise, saf maddenin özellikleri ve karakteristikleri ile reaksiyon şartlarıdır.

Bunlara göre: (a) orta derecedeki hızlı reaksiyonlarda yüksek verim; (b) yeterli miktarda bir çözücü ve (c) yeterli miktarda bir asit tutucu; (d) çözücü ve reaktanların saflığı; (e) reaktanların denklığı; (f) karışma ve karıştırma derecesi; (g) sıcaklık kontrolünün seçimi; (h) reaksiyon süresi etkin olmaktadır.

1.5. Poliamidler Alanında Yapılan Çalışmalar ve Kullanım Alanları

Naylon , tamamen sentetik poliamidden üretilen ilk önemli elyafır. İlk olarak 1889 yılında G briel ve Maas³ tarafından gözlenmiştir. 1929 yılında Carothers³, ticarileştirme çalışmalarına bařlamıřtır³. Bu  alışmalar alifatik aminoasit ve laktamlardan yapılmış poliamid örneklerini i erir⁴⁴. Bu  alışmaları diamin-diasit poliamidinin hazırlanmasını içeren çalışmalar takip etmiřtir⁴⁵. Daha sonraki  alıřmalarda³ ise, çeşitli tipteki alifatik, aromatik, alisiklik ve heterosiklik monomerlerle yapılan polimerizasyon reaksiyonları görülmektedir.

1938 yılında, E.I. du Pont şirketi naylon'un deneysel olarak üretimine, 1939 yılının sonlarında da ticari olarak üretimine bařlamıřtır³. İlk ticari naylon çoraplar 1940 yılında elde edilmiştir. Du Pont şirketi dışında ilk poliamid elyafı üreten şirketler olarak, Canadian Industries Ltd., Argentino Ducilo., Toyo Rayon sayılabilir³.

1950'li yıllarda Du Pont řirketi⁴⁶ tarafından aromatik poliimid film (Kapton film) adı ile ticarileştirilmişdir. Takip eden yıllarda araştırmacılar, bu filmin 800 - 1000   C' lara kadar dayanıklı olduğunu belirtmiřlerdir⁴⁶.

1955 yılında Allied Chem. Corp. tarafından da Naylon 6'nın ticari olarak üretimine bařlanmıřtır³.

1965 yılında ise P.W.Morgan'ın²⁹ üzerinde çalışmış olduğu düşük sıcaklık polikondenzasyon metodundaki gelişmelerle birlikte, birçok araştırma laboratuvarında (örneğin:Du Pont) yüksek sıcaklıkta eriyen veya erimeyen, termal bozunmaya dayanıklı polimerler üretilmiştir. Bu amaçla birçok deneme yapılarak¹¹, yüksek sıcaklığa dayanıklı elyaf üretmek için tamamen aromatik poliamidlerin uygun olduğu görülmüştür. Ticari olarak 1961'de elyaf ve kağıt olarak kullanılan ürünün adı önceleri Nomex Nylon'du. Daha sonra bu isim Nomex aramid haline gelmiştir. Daha sonra 1965'de S.L.Kwolek⁵ tarafından aromatik poliamidler araştırılmaya devam edilmiş ve para yapısında aromatik poliamidler elde edilmiştir. Bu ürün üzerinde yapılan araştırmalarda, yüksek modüllü elyafın hazırlaması başarılmıştır⁵. Hazırlanan bu elyaflara Kevlar ticari adı verilmiştir⁵.

Poli(parafenilentereftalamid) yapısında olan Kevlar elyaf olarak yüksek sıcaklığa dayanıklı elektrik izolatörlerinde, koruyucu kumaş ve perdelerde, conta, fren ve debriyaj balatası yüzeylerinde, havacılık sanayiinde(paraşütler vs.), yakıt depoları, boru hortum ve izolatör malzemelerinde, uzun süre sıcaklığa maruz kalan lastiklerin kord bezi üretiminde ve konveyör bantlarında, filtre bezlerinde, koruyucu kumaşlarda, balistik korumada, asbestos yerine sıcaklığa dayanıklı malzeme olarak, reçinelerin ve kauçuğun dayanıklılığını arttırmada takviye malzemesi olarak kullanılırlar^{5,7,31}.

1970'lerden sonra da küçük modifikasyonlarla iyi işlenebilir poliamidlerin üretimi üzerinde çalışmalar bulunmaktadır⁴⁶. Modifiye poliamidler film şeklinde otomotiv ve havacılık sanayiinde iç kaplama malzemesi olarak, elektrik izolasyonunda, transformatörlerde, kapasitörlerde ve kabloların kaplanması, yüksek sıcaklığa maruz kalacak malzemelerin paketlenmesinde, korozyona dayanıklı boru imalinde, sıcak su borusu ve kanallarında, sıcak hava sistemlerinde, uçakların dış cephe kaplamalarında, konteynerlerde, baskılı devrelerde, metal tabaka veya folyolar üzerine laminat kaplama olarak kullanılırlar^{31,47}.

Yapılan kaynak araştırmalarında, yüksek sıcaklığa dayanıklı ve yüksek sıcaklıkta elektrik izolasyonlu yüzey örtü maddelerine ihtiyaç duyulması nedeniyle, aromatik poliamidlerin yüzey örtü maddesi olarak kullanımı üzerinde çalışmalara rastlanmıştır⁴⁷. Bu

Çalışmalardan birinde, aromatik poliamidlerin uygun konsantrasyondaki özelteleri kullanılarak cam, seramik, metal gibi yüzeylerin üzerine aromatik poliamidler kaplanmışlardır³⁹. Genellikle düşük inherent viskoziteli (< 1.0 g/dL, 30°C da) poliamidlerin film ve yüzey örtü maddesi yapımında kullanılabilineceğı bildirilmiştir⁷. Son yıllarda ise diamin, diasit ve 2.4-toluendiizosiyanatın (2,4-TDI) polimerin üretiminde birlikte, reaksiyona girmesiyle hazırlanan modifiye edilmiş aromatik poliamidlerin hazırlanabileceğine ait birkaç çalışma bulunmaktadır⁴⁸⁻⁵⁰.

Bu kullanım alanlarının yanı sıra, son yıllarda aromatik poliamidlerden, yüksek sıcaklık filtrasyon ve ayırma işlemleri için, çeşitli membranların hazırlanmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır⁵¹⁻⁵⁴.

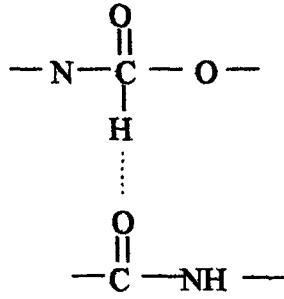
Ayrıca literatür çalışmalarında poliamidlerin sentezinde farklı monomerlerin kullanımı ile çeşitli kopolimer üretime yönelik ve çeşitli polimerlerle kompozit oluşumu ile ilgili çalışmalarda yer almaktadır⁵⁵⁻⁵⁹.

I-Cl veya T-Cl nin bisfenol-A ile ve dimetil tereftalikasit varlığında polimerizasyonu ile ısıya dayanıklı poliamid-poliester kopolimerleri ve 3,3',5,5' -tetra metilbenzidin,NMP-2 ve I-Cl kullanılarak yüksek mekanik dayanımlı, yarı geçirgen membranlar hazırlanılmıştır.

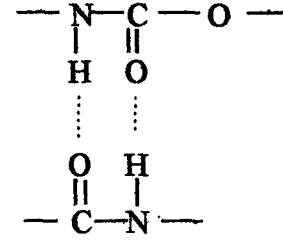
1.6. Poliüretanlar

Poliüretanlar; üretan (karbamat) yapısını (NHCOO) içeren polimerlerdir. Üretanlar genellikle izosiyanatlar ile alkollerin reaksiyonu ile elde edilirler.

Üretan grupları; polimer molekülleri arasında kararlı molekül içi hidrojen bağları oluşturabilirler ve arka sayfada gösterildiğı gibi siklik ve/veya asiklik olabilirler.



Asiklik H bağı



Siklik H bağları

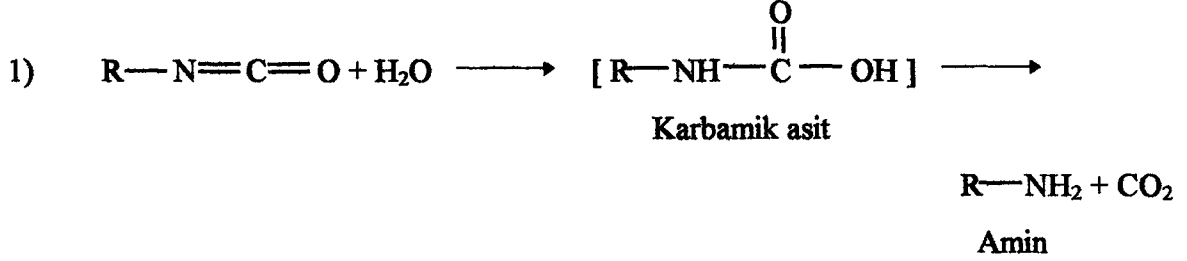
Poliüretanlar, sertlik,yüksek aşınma dayanımı ve yüksek kimyasal dayanım gibi özellikleri sebebiyle; film, levha, köpük, yüzey örtü maddesi ve yapıştırıcı yapımında geniş ölçüde kullanılır. Aynı zamanda mekanik, ses ve ısı yalıtımında da çeşitli uygulamalarına rastlanmaktadır⁶⁰. En büyük dezavantajları ise maliyetlerinin yüksek oluşu ve toksiditeleridir.

1.7. İzosiyanatlar

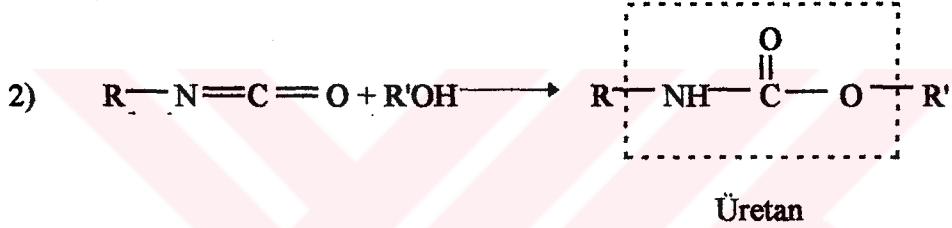
İzosiyanatlar, 1849 yılında Wurtz tarafından sentez edilmişlerdir. İzosiyanatların üretiminde en uygun yöntem, uygun aminlerin veya onların hidroklorürlerinin fosgen ile birlikte, bir çözücü fazı içerisinde reaksiyona sokulmasıdır. Bu amaçla toluen ve o-diklorbenzen gibi çözücüler sıklıkla kullanılmaktadırlar.

1.7.1.İzosiyanat Gruplarının Kimyasal Reaksiyonları

İzosiyanatlar genellikle aktif bir hidrojen atomuna sahip bileşiklerle reaksiyona girerler. Önemli reaksiyonları şunlardır:

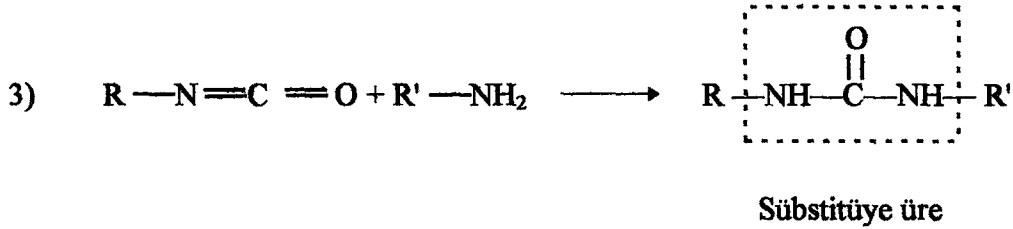


İzosiyanatlar su ile reaksiyona girdiklerinde kararlı olmayan ve CO₂ ile amine kolaylıkla dissosiyeye olan karbamik asidi verirler.

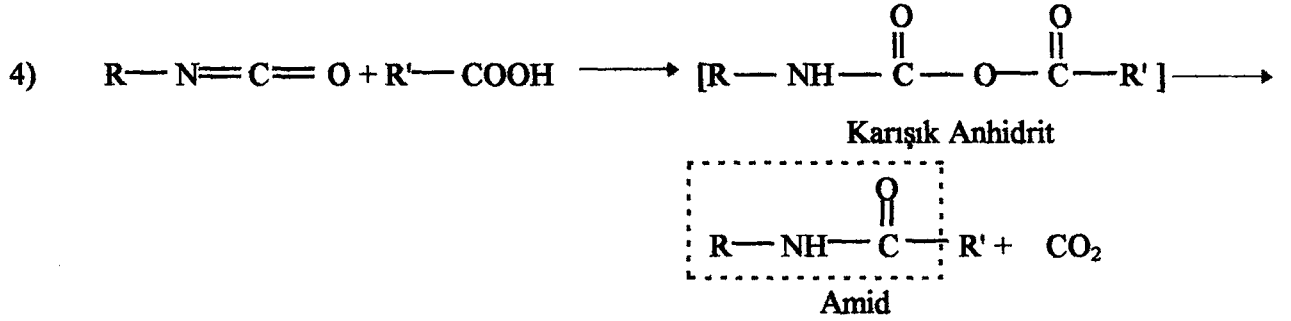


Alkoller (ve fenoller) izosiyanatlar ile üretan (karbamat) oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Reaksiyon yüksek sıcaklıklarda tersinirdir. Genel olarak, üretanların oluştuğu reaksiyonların hızı arka sayfadaki sıraya göre azalır.

Primer alkoller > sekonder alkoller > 2-alkoksietanoller > 1-alkoksi-2 propanoller > tersiyer alkoller. Tersiyer alkollerden elde edilen üretanlar çok kararlı değildir ve ısıtıldıkları zaman alkoller ve izosiyanatlardan ziyade alken, CO₂ ve amin vermek üzere bozunurlar.

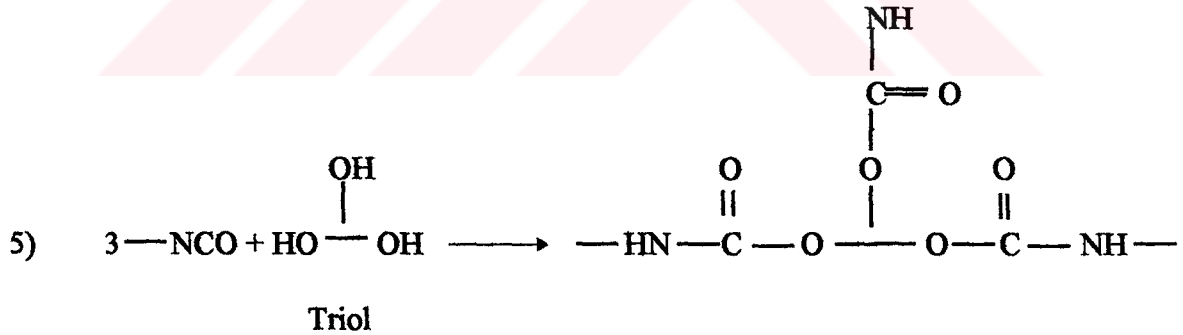


İzosiyanatlar primer ve sekonder aminler ile çok çabuk etkileşmek suretiyle süstitüye üre şeklinde ürünler verirler. Bu reaksiyon izosiyanatların alkollerle olan reaksiyonundan daha hızlıdır.

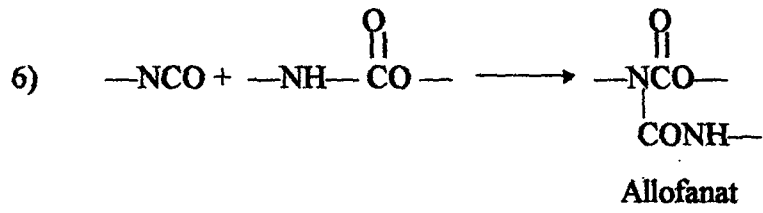


Karboksilli asitler izosiyanatlar ile amid ve CO₂ vermek üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyonun hızlı yürütmesi için yüksek sıcaklık gereklidir.

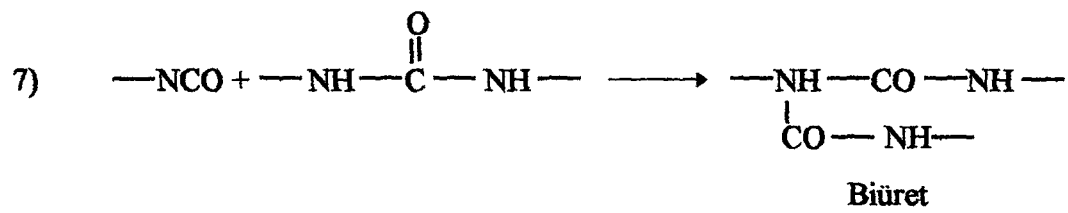
Karşıt bağlanma reaksiyonları:



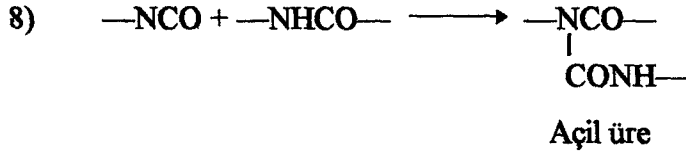
üç veya daha fazla fonksiyonalitedeki polioller ile çapraz bağlı yapılar meydana gelmesi, en çok meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonudur.



Üretanlar, izosiyanatlar ile allofonatları oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyon izosiyanatın alkol ile olan ilk reaksiyonundan daha yavaştır.



İzosiyanatlar, üre ile biüret oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Biüret oluşumu, üretan oluşumundan daha yavaş fakat allofanat oluşumundan daha hızlıdır.



Allofanat ve biüret yapılarındaki —NHCO— grupları ile de reaksiyon olup açıl üre meydana gelebilir.

Bunların dışında izosiyanatların fosfinle dimerizasyonu ile üretdion, potasyum asetatla trimerizasyonu ile izosiyanurat veya karbodiimidasyonu ile üretoniminlerin oluştuğu bilinmektedir.

1.7.2.Katalizörler

Aromatik izosiyanatların alkoller ile reaksiyonları, üretanlar, tersiyer aminler, metal tuzları, kelatlar ve organo metalik bileşikler gibi geniş bir bileşikler çeşidi tarafından katalizlenir. Yüzey örtü maddeleri uygulamalarında geniş oranda kullanılan katalizörler tersiyer aminler ve organo kalay bileşikleridir. Bunlardan en çok kullanılanlar; diazobisiklo [2,2,2]oktan (DABCO) ve dibutylkalay dilaurat (DBKDL) tır.

DABCO ve DBKDL'nin kombinasyonu çoğunlukla sinergistik olarak hareket eder ve bu da kombinasyonun etkisinin her bir katalizörün tek başına etkisinden daha büyük olduğunu gösterir.

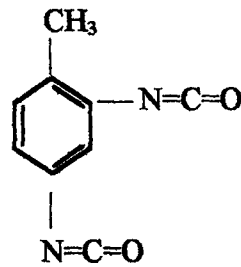
Aminler katalizör olarak kullanıldığında; alkolden, izosiyanata proton transferini kolaylaştırırlar. Alkolden proton nakli, alkolün izosiyanat ile reaksiyonu esnasında meydana gelebilir. Şemada gösterildiği gibi;



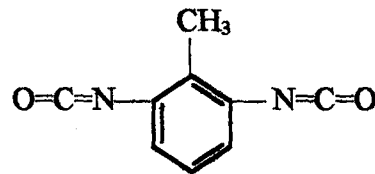
Kalay bileşiklerinin katalitik aktivitesi için en geçerli mekanizma fenilizosiyanat ile aşırı miktarda metil alkolün dibutylkalay diasetat katalizörlüğünde olan reaksiyonu üzerinde yapılan çalışmalara dayanarak Van der Weij⁶³ tarafından verilmiştir. Bu mekanizma, sırasıyla alkolün (H⁺ kaybı ile) ve izosiyanatın, kalay ile kompleks oluşumu esasına dayanır. Tahminen H⁺ ilavesi alkol kompleksinin bozulmasına yardım eder ve başlangıç haline geri döner. Kalay hem alkolü hem de izosiyanatı aktif hale getirir. Oysa amin katalizörler proton naklini kolaylaştırmak suretiyle belki de yalnızca alkolü aktif hale getirirler.

1.7.3. Aromatik İzosiyanatlar

Yüzey örtü (kaplama) alanında kullanılan düşük maliyetli diizosiyanatlardan biri yaklaşık %80 2,4- ve %20 2,6- diizosiyanat karışımı içeren toluen diizosiyanat (TDI)dır. Toksik tehlikelerden dolayı TDI, yüzey örtüleri için reçine imalinde kullanılır fakat yüzey örtü maddelerinin formülasyonlarında kullanılmaz. Reaktif olmayan izosiyanat gruplarına ihtiyaç duyulan yüzey örtü uygulamaları için TDI, yüksek fonksiyonellikli ve yüksek molekül ağırlıklı türevlerine dönüştürülür. Yüksek molekül ağırlığı, toksik tehlikeyi azaltır ve yüksek fonksiyonellikli çözücülere dayanıklı filmlere ve çok hızlı bir şekilde karşıt bağlanabilecek yüzey örtü formülasyonlarına olanak verir.



2,4 TDI



2,6 TDI

TDI'n yüksek molekül ağırlıklı poliizosiyanat türevlerinden iki tanesi yüzey örtü maddelerinde kullanılır. İlkinde izosiyanür türevi mevcut olan TDI ile trimer oluşturur.. Prepolimerler olarak adlandırılan ikinciler ise polihidroksi bileşikleri ile TDI aşırısının etkileşmesi suretiyle yapırlar ve geniş bir oranda kullanılırlar.

TDI; orto ve para izosiyanat grupları arasında farklı reaktivite gibi önemli bir avantaja sahiptir ki bu izosiyanürlerin ve prepolimerlerin sentezini mümkün kılar. 40 °C'da TDI'n para izosiyanat grubu, orto grubundan yedi kez daha fazla reaktiftir. 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda orto ve para izosiyanat grupları aynı reaktiviteye sahiptir.

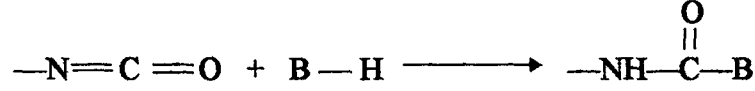
Prepolimer yapmak üzere, herhangi bir polihidroksi bileşiği TDI ile reaksiyona sokulabilir. Genellikle, düşük molekül ağırlıklı hidroksil sonlu poliesterler ya da triol ve diol karışımları kullanılır. Güvenlik için prepolimerler içinde reaksiyona girmemiş TDI seviyesi çok düşük olmalıdır. Bu sebeple poliesterin ya da diol-triol'ün fazlası kullanılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanır. Fakat zincir uzaması (TDI moleküllerinin bazılarının $N=C=O$ gruplarının her ikisinde reaksiyonu) sebebiyle ürünlerin molekül ağırlığı kaçınılmaz olarak artacaktır. O yüzden düşük molekül ağırlıklı prepolimerlere ihtiyaç olduğu zaman alternatif bir proses kullanılır. Bu prosesde polihidroksi bileşikleri çoğunlukla trimetilpropan 2,4 TDI'nın büyük miktarda aşırısı ile reaksiyona sokulur ve sonra da TDI fazlası uzaklaştırılır. Böylece oldukça düşük seviyelerde olan serbest TDI ve minimum zincir uzamasına ulaşılabilir.

1.7.4. Alifatik İzosiyanatlar

Alifatik izosiyanatlar, aromatik izosiyanatlardan daha pahalıdır ve istendiğinde büyük renk kararlılığı ve dış dayanıklılık vermek üzere kullanılırlar. Yüzey örtü maddelerinde kullanılan başlıca alifatik izosiyanatlar, 1,6 hekzametilen diizosiyanat isopren diizosiyanat, bis (4-izo-siyanosikloheksil) metan,tetrametil -m-ksiliden diizosiyanat ve izoprofenildimetilbenzilizosiyanat'tır.

1.7.5. Bloke İzosiyanatlar

Bunların üretiminde ilk adımda di ya da poliizosiyanat monofonksiyonel aktif H bileşiği ile reaksiyona sokulur.



B—H blokaj maddesi olarak adlandırılır. Bu gaye ile fenoller, oksimler, alkoller, ε-kaprolaktam ve dietil malonat geniş oranda kullanılır⁶⁴. Bunlardan hazırlanan yüzey örtü maddeleri fırınladıklarında izosiyanat grupları serbest hala geçer ve takiben karşıt bağlanmaları benzer mekanizmalarla sağlanır.

1.8. Aromatik Poliamidlerin Isı ve Oksitlenme ile Bozunması

Alifatik yapıda poliamidler şıkında oksijen ısı bozunmayı hızlandırmaktadır. Levantovskaya⁶⁵ tarafından önerilen mekanizmaya göre —NH— grubuna komşu —CH₂— grubundan H atomu koparılmakta, bununda oksijenlerle reaksiyonu ile peroksit ve hidroperoksitler üzerinden, zincir bölünerek, aldehitler oluşmakta ve bunların oksidasyonu ile asitler, bunların dekarboksilasyonu ile de CO₂ oluşmaktadır.

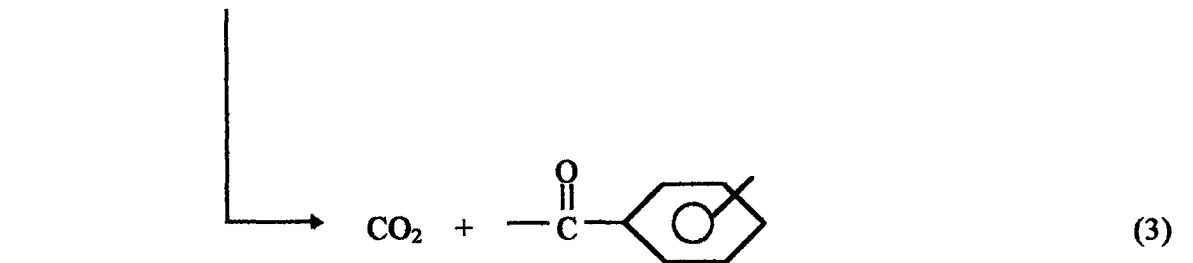
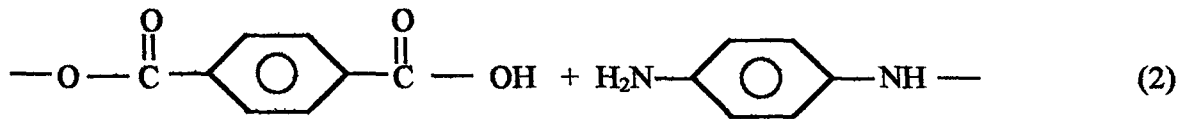
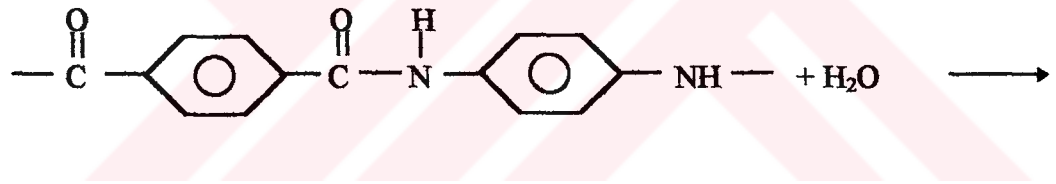
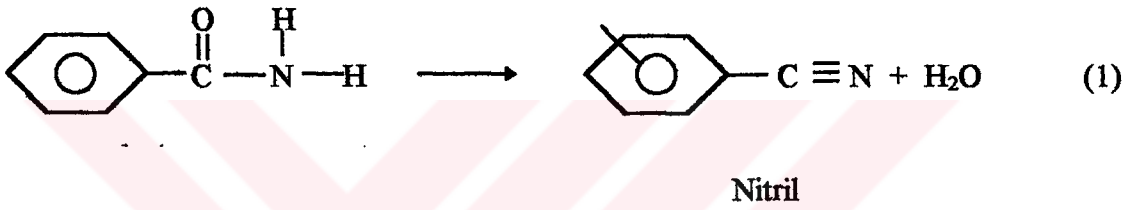
Fedetova⁶⁶ ise aromatik poliamidlerde, 200°C da dahi peroksitler oluşmadığını, primer diamidlerle 150°C da başlayan oksidasyonun, disüstitüye olanlarda 200°C üzerinde gerçekleştiğini bulmuştur.

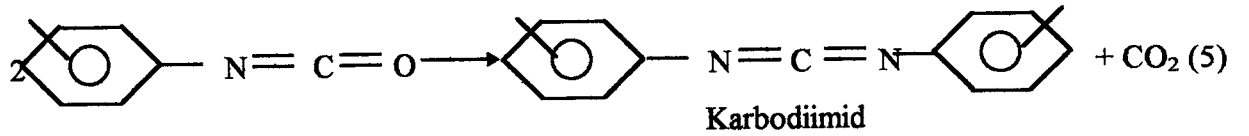
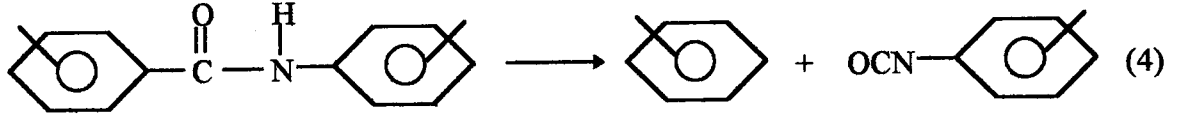
Khanny ve Pearce⁶⁷ ise 700°C da oksidatif bozunmanın iki adımda gerçekleştiğini, ilk adımın ısı bozunmayı içerdiğini ve ilk % 15 lik bozunmanın, atmosfere bağlı olmadığını belirlemişlerdir.

1.9. Aromatik Poliamidlerin Isı ile Bozunması

Aromatik poliamidler alifatik olanlardan daha karardır, ancak aromatik halkalar yapıyı sertleştirir. Fleksibilite sağlamak için yapıya sokulan metilen köprüleri $\text{—CH}_2\text{—}$ veya eter bağları, —O— , kararlılığı azaltabilir. Genelde para ürünleri ısıya karşı meta ve orto yapısında olanlardan daha dayanıklıdır.

Krasnov'a göre⁶⁸ bozunmada zincir bölünmesi ve su oluşumu ana etkenlerdir.





Ehlers⁶⁹ ayrıca, karbodiimidlerin bozunmasıyla HCN ve heterosiklik halkalı polimerik karbon, radikal oluşumunu takiben hidrojen koparılmasıyla su çıkışı gösteren mekanizmalar önermiştir. Diğer reaksiyonlarda CH₄ ve CO de çıkabilmektedir. Friedman⁷⁰, ilave olarak anilin, benzen, benzonitril ve amonyak oluşumunu bulmuştur. Dussel, Rosen, Hummel⁷¹ de aromatik poliamidleri içeren çalışmalarında ana ürünün benzonitril olduğunu belirtmişlerdir.

Khanny⁷² ise, bakiyeleri IR analizi ile incelemiş ve aromatik halkaların ve amid gruplarının birçoğunun korunmasının, zincir bölünmesini doğruladığını, —C=O gruplarının azalmasıyla bakiyenin gittikçe aromatik yapıya kaydığını belirtmiştir. Ayrıca —N—H gruplarının artmasını R₁—NH—R₂ sekonder aminler veya RCONH₂ amid, amin RNH₂ gruplarının oluşmasına bağlamıştır. Aynı zamanda nitril grupları da oluşmaktadır.

Bu tezle sunulan çalışmada aromatik yapıdaki poliamidlerin yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla iki grup çalışma yapılmıştır. Birinci grup çalışmalarda, öncelikle üzerinde en çok çalışılmış ve bir ara ürün olarak piyasadan kolaylıkla temin edilebilecek olan kevlar ticari isimli poliamidin çözeltide, düşük sıcaklıkta, polikondenzasyon yöntemi ile poliamidlerin eldesi denemeleri gerçekleştirilmiştir. Bu denemelerde, monomer mol oranı, sıcaklık ve çözücü miktarı aynı seçilerek, diasit klorürünün fiziki durumunun, karıştırma yönteminin, soğutma banyosunun tipinin ve LiCl kullanılmasının

%verim ve elde edilen poliamidin molekül büyüklüğü üzerindeki etkilerini incelemek için değişik şartlarda çalışılmıştır. Farklı diamin bileşiğinin etkisini incelemek için ise iki poliamidin eldesinde, MFD ve DDFE monomerleri kullanılmıştır.

İkinci grup çalışmalarda ise, ilk defa bu çalışmada, yüzey örtü maddesi olarak kullanabilmek amacıyla, poliamidlerin TDI ile reaksiyonu gerçekleştirilerek bunlardan filmler hazırlanmıştır. Poliamidlerin ve bunlardan hazırlanan filmlerin FTIR ve TG analizleri yapılarak yapıları aydınlatılmaya çalışılmış ve ısı ve oksitlenme ile bozunmaya dayanıklılıkları incelenmiş, filmlerin ise adhezyon ve sertlikleri belirlenerek sonuçlar karşılaştırmalı olarak bölüm 4.6.da sunulmuştur.

II. MATERYAL VE METOT

2.1.Kimyasal Maddeler

Deneylelerde kullanılan, *Meta fenilendiamin*, *Para fenilendiamin*, *Diamino difenileter*, *Tereftaloil klorür*, *Dimetilasetamid* ve *Hexametilfosforamid* sentez saflıktaki Merck ürünü, %98 ve üzeri saflıktadır. *Dibutil kalaydilaurat* sentez saflıktaki Merck ürünü, %97 ve üzeri saflıktadır. *Toluen 2,4 diizosiyanat* sentez saflıktaki Merck ürünü ve yaklaşık %80 2,4 ,%20 2,6 içermektedir. *Dimetilformamid*, sentez saflıktaki Riedel de haen ürünü, %98 ve üzeri saflıktadır. *Sülfat Asidi*, Extra saflıktaki Merck ürünü, %95-98 saflıktadır. *N-metil-2-pirolidon*, Sentez saflıktaki Merck ürünüdür. %98 ve üzeri saflıktadır. İçerisindeki %0.02 den daha az olan su miktarını giderebilmek için ya vakum altında önce CaCl_2 daha sonrada P_2O_5 üzerinden destillenmiş ya da vakum altında CaH_2 üzerinden destillenmiş daha sonra da moleküler elek 5A üzerinde saklanmıştır^{7,34}. Polimerlerin saflandırılmasındaki yıkama işlemlerindeki su destile su halinde, etil alkol ise teknik olarak kullanılmıştır.

2.2.Deneysel Metotlar

2.2.1. Aromatik Poliamidlerin Üretimi

2.2.1.1. PFD ve T-Cl'den Hazırlanan Aromatik Poliamidler

Bu gruptaki deneylelerde, PFD ve T-Cl kullanılarak, NMP-2 çözücüsü varlığında, kurutulmuş azot atmosferinde, düşük sıcaklık polikondenzasyon reaksiyonuyla, para ürünü aromatik poliamidlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu tip polimerlerin üretimlerinde, 35 mL hacminde iki boyunlu şilifli kapaklı bir cam reaktör sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde, reaksiyon sıcaklığını izleyebilmek için kullanılan demir-konstantan termoelement çiftinin yerleştirildiği cam yuva, kurutulmuş azot gazı giriş-çıkış borusu ve gaz çıkış borusu üzerinde ise CaCl_2 tüpü bulunmaktadır. T-Cl ilavesi reaktörün yan tarafındaki boyundan kapalı sistemle (şilifli kapaklı damlatma hunisi veya şırınga) yapılmıştır ve reaksiyon esnasında bu boyun şilifli kapakla kapalı durumdadır. Karıştırma Deneme 1-3'de manyetik karıştırıcı sistemde teflon çubukla , Deneme 4-6'da ise mekanik karıştırıcı sistemiyle sağlanmıştır.

2.2.1.2.MFD veT-Cl ile DDFE veT-Cl'den Hazırlanan Aromatik Poliamidler

Bu gruptaki deneylerde, ise farklı yapıda aromatik diaminler ve dibazik aromatik asitler kullanılarak, NMP-2 çözücüsü varlığında, kurutulmuş azot atmosferinde düşük sıcaklık polikondenzasyonu reaksiyonuyla değişik viskozite ortalama molekül ağırlıklarında ve farklı yapılarda aromatik poliamidlerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu polimerlerin üretiminde, termometre, kurutulmuş azot gazı giriş-çıkış borusu , gaz çıkış borusu üzerinde ise CaCl_2 tüpü, diasit klorür'ün, diamin çözeltisine ilave edilmesini sağlayan bir sistem (şilifli kapaklı damlatma hunisi veya şırınga) ve karıştırmanın sağlandığı mekanik karıştırıcı-motorsistemine bağlı şilifli bir karıştırıcıyı içeren, 5 boyunlu, 250mL'lik şilifli cam reaktör sistemi kullanılmıştır.

Her iki grup deneylerde , bazı polimerlerin üretimlerinde, diasit klorürlerin çözelti halinde diamin çözeltisine ilave edildiği durumlarda, yukarıda belirtildiği gibi damlatma hunisi veya şırınga kullanılmıştır. Bazı polimerlerin üretiminde ise, diasit klorür katı halde veya öğütülmüş katı halde, reaktöre yan boyundan, huni sistemiyle kısım kısım ilave edilmiştir.

Aromatik diamin bileşiğinin , diasit klorür bileşiğine mol oranı bütün denemelerde yaklaşık olarak 1/1 alınmıştır.

Bazı polimerlerin üretiminde, monomerin çözünürlüğünü arttırmak, dolayısıyla daha yüksek ortalama molekül ağırlıklı polimer eldesi için, reaksiyon ortamına belirli miktarda LiCl ilave edilmiştir. Reaksiyonlarda kullanılan çözücü NMP-2 kimyasal maddeler bölümünde

tanımlandığı şekilde kurutularak kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı tüm deneylerde 0,-15°C arasında tutulmuştur.

Diaminler ve diasit klorürlerin reaksiyonları aşırı derecede ekzotermik olduğundan, deneylerde, sıcaklığı kontrol etmek için, reaktör tuz-buz veya buzlu su içeren bir banyo içerisine daldırılmıştır. Bütün denemeler, monomerlerin ilave edilmeye başlamasından itibaren 30 dakika sonunda, karıştırma durdurularak, reaksiyon karışımı, elde edilen polimerin ayrılarak saflandırılması için, yaklaşık 2-3 katı kadar soğuk suya ilave edilmiştir. Böylece polimeri çöktürülerek ayrılması sağlanmıştır. Karışım, takiben G3 krozesinden süzülerek, katı polimer, önce yaklaşık 100 mL sıcak destile su ile ufak kısımlar halinde, sonra yaklaşık 100 mL sıcak etil alkolle ufak kısımlar halinde yıkanmıştır. Böylece, reaksiyon karışımının suya ilavesi esnasında polimer çökerek ayrılırken, reaksiyona girmemiş olan T-Cl 'ün hidrolizlenmesiyle oluşan ve polimer çökeltisi üzerinde kalabilecek olan TFA yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Böylece, elde edilen saf polimer, 24 saat süresince 90 °C' da vakum etüvünde bekletilerek kurutulmuş ve gravimetrik olarak verimler belirlenmiştir.

Monomerler nemden etkilendiği için , reaksiyon başlangıç karışımının hazırlanması, hammaddelerin tartılması, inert ve kuru atmosfer altındaki kuru ortam kabininde (DRY BOX) yapılmıştır. Alt kapak ve yan yüzleri 0.6 cm kalınlığındaki camdan, üst kapağı ise 0.8 cm kalınlığındaki plexiglass'dan yapılmıştır, 45x50x80 cm boyutlarındadır. İçinde çalışmak için kullanılan eldivenler kabinin ön yüzeyinde iki uygun boşluğa monte edilmişlerdir. Kullanım esnasında içerideki hava ve beraberindeki nemi uzaklaştırmak için, azot akımı sağlanır. Azot gazı giriş ve çıkış sistemi, azot gazıyla birlikte gelebilecek olan nemi tutmak için, içerisinde silikagel ve kalsiyum klorür içeren iki ayrı kurutucu tüp içermektedir. Ayrıca , içinde hammaddelerin tartımını sağlamak için hassas elektronik terazi kullanımına imkan veren elektrik tertibatına da sahiptir.

2.2.1.3.Aromatik Poliamidlerin Toluen 2,4 diizosiyanat İle Reaksiyon Ürünlerinin Hazırlanması

DDFE ve T-Cl den elde edilen Deneme 7 ürünü poliamidin, 30°C da H₂SO₄'deki η_{inh} :0.41g/dL bulunmuş, ancak, kaynaklarda sözkonusu polimerle ilgili, Mark-Houwink eşitliğindeki K ve a sabitleri bulunamadığından, viskozite ortalama molekül ağırlığı hesaplanamamıştır. PFD ve T-Cl den elde edilen polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlıkları gözönünde bulundurularak DDFE ve T-Cl ile MFD ve T-Cl den elde edilen Deneme 7 ve Deneme 8 ürünü poliamidlerin ortalama molekül ağırlıkları da yaklaşık olarak 3000 kabul edilmiştir. Bu poliamidlerin TDI ile olan reaksiyonunda, TDI molekülündeki — NCO gruplarının öncelikle polimer molekülünün — NH₂ ve —COOH uç grupları ile reaksiyona gireceği düşünülerek polimere ekivalen TDI miktarları hesaplanmıştır.

Ekivalen ağırlıklar: poliamidler için 3000/2:1500 ve TDI için 174/2:87 olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon ortamında, TDI nin, ekivalen miktardan biraz fazlasının bulunması için, Deneme 9 da, bu miktarın %15 fazlası kullanılmıştır. Buna göre, bu denemede, DDFE ve T-Cl den elde edilen Deneme 7 ürünü poliamid, ekivalen TDI miktarının %15 fazlasıyla reaksiyona sokulmuştur.

Polimer zinciri üzerindeki — NH— gruplarının, TDI ile reaksiyonuyla, polimerde karşıt bağlı yapı sağlamak üzere gerçekleştirilen Deneme 10 ve Deneme 11 de ise, kullanılan TDI miktarı, Deneme 9 da kullanılanın ağırlıkça 2 ve 4 katı olacak şekilde seçilmiştir.

MFD ve T-Cl den elde edilen Deneme 8 ürünü poliamidin, TDI ile reaksiyonunda (Deneme 12) kullanılan TDI miktarı, Deneme 11 deki ile aynı olacak şekilde alınmıştır.

2.3.Kullanılan Cihazlar veAnaliz Yöntemleri

2.3.1.Cihazlar

2.3.1.1.Ubbelohde Viskozimetresi

Aromatik poliamidlerin, 30 °C' daki inherent viskoziteleri η_{inh} ve intrinsik viskoziteleri $[\eta]$, viskozite ortalama molekül ağırlığı değerleri ($\overline{M}_v$) Ubbelohde Viskozimetresi kullanılarak hesaplanmıştır. Bu amaçla, çöktürülerek saflaştırılmış polimerlerin, inherent viskozitelerini tayin etmek için, H_2SO_4 'deki 0.5 g/dL'lik çözeltileri hazırlanmıştır. İntirinsik viskozitelerini belirlemek için yine aynı çözücüdeki 0.5 g/dL, 0.4 g/dLve0.25 g/dL'lik çözeltileri hazırlanmıştır. Deneme 1 ve Deneme 5 ürünlerinin $\overline{M}_v$ 'lerinin hesaplanmasında Mark-Houwink-Sakurada denklemi sabitleri 30 °C için K: 7.9×10^{-5} ve a:1.06 alınmıştır⁷³ .

2.3.1.2. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

FTIR analizleri, Shimadzu 8101 serisi FTIR cihazında ve polimerlerin 1/200 oranında IR saflıktaki KBr ile karıştırılıp öğütülmesinden sonra basılan tabletler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.3.1.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) Cihazı

TGA ve DTG analizleri SHIMADZU TGA 50 termogravimetrik analiz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Analizlerde 15 mg'lık öğütülmüş polimer örnekleri hava akımı altında, 5°C/dak ısıtma hızı ile 25-750 °C sıcaklık aralığında ısıtılarak, ağırlık kayıpları tespit edilmiştir.

2.3.1.4. Sertlik Tayini

DIN 53 157'ye uygun sonuçlar veren König sarkacı kullanılmıştır⁷⁴. Sarkacın, iki parlatılmış tungsten karbür bilyası, film üzerinde 6°salınımı ile bırakılıp, 3° lik açığı aşmadığı ana kadar geçen süre saniye olarak belirlenmiştir. Sonuçlar König saniyesi cinsinden verilmiştir.

2.3.1.5. Adezyon Testi

Adezyon testi ASTM D3359-76'ya uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla GS 10 tipi şebeke kesicisiyle cam levha üzerindeki filmde kareler oluşturulmuş ve fırça ile süpürülmüştür. Kalan kareler sayılarak sonuçlar % adezyon olarak verilmiştir⁷⁵.

III. BULGULAR

3.1. PFD ve T-Cl 'den Hazırlanan Aromatik Poliamidlere Ait Denemeler

Deneme (1)

Kuru ortam kabini içinde tartılarak reaktöre yüklenmiş olan, 0.7925 g (0.0073 mol) PFD ve 13.1 mL (0.1326 mol) NMP-2 karışımı oda sıcaklığında, 20 dakika, PFD tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra reaktör, 0°C'daki buzlu su banyosuna daldırılarak, karıştırılan reaktöre, 3 dakika içinde 1.5360 g (0.0076 mol) katı T-Cl ilave edildi. Sıcaklığın 2.5 dakika da 30 °C'a çıktığı gözlemlendi. Toplam 30 dakika sonunda karıştırma durduruldu. Elde edilen polimer, reaksiyon karışımından bölüm 2.2.1.2 de belirtildiği şekilde saflandırılıp kurutuldu. 1 nolu denemede elde edilen ürünre ait verim %97.0 , inherent viskozite (η_{inh}): 0.3 g/dL ve $\bar{M}_v$: 2460 olarak bulunmuştur. Saflandırılmış, sarı renkli, ince toz halindeki aromatik poliamid sadece H₂SO₄ ve HMFT + NMP-2 + LiCl çözücü karışımında çözünmektedir.

Deneme (2)

Kuru ortam kabini içinde tartılarak reaktöre yüklenmiş olan 0.7957 g (0.0074 mol) PFD ve 11 mL (0.1143 mol) NMP-2 karışımı, oda sıcaklığında, 30 dakika, PFD tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra reaktör, 0°C'daki buzlu su banyosuna daldırılarak, karıştırılan reaktöre, 3 -5 saniye içinde 4.5 mL (0.0468 mol) NMP-2 çözücüsü içinde çözünmüş olan 1,5477 g (0.0076 mol) T-Cl çözeltisi şırınga ilave edildi. Sıcaklığın 2 dakika içinde 55 °C'a çıktığı gözlemlendi. Toplam 30 dakika sonunda karıştırma durduruldu. Elde edilen polimer, reaksiyon karışımından bölüm 2.2.1.2. de belirtildiği şekilde saflandırılıp kurutuldu. Verim % 94.5 ve inherent viskozite (η_{inh}): 0.29 g/dL olarak bulunmuştur. Saflandırılmış sarı

Deneme (3)

Kuru ortam kabini içinde tartılarak reaktöre yüklenmiş olan, 0.7998 g (0.0074 mol) PFD 0.5460 g LiCl ve 13 mL (0.1361mol) NMP-2 karışımı, oda sıcaklığında, 35 dakika, PFD ve LiCl tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra reaktör 0°C'daki buzlu su banyosuna daldırılarak, karıştırılan reaktöre, 20 saniye içinde 1.5266 g (0.0075 mol) katı T-Cl ilave edildi. Sıcaklığın 2 dakika içinde 30 °C'a çıktığı gözlemlendi. Toplam 30 dakika sonunda karıştırma durduruldu. Elde edilen polimer, reaksiyon karışımından bölüm 2.2.1.2 de belirtildiği şekilde saflandırılıp kurutuldu. Verim % 82.1 ve inherent viskozite (η_{inh}): 0.3 g/dL olarak bulunmuştur. Saflandırılmış, koyu sarı renkli, ince toz halindeki aromatik poliamid sadece H₂SO₄ ve HMFT + NMP-2 + LiCl çözücü karışımında çözünmektedir.

Deneme (4)

Kuru ortam kabini içinde tartılarak reaktöre yüklenmiş olan 0.7928 g (0.0073 mol) PFD ve 10.5 mL (0.1091 mol) NMP-2 karışımı, oda sıcaklığında, 30 dakika, PFD tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra reaktör -14°C'daki tuz-buz banyosuna daldırılarak, karıştırılan reaktöre, 5 saniye içinde 4.5 mL (0.0468 mol) NMP-2 çözücüsü içinde çözünmüş olan 1.5072g (0.0074 mol) T-Cl çözeltisi şırınga ile ilave edildi. Toplam 30 dakika sonunda karıştırma durduruldu. Elde edilen polimer, reaksiyon karışımından bölüm 2.2.1.2 de belirtildiği şekilde saflandırılıp kurutuldu. Verim % 76.9 ve inherent viskozite (η_{inh}): 0.29 g/dL olarak bulunmuştur. Saflandırılmış, koyu sarı renkli, kırılğan topak halindeki aromatik poliamid sadece H₂SO₄ ve HMFT + NMP-2 + LiCl çözücü karışımında çözünmektedir.

Deneme (5)

Kuru ortam kabini içinde tartılarak reaktöre yüklenmiş olan 0.8079 g (0.0075 mol) PFD, 0.5564 g LiCl ve 10.5 mL (0.1091 mol) NMP-2 karışımı, oda sıcaklığında, 40 dakika, PFD ve LiCl tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra reaktör -7°C'daki tuz-buz banyosuna daldırılarak, karıştırılan reaktöre, 4 saniye içinde 4.5 mL (0.0468 mol) NMP-2 çözücüsü içinde çözünmüş olan 1.5105 g (0.0074 mol) T-Cl şırınga ile ilave edildi. Toplam 30 dakika sonunda karıştırma durduruldu. Elde edilen polimer, reaksiyon karışımından bölüm 2.2.1.2.de belirtildiği şekilde saflandırılıp kurutuldu. 5 nolu denemede elde edilen ürüne ait verim %84.5, inherent viskozite (η_{inh}): 0.43 g/dL ve $\overline{M}_w$: 2730 olarak bulunmuştur. Saflandırılmış, koyu sarı renkli, kırılğan topaklar halindeki aromatik poliamid sadece H₂SO₄ ve HMFT + NMP + LiCl çözücü karışımında çözünmektedir.

Deneme (6)

Kuru ortam kabini içinde tartılarak reaktöre yüklenmiş olan 0.7978 g (0.0074 mol) PFD, 0.5510 g LiCl ve 13.10 mL (0.1361 mol) NMP-2 karışımı, oda sıcaklığında, 40 dakika, PFD ve LiCl tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra reaktör 0°C'daki buzlu su banyosuna daldırılarak, karıştırılan reaktöre, 30saniye içinde 1.5778 g (0.0078 mol) öğütülmüş T-Cl ilave edildi. Toplam 30 dakika sonunda karıştırma durduruldu. Elde edilen polimer, reaksiyon karışımından bölüm 2.2.1.2. de belirtildiği şekilde saflandırılıp kurutuldu. Verim % 99.4 ve inherent viskozite (η_{inh}): 0.36 g/dL olarak bulunmuştur. Saflandırılmış, açık sarı renkli, sert topaklar halindeki aromatik poliamid sadece H₂SO₄ ve HMFT + NMP-2 + LiCl çözücü karışımında çözünmektedir.

3.2. MFD-TCl ve DDFE-TCl'den Hazırlanan Aromatik Poliamidlere Ait Denemeler

Deneme (7)

Kuru ortam kabini içinde tartılarak reaktöre yüklenmiş olan 9.19 g (0.0460 mol) DDFE ve 91.6 mL (0.9517 mol) NMP-2 karışımı, oda sıcaklığında, 3 dakika, DDFE tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra reaktör, -10°C'daki tuz-buz banyosuna daldırılarak, karıştırılan reaktöre, 6 dakika içinde, 9.22 g (0.0454 mol) öğütülmüş katı T-Cl, ilave edildi. Toplam 30 dakika sonunda karıştırma durduruldu. Elde edilen polimer reaksiyon 61 bölüm 2.2.1.2 de belirtildiği şekilde saflandırılıp kurutuldu. Verim % 96.4 ve inherent viskozite (η_{inh}): 0.41 g/dL olarak bulunmuştur. Saflandırılmış, beyaz renkli, ince topaklar halindeki aromatik poliamid, H₂SO₄, HMFT, NMP-2 + LiCl karışımı ve HMPA + NMP-2 + LiCl çözücü karışımında çözünmektedir.

Deneme (8)

Kuru ortam kabini içinde tartılarak, reaktöre yüklenmiş olan 5.91 g (0.0546 mol) MFD, 3.85 g LiCl ve 93.5 mL (0.9727 mol) NMP-2 karışımı, oda sıcaklığında, 25 dakika, MFD ve LiCl tamamen çözününceye kadar karıştırıldı. Daha sonra reaktör, -15°C'daki tuz-buz banyosuna daldırılarak, karıştırılan reaktöre, 4 dakikada , 11.12 g (0.0548 mol) öğütülmüş katı T-Cl ilave edildi. Toplam 30 dakika sonunda karıştırma durduruldu. Elde edilen polimer reaksiyon karışımından bölüm 2.2.1.2. de belirtildiği şekilde saflandırılıp kurutuldu. Verim %95.2 ve inherent viskozite (η_{inh}): 0.43 g/dl olarak bulunmuştur. Saflandırılmış, beyaz renkli, pulcuklar halindeki aromatik poliamid, H₂SO₄, HMFT ve HMFT +NMP-2 + LiCl çözücü karışımında çözünmektedir.

3.3. Poliamidler ile Toluen 2,4-diizosiyanattan Filmlerin Elde Edildiği Denemeler

Deneme (9)

Deneme 7 ürünü polimerin HMFT deki ağırlıkça %10'luk çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiye, karşıt bağlayıcı olarak, polimerin ağırlıkça % 6.7 si kadar TDI, katalizör olarak da, polimerin ağırlıkça % 0.5 i kadar DBKDL ilave edildi ve 10 dakika süreyle oda sıcaklığında karıştırılarak çözeltinin homojen hale gelmesi sağlandı. Daha sonra bu çözeltiden, 10x15 cm boyutlarındaki cam plaka üzerine 150μ'luk aplikatörle film çekildi. Film önce, oda sıcaklığında iki gün bekletildi, takiben 70 °C'da vakum etüvünde 4 saat ve ilaveten yine bir gün oda sıcaklığında bekletilmesinden sonra adezyon ve sertlik testleri uygulandı.

Deneme (10)

Deneme 7 ürünü polimerin HMFT deki ağırlıkça %10'luk çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiye, karşıt bağlayıcı olarak, polimerin ağırlıkça % 13.4 ü kadar TDI, katalizör olarak da, polimerin ağırlıkça % 0.5 i kadar DBKDL ilave edildi ve 10 dakika süreyle oda sıcaklığında karıştırılarak çözeltinin homojen hale gelmesi sağlandı. Daha sonra bu çözeltiden, 10x15 cm boyutlarındaki cam plaka üzerine 150μ'luk aplikatörle film çekildi. Film önce, oda sıcaklığında iki gün bekletildi, takiben 70 °C'da vakum etüvünde 4 saat ve ilaveten yine bir gün oda sıcaklığında bekletilmesinden sonra adezyon ve sertlik testleri uygulandı.

Deneme (11)

Deneme 7 ürünü polimerin HMFT deki ağırlıkça %10'luk çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiye karşıt bağlayıcı olarak, polimerin ağırlıkça % 26.8 i kadar TDI, katalizör olarak da, polimerin ağırlıkça % 0.5 i kadar DBKDL ilave edildi ve 10 dakika süreyle oda sıcaklığında karıştırılarak çözeltinin homojen hale gelmesi sağlandı. Daha sonra bu çözeltiden, 10x15 cm boyutlarındaki cam plaka üzerine 150µ'luk aplikatörle film çekildi. Film önce, oda sıcaklığında iki gün bekletildi, takiben 70 °C'da vakum etüvünde 4 saat ve ilaveten yine bir gün oda sıcaklığında bekletilmesinden sonra adezyon ve sertlik testleri uygulandı.

Deneme (12)

Deneme 8 ürünü polimerin HMFT deki ağırlıkça %10'luk çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiye karşıt bağlayıcı olarak, polimerin ağırlıkça % 26.8 i kadar TDI, katalizör olarak da, polimerin ağırlıkça % 0.5 i kadar DBKDL ilave edildi ve 10 dakika süreyle oda sıcaklığında karıştırılarak çözeltinin homojen hale gelmesi sağlandı. Daha sonra bu çözeltiden, 10x15 cm boyutlarındaki cam plaka üzerine 150µ'luk aplikatörle film çekildi. Film önce, oda sıcaklığında iki gün bekletildi, takiben 70 °C'da vakum etüvünde 4 saat ve ilaveten yine bir gün oda sıcaklığında bekletilmesinden sonra adezyon ve sertlik testleri uygulandı.

Deneme (13)

DDFE nin asetondaki ağırlıkça %3'lük çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiye karşıt bağlayıcı olarak, DDFE'nin %87.08 i kadar TDI, katalizör olarak da, DDFE'nin ağırlıkça %0.5 i kadar DBKDL ilave edildi ve 5 dakika süreyle oda sıcaklığında karıştırılarak çözeltinin homojen hale gelmesi sağlandı. Daha sonra bu çözelti, bir petri kabı içine dökülerek, oda sıcaklığında 3 saat,

daha sonra 40°C daki vakum etüvünde 4 saat süreyle bekletilerek çözücü uzaklaştırıldı. Beyaz toz halinde ürün elde edildi.

Elde edilen ürünün bir kısmı 225°C daki havalandırılmalı etüvde 30 dakika bekletildi. %52 ağırlık kaybı olduğu belirlendi.

Poliamidlerin üretimine ait reaksiyon şartları, verim miktarları, η_{inh} değerleri, poliamidlerden elde edilen filmlerin özellikleri sırayla Tablo 4.1 ve 4.3. de, FTIR analizleri ve TGA değerlendirmeleri karşılaştırmalı olarak bölüm 4.1 ve 4.2. de verilmiştir.



IV. TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmada, aromatik yapıdaki poliamidlerin yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla iki grup çalışma yapılmıştır. Birinci grup denemelerde, öncelikle üzerinde en çok çalışılmış ve bir ara ürün olarak piyasadan kolaylıkla temin edilebilecek olan Kevlar ticari isimli poliamidin monomerleri olan PFD ve T-Cl den NMP-2 çözücüsü kullanılarak, çözeltide düşük sıcaklık polikondenzasyon yöntemi ile poliamidler elde edilmiştir. Takiben diasit bileşiği aynı kalmak suretiyle, farklı yapıda diammin bileşikler, MFD ve polimer zincirinde esneklik sağlaması amacıyla da DDFE monomerleri kullanılmıştır. İkinci grup denemelerde ise, ilk defa bu tezle sunulan çalışmada, yüzey örtü maddesi olarak kullanabilmek amacıyla poliamidlerin TDI ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla poliamidlerden organik çözücüler veya karışımlarında çözünebilenlerin, TDI ile, DBDKL katalizörlüğünde reaksiyon ürünlerinden filmler hazırlanarak, önce havada, takiben 70 °C'da vakumda bekletilmiştir. Bu filmlerin adezyon ve sertlikleri incelenmiştir.

Poliamidlerin ve bunlardan hazırlanan filmlerin FTIR ve TG analizleri yapılarak yapıları aydınlatılmaya çalışılmış ve ısı ve oksitlenme ile bozunmaya dayanıklılıkları incelenmiştir. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak bölüm 4.1., 4.2., 4.4. ve 4.5. de verilmiştir.

PFD ve T-Cl kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde (Deneme 1-6) (Tablo: 4.1.) monomer mol oranı, sıcaklık ve çözücü miktarı aynı seçilerek, bazı faktörlerin, % verim ve elde edilen poliamidin molekül büyüklüğü üzerindeki etkileri incelenmiştir. T-Cl ün fiziki durumunun etkisini incelemek için bu monomer reaksiyon ortamına katı pelet, öğütülmüş katı ve NMP-2 daki çözeltisi halinde ilave edilmiştir. Karıştırma yönteminin etkisi, manyetik karıştırıcı sistem veya mekanik karıştırıcı sistemler kullanılarak, soğutma banyosunun tipinin etkisi ise, buzlu-su veya tuz-buz karışımı kullanılarak incelenmiştir. Bunların yanında monomerlerin çözünürlüğünü arttırması dolayısıyla bazı denemelerde LiCl kullanılmıştır.

Saflandırılmış poliamidlerden PFD ve T-Cl den elde edilen Deneme 1-6 ürünleri sarı,

ince toz halinde olup H_2SO_4 ve HMFT + NMP-2 + LiCl karışımında çözünmektedir. DDFE ve T-Cl den elde edilen Deneme 7 ürünü, beyaz ince toz halde olup H_2SO_4 , HMFT ve HMFT + NMP-2 + LiCl karışımlarında çözünmektedir. MFD ve T-Cl den elde edilen Deneme 8 ürünü ise, beyaz, ince toz halde olup H_2SO_4 , HMFT ve HMFT + NMP-2 + LiCl karışımlarında çözünmektedir.

Tablo 4.1.den de görüldüğü gibi, T-Cl, katı pelet veya katı öğütülmüş halde ilave edildiğinde (Deneme 1 ve 6) en yüksek verim (% 95.2-99.4) elde edilmiştir. Bunun yanında LiCl ilavesinin, verim üzerinde, T-Cl ün katı halde kullanılması durumunda (Deneme 1 ve 3) olumlu bir etkisi olmadığı ancak, çözelti halinde kullanılması durumunda (Deneme 4 ve 5) verimi yaklaşık %6 oranında arttırdığı görülmektedir. Benzer şekilde daha hızlı karıştırmanın (mekanik) ve daha etkin soğutmanın (tuz-buz)da (Deneme 2 ve 4) verim üzerinde olumlu bir etkisi olmamıştır. Bununla birlikte, Deneme 1-6 ürünü poliamidlerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında, (Bölüm 4.1.) polimerlerin yapılarında, önemli bir fark görülmemiştir. Elde edilen poliamidlerin 30°C da, H_2SO_4 deki η_{inh} değerleri ise 0.3-0.43 g/dL arasında değişmektedir. En yüksek η_{inh} değeri Deneme 5 ürünü poliamid için elde edilmiştir. Bu durumda LiCl kullanıldığında monomerlerin çözünürlüğünün yüksek olması, T-Cl ün reaksiyon ortamına, çözelti halinde daha homojen bir şekilde ilave edilmesi, mekanik karıştırma sisteminde daha hızlı bir karıştırma sağlanması ve tuz-buz banyosuyla daha etkin bir soğutma ile sıcaklık kontrolünün istenildiği şekilde yapılması nedenlerinden dolayı, oluşacak polimerin daha yüksek ortalama molekül ağırlıklı olabileceği anlaşılmaktadır.

Diğer diamin bileşikleriyle gerçekleştirilen denemelerde ise (Deneme 7 ve 8) Tablo: 4.1.den de görüldüğü gibi benzer şartlarda çalışarak, daha önce elde edilen en yüksek verime benzer şekilde %95-96 civarında verim ve 0.41-0.43 g/dL η_{inh} değerleri elde edilmiştir.

Tablo 4.1 : Aromatik Poliamidlerin Hazırlanması

Deneme No	Monomer Miktarı (g)		NMP-2 (mL)	LiCl (g)	Monomer Mol Oranı	Reaksiyon Karışımındaki Monomer Miktarı (%Ağırlıkça)	Reaksiyon Karışımındaki Çözücü Miktarı (%Ağırlıkça)	T-Cl'in Fiziki Durumu	Karıştırma Yöntemi	Soğutma Banyosu Tipi	Verim (%)	İnherent Viskozite (η_{inh})
	Diamin *	T-Cl										
1	0.7925	1.5360	13.1	—	0.9680	14.7	85.3	Katı	Manyetik	Buzlu Su	97.0	0.30
2	0.7957	1.5477	15.5	—	0.9651	12.8	87.2	Çözelti	Manyetik	Buzlu Su	94.5	0.29
3	0.7998	1.5266	13.1	0.5460	0.9834	14.7	85.3	Katı	Manyetik	Buzlu Su	82.1	0.30
4	0.7978	1.5072	15.0	—	0.9937	13.0	87.0	Çözelti	Mekanik	Tuz-Buz	76.9	0.29
5	0.8079	1.5105	15.0	0.5564	1.0040	12.7	87.3	Çözelti	Mekanik	Tuz-Buz	84.5	0.43
6	0.7978	1.5778	13.1	0.5510	0.9516	14.5	85.5	Katı (öğütülmüş)	Mekanik	Buzlu su	99.4	0.36
7	9.1900	9.2200	91.6	—	1.0120	15.0	85.0	Katı (öğütülmüş)	Mekanik	Tuz-Buz	96.4	0.41
8	5.9100	11.1200	93.5	—	0.9977	15.0	85.0	Katı (öğütülmüş)	Mekanik	Tuz-Buz	95.2	0.43

PFD : Para fenilendiamin

T-Cl : Tereftaloil klorür

NMP-2 : N-metil 2 piroolidon

* : Deneme 1-6 da para fenilendiamin, Deneme 7 de Diaminodifenileter ve Deneme 8 de Metafenilendiamin kullanılmıştır

4.1.Poliamidlerin FTIR Spektrumları

PFD ve T-Cl den hazırlanan Deneme 1 ürünü poliamidin IR spektrumunda (Şekil:4.2.) beklenen karakteristik bantlar yer almaktadır⁷⁶⁻⁷⁸. 3300 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹, 1410 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹, 980 cm⁻¹, 890 cm⁻¹, 865 cm⁻¹ ve 650 cm⁻¹civarlarında bulunan şiddetli veya orta şiddetteki absorpsiyon tepeleri, tereftalik asidden elde edilen poliamidlerde bulunan, amid gruplarındaki – NH– bağı gerilme titreşiminden ileri gelmektedir. 1520 cm⁻¹,1320 cm⁻¹, 830 cm⁻¹civarlarında şiddetli, 785 cm⁻¹,735 cm⁻¹ve 530 cm⁻¹civarlarında bulunan orta şiddetteki absorpsiyon tepeleri ise polimerde bulunan serbest amin gruplarının titreşimlerine aittir. Bunların dışında 1650 cm⁻¹civarında keskin, 1610 cm⁻¹,1250 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹civarlarındaki orta şiddetteki tepeler ise polimerdeki amid ve serbest amin gruplarının müşterek absorpsiyonundan ileri gelmektedir. Aynı monomerleri kullanarak gerçekleştirilen , (Tablo:4.1.) T-Cl ün fiziki durumunun (katı, öğütülmüş katı veya çözelti halinde), LiCl kullanılmasının, karıştırma yönteminin (mekanik veya manyetik), soğutma banyosunun tipinin (buzlu su veya tuz-buz) etkilerinin incelendiği, Deneme 2-6 ürünü polimerlerin, IR spektrumlarında da aynı karakteristik absorpsiyon bantlarının yer alması, elde edilen polimerlerin aynı yapıda olduklarını göstermektedir.

DDFE ve T-Cl den hazırlanan Deneme 7 ürünü poliamidin IR spektrumunda, (Şekil:4.4.) Deneme 1 ürünü polimerin IR spektrumundaki absorpsiyon tepelerine benzer şekilde, 3300 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹, 1410 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹, 900 cm⁻¹, 850 cm⁻¹civarlarındaki, polimerdeki amid gruplarına ait orta şiddetteki absorpsiyon tepeleri, 1610 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹, 1320cm⁻¹, 870 cm⁻¹, 830 cm⁻¹, 730 cm⁻¹ ve 530 cm⁻¹ civarlarında ise, polimerdeki serbest amin gruplarından ileri gelen absorpsiyon tepelerine yer almaktadır. Yine benzer şekilde, 1650 cm⁻¹ve 1110 cm⁻¹ civarındaki tepeler ise amid ve serbest amin gruplarının birlikte titreşiminden ileri gelmektedir.

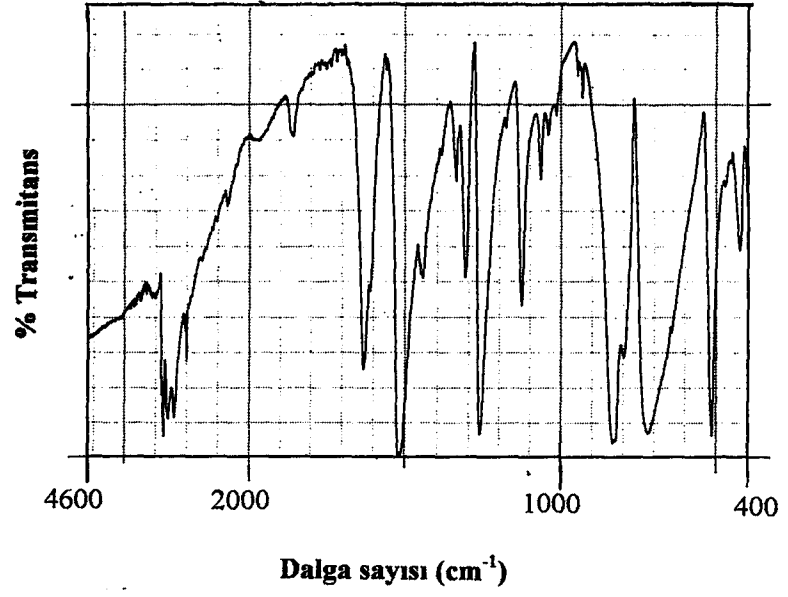
Bunlardan başka, bu polimerdeki aromatik eter gruplarına ait⁷⁹⁻⁸², 1260 cm⁻¹, 1230 cm⁻¹, 1165 cm⁻¹, 1030 cm⁻¹, (amid ve amin gruplarıyla müşterek olarak) civarında absorpsiyon tepeleri bulunmaktadır.

MFD ve T-Cl den hazırlanan Deneme 8 ürünü poliamidin IR spektrumunda da (Şekil: 4.6.) Deneme 1 ve Deneme 7 ürünü poliamidlerinkine benzer şekilde, polimerdeki amid gruplarından ileri gelen absorpsiyon tepeleri, 3300 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , 870 cm^{-1} civarlarında keskin, 980 cm^{-1} ve 890 cm^{-1} civarlarında ise omuzlar halinde yer almaktadır. Serbest amin gruplarına ait absorpsiyon tepeleri, 1610 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , 710 cm^{-1} , 680 cm^{-1} , 600 cm^{-1} ve 450 cm^{-1} civarlarında, amid ve amin gruplarının müşterek titreşimlerine ait tepeler ise, 1650 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} civarlarında görülmektedir.

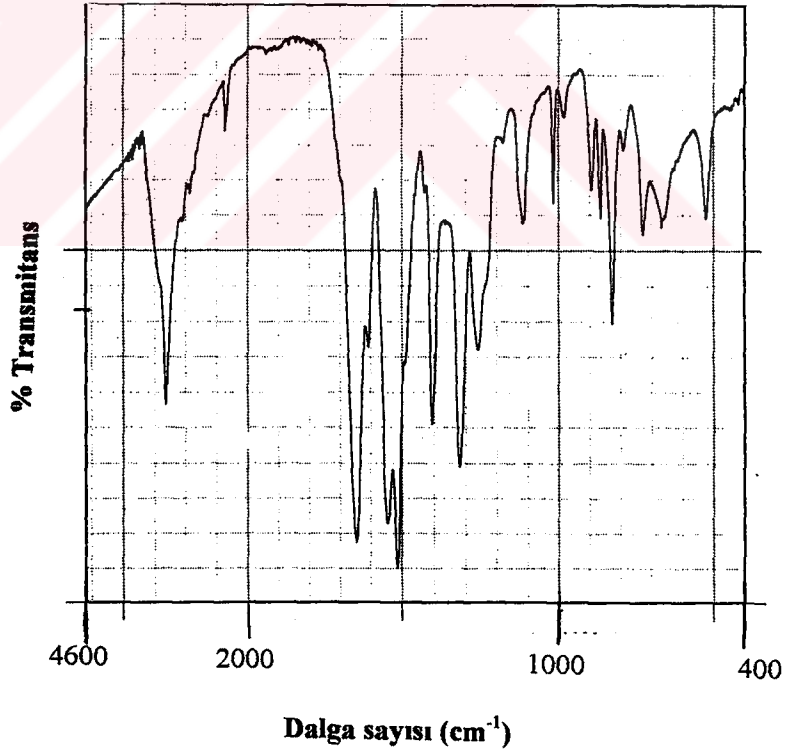
4.2. Poliamidlerin Isı ve Oksitlenme İle Bozunmaları

PFD ve T-Cl den elde edilen η_{inh} : 0.3 g/dL olan (düşük ortalama molekül ağırlıklı), Deneme 3 ve η_{inh} : 0.43 g/dL olan (yüksek ortalama molekül ağırlıklı) Deneme 5 ürünü, DDFE ve T-Cl den elde edilen Deneme 7 ürünü ve MFD ve T-Cl den elde edilen Deneme 8 ürünü poliamidlerin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya dayanıklılıklarını incelemek için bölüm 2.3.1.3. de belirtildiği şartlarda TGA leri gerçekleştirilerek sonuçlar Tablo: 4.2. ve Şekil: 4.7., 4.8., 4.9., 4.13. te verilmiştir.

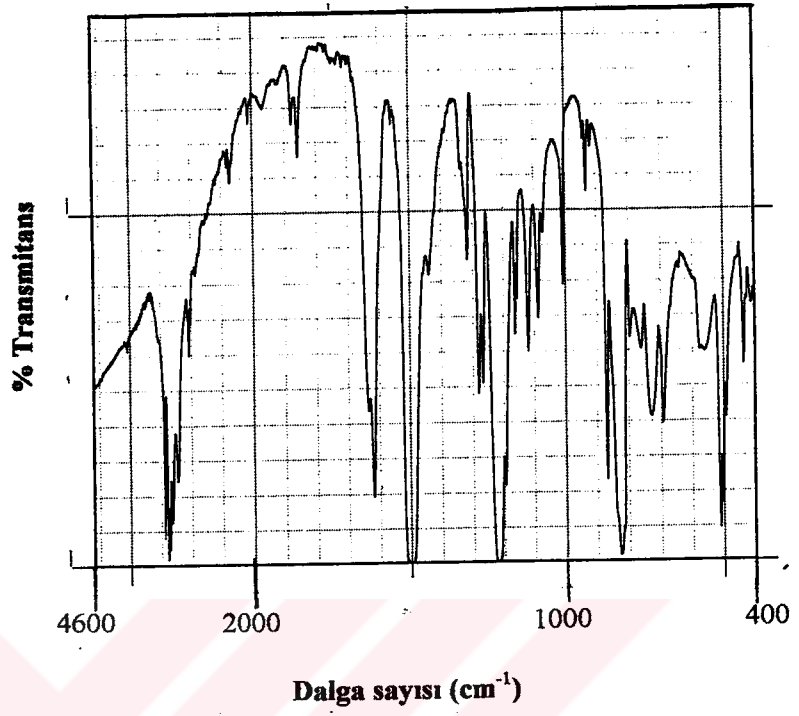
PFD ve T-Cl den elde edilen düşük ve yüksek η_{inh} değerlerine sahip poliamidlerin tga eğrilerinden (Şekil 4.7. ve 4.8., Tablo 4.1.) ortalama molekül ağırlığının biraz daha yüksek olmasının ısı ve oksitlenme ile bozunmaya dayanıklılıkta bariz etkisi olmadığı görülmektedir. Farklı yapıdaki diamin bileşiklerinin kullanılmasının etkisi incelendiğinde, MFD den hazırlanan Deneme 8 ürünü poliamidin (Şekil: 4.13.) yaklaşık 460°C 'a kadar %5 civarında ağırlık kaybetmesi nedeniyle bu sıcaklığa kadar daha yavaş bir hızla ve DDFE den hazırlanan Deneme 7 ürünü poliamidin (Şekil: 4.9.) ise üç kademedeki bozunmasının dışında, bu poliamidlerin oksidatif bozunma özelliklerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.



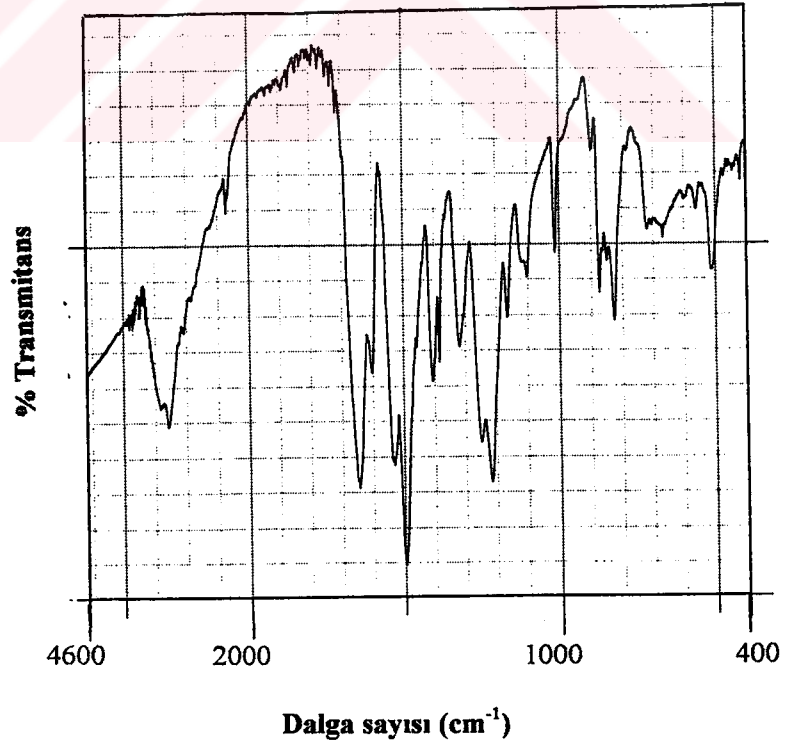
Şekil 4.1. PFD nin FTIR spektrumu.



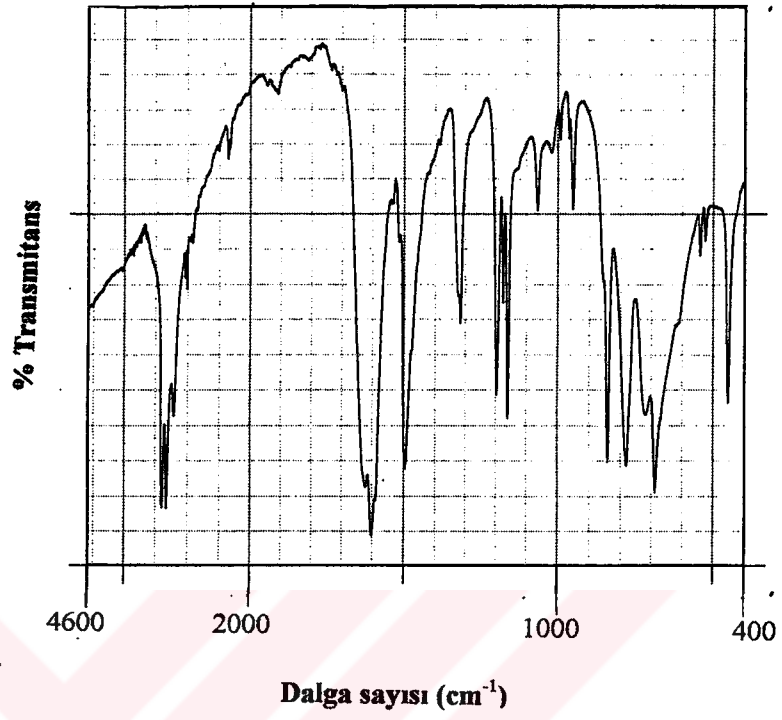
Şekil 4.2. PFD ve T-Cl'den elde edilen Deneme 8 ürünü poliamidin FTIR spektrumu.



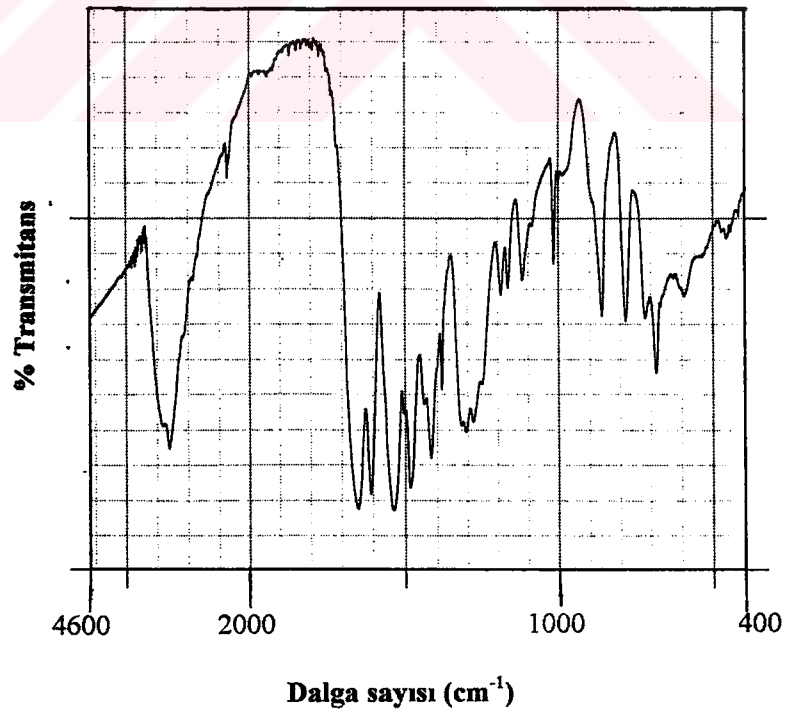
Şekil 4.3. DDFE nin FTIR spektrumu.



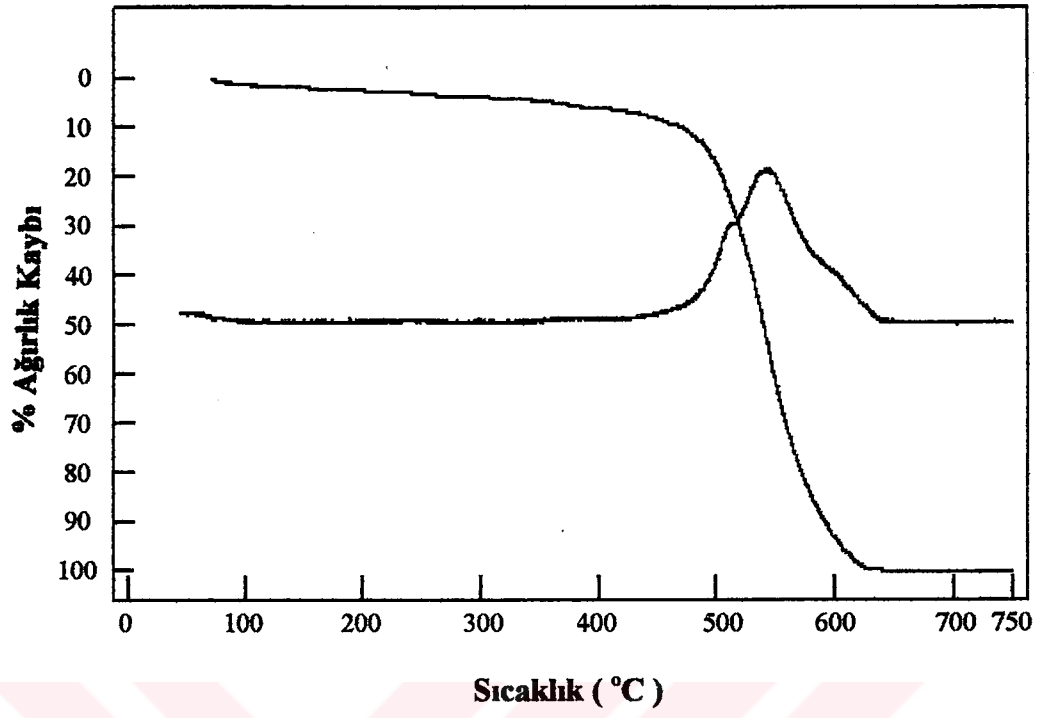
Şekil 4.4. DDFE ve T-Cl'den elde edilen Deneme 7 ürünü poliamidin FTIR spektrumu.



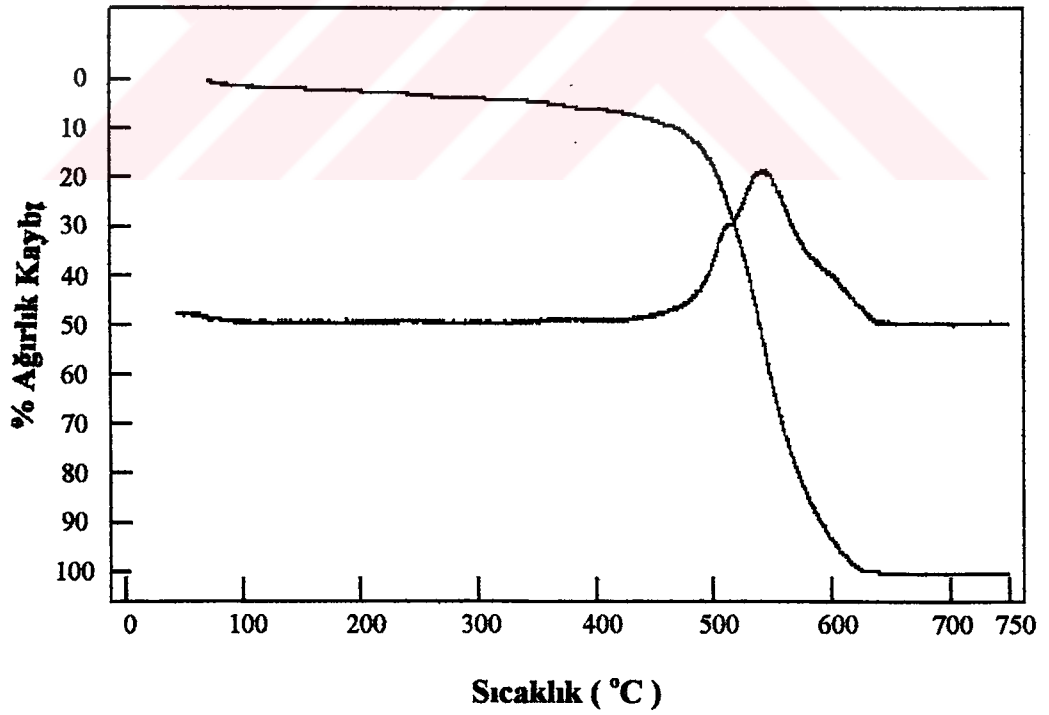
Şekil 4.5. MFD nin FTIR spektrumu .



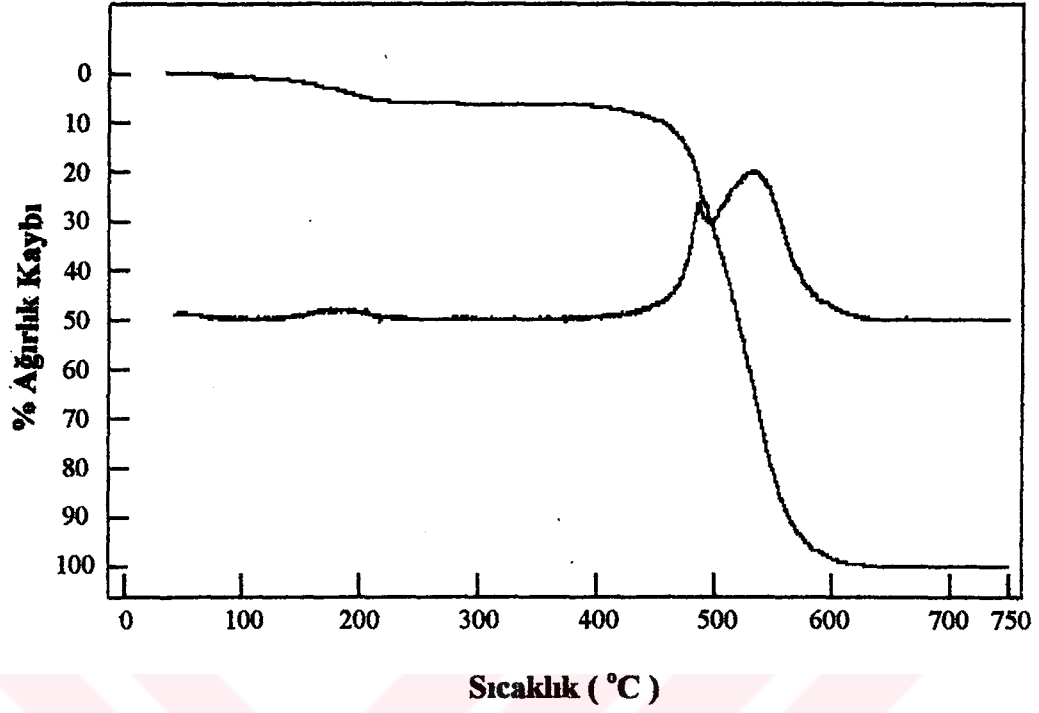
Şekil 4.6 MFD ve T-Cl'den elde edilen Deneme 8 ürünü poliamidin FTIR spektrumu.



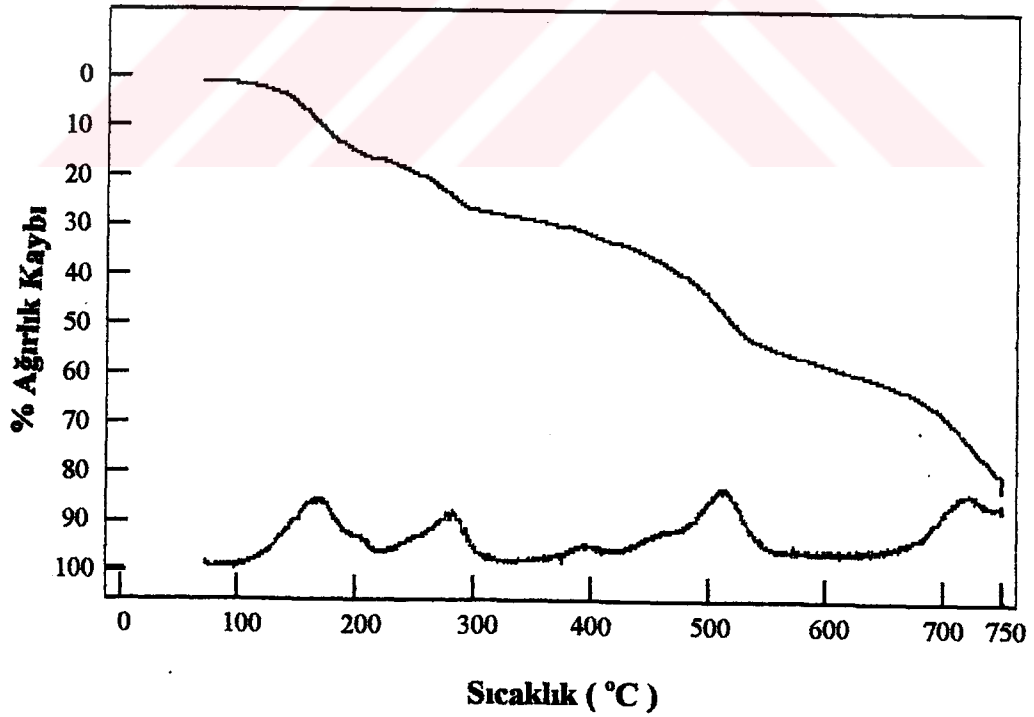
Şekil 4.7. PFD ve T-Cl'den elde edilen Deneme 3 ürünü poliamidin TGA ve DTG eğrileri.



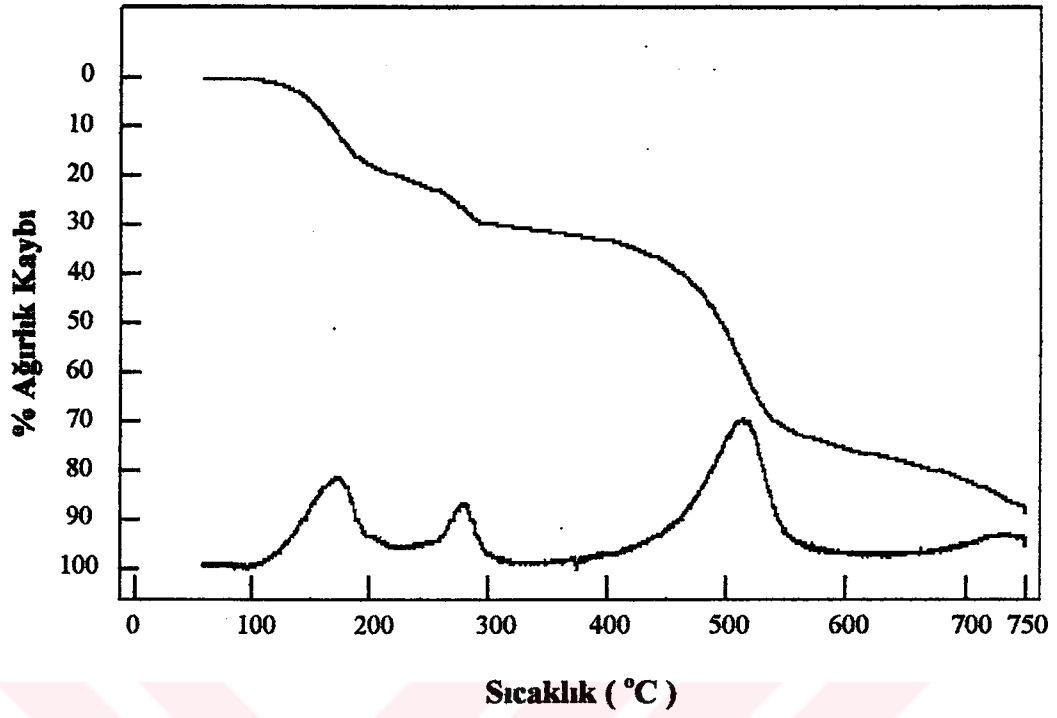
Şekil 4.8. PFD ve T-Cl'den elde edilen Deneme 5 ürünü poliamidin TGA ve DTG eğrileri.



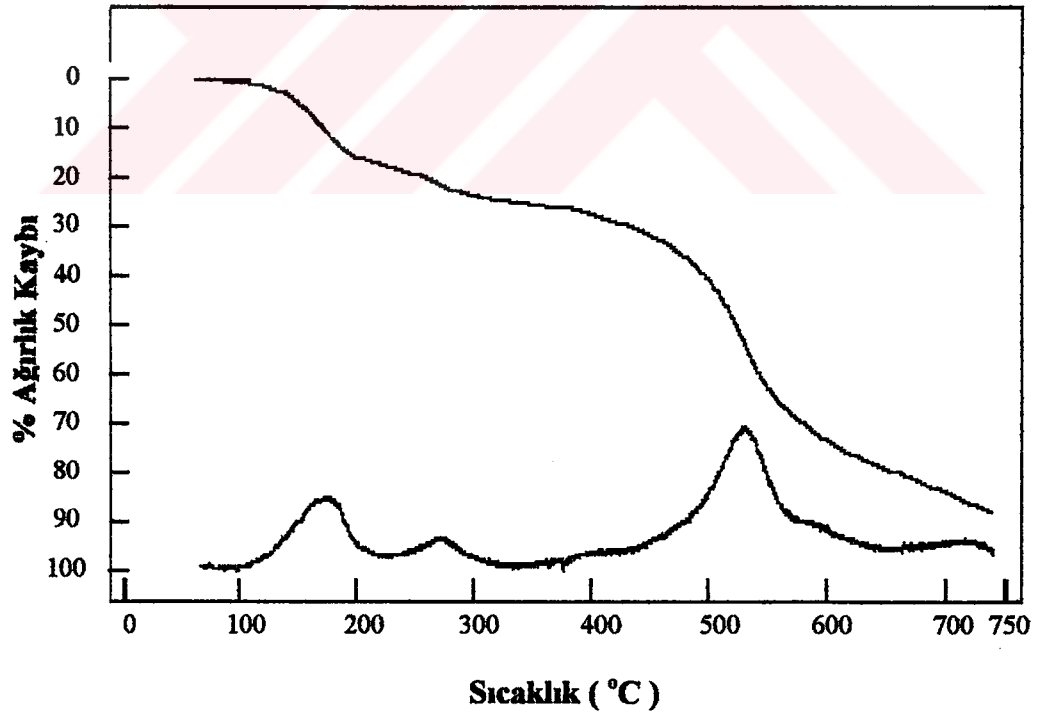
Şekil 4.9. DDFE ve T-Cl den elde edilen Deneme 7 ürünü poliamidin TGA ve DTG eğrileri.



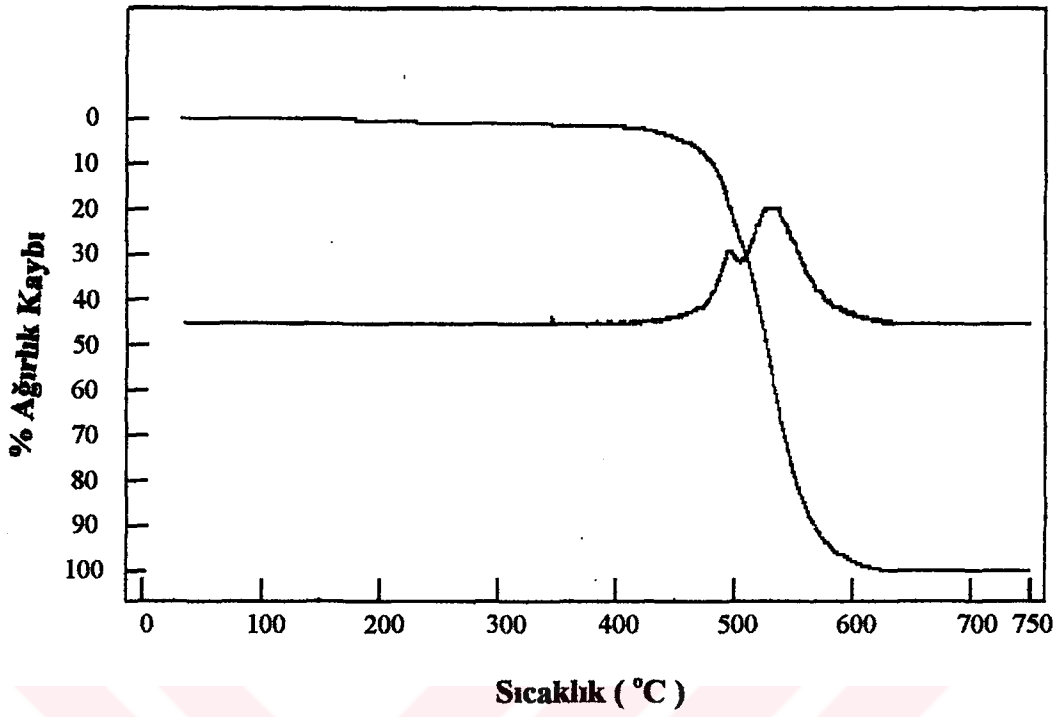
Şekil 4.10. DDFE ve T-Cl'den elde edilen poliamidin (Deneme 7) TDI ile reaksiyon ürününden (Deneme 9) hazırlanan filmin TGA ve DTG eğrileri.



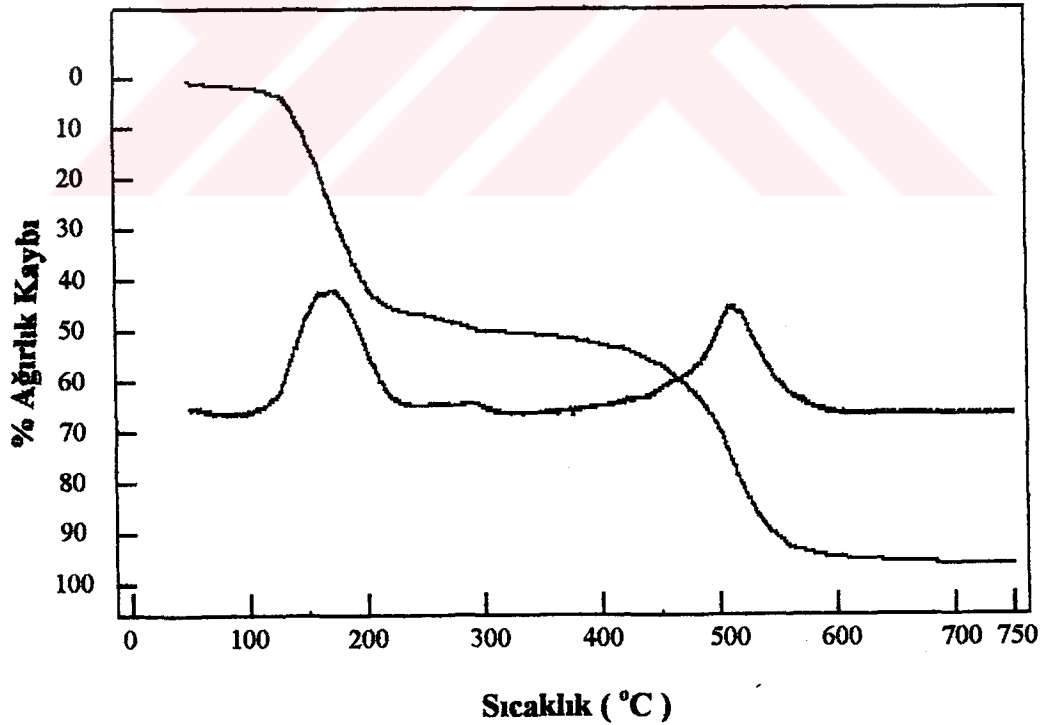
Şekil 4.11. DDFE ve T-Cl'den elde edilen poliamidin (Deneme 7) TDI ile reaksiyon ürününden (Deneme 10) hazırlanan filmin TGA ve DTG eğrileri.



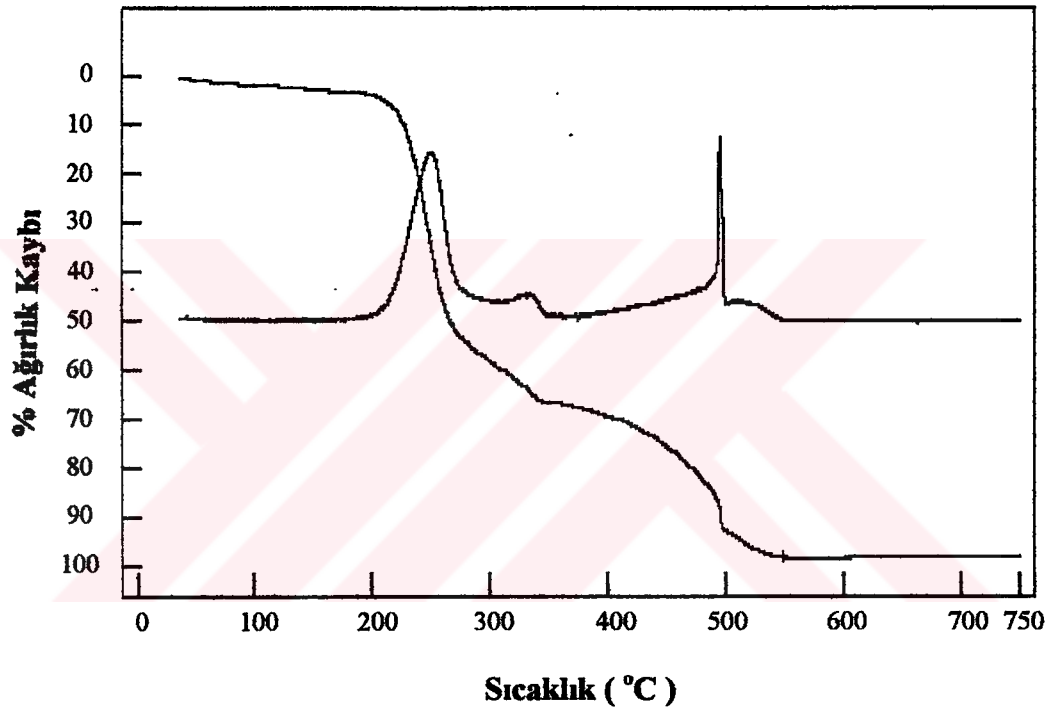
Şekil 4.12. DDFE ve T-Cl'den elde edilen poliamidin (Deneme 7) TDI ile reaksiyon ürününden (Deneme 11) hazırlanan filmin TGA ve DTG eğrileri.



Şekil 4.13. MFD ve T-Cl'den elde edilen Deneme 8 ürünü poliamidin TGA ve DTG eğrileri.



Şekil 4.14. MFD ve T-Cl'den elde edilen poliamidin (Deneme 8) TDI ile reaksiyon ürününden (Deneme 12) hazırlanan filmin TGA ve DTG eğrileri.



Şekil 4.15. DDFE ve TDI reaksiyonundan elde edilen Deneme 13 ürünü poliürenin TGA ve DTG eğrileri.

Tablo 4.2.: Poliamidlerin ve bunlardan hazırlanan filmlerin TGA eğrilerinden elde edilen, çeşitli % ağırlık kayıplarındaki sıcaklık değerleri.

Deneme No	Diamin	Diasitklorür	TDI	% Ağırlık kayıplarına karşılık gelen sıcaklıklar (°C)				
				%5	%10	%50	%75	%100
3	PFD	T-Cl	-	401	487	542	567	683
5	PFD	T-Cl	-	446	486	542	563	635
7	DDFE	T-Cl	-	219	459	522	545	638
8	MFD	T-Cl	-	459	483	528	548	634
9	DDFE	T-Cl	+ ^a	156	177	524	728	>740
10	DDFE	T-Cl	+ ^b	155	172	499	598	>740
11	DDFE	T-Cl	+ ^c	153	174	522	610	>740
12	MFD	T-Cl	+ ^e	140	151	318	512	>750
13	DDFE	—	+ ^d	218	232	270	451	550

- : TDI kullanılmamıştır.

+ : TDI kullanılmıştır.

a : Ekvalemler miktarın %15 fazlası kullanılmıştır.

b : a ile gösterilen miktarın iki katı kullanılmıştır.

c : a ile gösterilen miktarın dört katı kullanılmıştır.

d : DDFE ye ekvalemler miktarda kullanılmıştır.

4.3. Poliamidler İle Toluen 2,4 - diizosiyanattan Elde Edilen Filmler ve Özellikleri

Yapılan kaynak araştırmasında, tezde gerçekleştirilen denemelerden elde edilen poliamidlerin, toluen 2,4 diizosiyanat ile reaksiyonuyla, yüzey örtü maddesi olarak kullanabilmek amacıyla filmlerin hazırlanmasına ait hiçbir çalışmaya rastlanmamıştır.

Bölüm 3.3 de belirtilen miktarlarda ve Deneme 9-12 de belirtildiği şekilde, filmleri hazırlarken, MFD ve DDFE diamin bileşiklerinden elde edilen poliamidlerin, TDI ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

PFD den elde edilen poliamid (Deneme 1 ürünü) sadece H_2SO_4 ve HMFT + NMP-2 + LiCl çözücü karışımında çözünmektedir. H_2SO_4 gerek kuvvetli bir asit olması ve gerekse de kaynama noktasının yüksekliği nedeniyle, filmde uzaklaştırmada problem yaratması dolayısıyla, yüzey örtü maddesi hazırlamak için uygun bir çözücü değildir. Diğer çözücü karışımında ise, LiCl bulunması, hazırlanan filmde koagülasyona ve faz ayrılmasına neden olduğundan bu poliamidden homojen görünümlü filmler elde edilememiştir. Bu nedenle PFD den elde edilen poliamidin (Deneme 1 ürünü) TDI ile reaksiyonu gerçekleştirilmemiştir.

DDFE ve MFD kullanılarak elde edilen poliamidler (Deneme 7 ve 8 ürünleri) ise HMFT çözücüsünde çözünmektedir. Bunlardan hazırlanan filmler bulanık olup adezyonunun olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte MFD den elde edilen poliamidden (Deneme 8 ürünü) hazırlanan filmlerde (Deneme 12) havada bekletme esnasında, bulanıklık, ısıtma sonucunda ise çatlamalar ve büzülmeler meydana gelerek, heterojen bir görünüm meydana gelmiştir.

DDFE den elde edilen poliamidden (Deneme 7 ürünü) hazırlanan filmler (Deneme 9-11) ise homojen görünümündedir. Deneme 9-11 ürünlerinden elde edilen filmlerin, FTIR spektrumları alınarak yapıları aydınlatılmış, Deneme 9-12 den elde edilen filmlerin ise termogravimetrik analizleri yapılarak ısı ve oksitlenme ile bozunmaya dayanıklılıkları ile adezyon ve sertlik özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 4.2. ve Tablo 4.3. de verilmiştir.

Tablo 4.3 : Poliamidlerden ve bunların toluen 2,4 diizosiyanat ile reaksiyon ürünlerinden elde edilen filmler ve özellikleri.

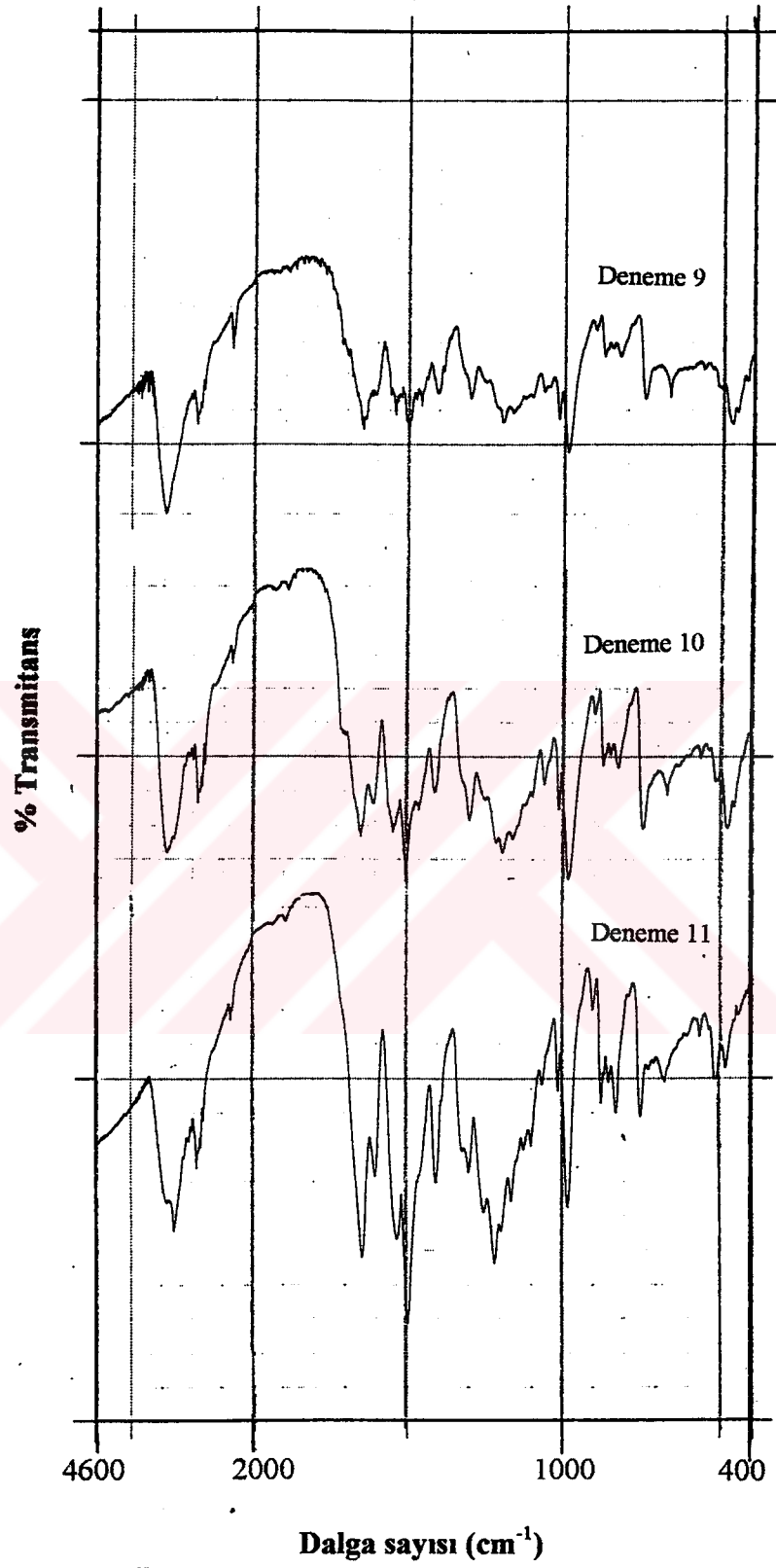
Deneme No.	Filmlerin Bileşimi	Filmlerin Özellikleri		
	TDI/Poliamid (Ağırlıkça Oranı)	Sertlik*	% Adezyon	Görünüm
1	—	—	—	Bulanık
7	—	—	—	Bulanık
8	—	—	—	Bulanık
9	0.067	75	33	Şeffaf
10	0.134	94	81	Şeffaf
11	0.268	189	100	Şeffaf
12	0.268	42	45	Bulanık

* : König saniyesi

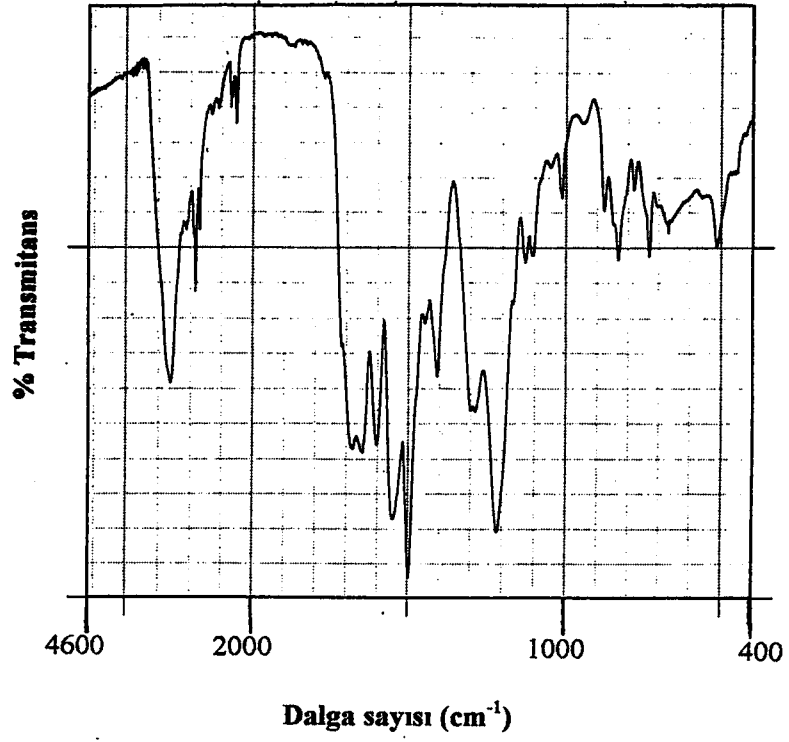
4.4. Filmlerin FTIR Spektrumları

Deneme 7 ürünü DDFE ve T-Cl den elde edilen poliamidin, çeşitli oranlarda TDI ile, katalizörlü ortamda reaksiyonundan elde edilen ürünlerden (Deneme 9-11) hazırlanan filmlerin, denemelerde de belirtildiği gibi, 48 saat havada, takiben 70°C da 4 saat vakum etüründe bekletilmesinden sonra FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Deneme 7 ürünü poliamidin IR spektrumu, bu ürünlerin IR spektrumu ile karşılaştırıldığında, Deneme 7 ürünün IR spektrumunda görülen, polimerde bulunan serbest amin gruplarından ileri gelen 1320 cm⁻¹deki absorpsiyon tepesinin kaybolduğu, yine amin gruplarından ileri gelen 1110 cm⁻¹, 730 cm⁻¹ve 530 cm⁻¹deki absorpsiyon tepelerinin şiddetinin azaldığı, bunların yerine, polimerde bulunan serbest amin ve karboksil gruplarının, TDI daki —NCO gruplarıyla reaksiyonları sonucunda, sübstitüye üre yapısının oluşumu⁸³ ile zincir uzaması yanında gerek polimerde mevcut ve gerekse de oluşan —NH— bakiyelerinin —NCO gruplarıyla karşıt bağlanma reaksiyonu sonucunda oluşan biüret⁸⁰⁻⁸², sekonder ve tersiyer amid⁸¹⁻⁸² yapılarına atfedilebilen 2875 cm⁻¹, 1720 cm⁻¹, 1295 cm⁻¹, 1060cm⁻¹, 980 cm⁻¹, 750 cm⁻¹, 660 cm⁻¹ve 480 cm⁻¹civarlarında yeni omuz veya absorpsiyon tepeleri ortaya çıkmaktadır.

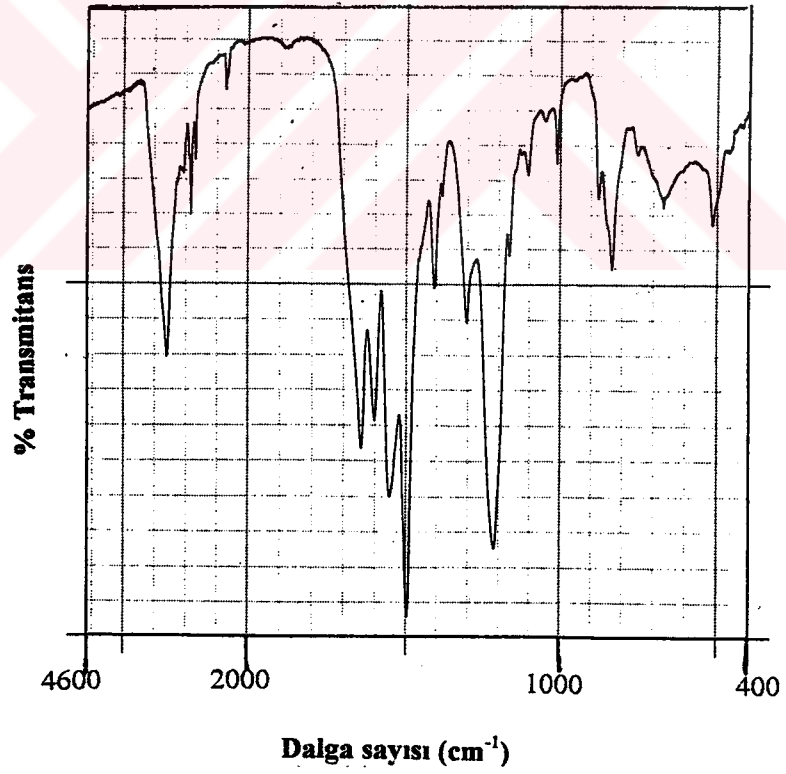
Karşılaştırma gayesiyle Deneme 13 de hazırlanan poliürenin, FTIR spektrumu, (Şekil: 4.17.) Deneme 11 ürünü poliamidin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında, Deneme 7 ürünü DDFE den elde edilen poliamidin spektrumunda yer almayan başlıca, 660cm⁻¹, 735 cm⁻¹, 1295cm⁻¹, 1720 cm⁻¹tepe veya omuzların Deneme 13 ürününün spektrumunda da gözlenmesi bunların, aminlerin TDI ile reaksiyonu sonucunda oluşan poliüre yapısından ileri geldiğini doğrulamaktadır. Deneme 13 ürünü poliürenin 225 °C da ısıtılmasıyla elde edilenbakiyenin spektrumunun ise (Şekil: 4.18) %50 civarındaki ağırlık kaybına rağmen polimerik yapının kısmen korunduğu, buna karşılık poliürelerin bilinen bozunma reaksiyonuyla^{83,81} açığa çıkan TDI nın kısmen uzaklaşması, kısımda atmosferik nemle hidrolizlenerek amine dönüşmesi sonucunda, 1500cm⁻¹, 840 cm⁻¹deki amin tepelerinin şiddetinin arttığı ve yapıdaki eter oranının yükselmesiyle de 1255cm⁻¹deki eter tepesinin şiddetinin arttığı görülmektedir. Keza 735cm⁻¹deki tepe ve 1720cm⁻¹deki omuzun da hemen hemen yokolduğu görülmektedir.



Şekil 4.16. Deneme 9, Deneme 10 ve Deneme 11 ürününden elde edilen filmin FTIR spektrumu .



Şekil 4.17. Deneme 13 ürünü poliürenin FTIR spektrumu.



Şekil 4.18. Deneme 13 ürünü poliamidin 225°C da ısıtılmasıyla elde edilen bakiyenin FTIR spektrumu.

4.5. Filmlerin Isı ve Oksitlenme İle Bozunmaları

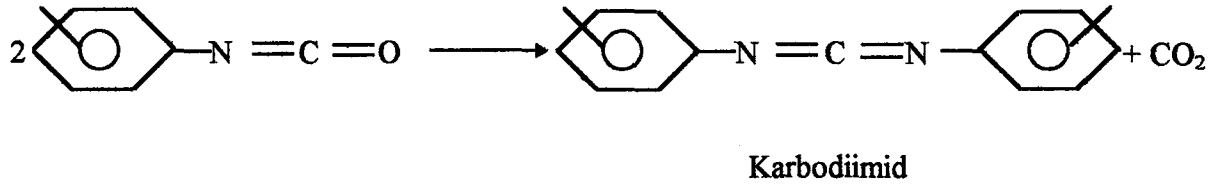
DDFE den elde edilen Deneme 7 ürünü polimerin TDI ile katalizörlü ortamda reaksiyon ürünlerinden hazırlanan filmlerin (Deneme 9-11 ürünleri) deneylerde belirtildiği şekilde ısıtılmalarından sonra elde edilen TGA eğrilerinden (Tablo: 4.2. ve Şekil: 4.10., 4.11., 4.12.) fazla miktarlarda TDI kullanılmasının, oksidatif bozunmaya dayanıklılıklığı bariz bir şekilde arttırmadığı, 500-520°C civarına kadar Deneme 7 ürünü poliamide göre bozunmanın daha hızlı olduğu, yaklaşık %50 lik ağırlık kaybına ulaştıktan sonra, daha dayanıklı bir yapının oluşması nedeniyle bozunmanın yavaşladığı görülmektedir. Bunun yanında, Deneme 7 ürünü poliamid durumunda bozunma 640 °C civarında tamamlanırken, ekivalen miktarda TDI kullanılarak hazırlanan Deneme 9 ürünü filmin yaklaşık 750 °C da %20 lik bir bakiyeyi koruduğu görülmektedir. MFD den elde edilen deneme 8 ürününün TDI ile reaksiyonundan elde edilen üründen (Deneme 12) hazırlanan filmin TGA eğrisinden (şekil: 4.14 ve Tablo: 4.2.) ısı ve oksitlenme ile bozunmaya dayanıklılığının Deneme 11 ürününe benzer şekilde ancak bozunmanın biraz daha hızlı olduğu görülmektedir.

Bilindiği gibi poliamidlerin TDI ile reaksiyonunda iki ana olasılık bulunmaktadır. Bunların ilkinde, amaç TDI, poliamidin ucundaki $-NH_2$ veya $-COOH$ gruplarıyla reaksiyona girerek üre veya amid bağlarıyla zinciri uzatabilmektedir. İkincisinde ise, polimer omurgası üzerindeki $-NH$ grupları ile reaksiyon sonucunda karşıt bağlanma gerçekleşmektedir.

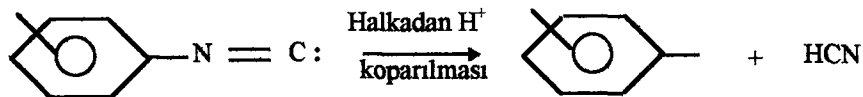
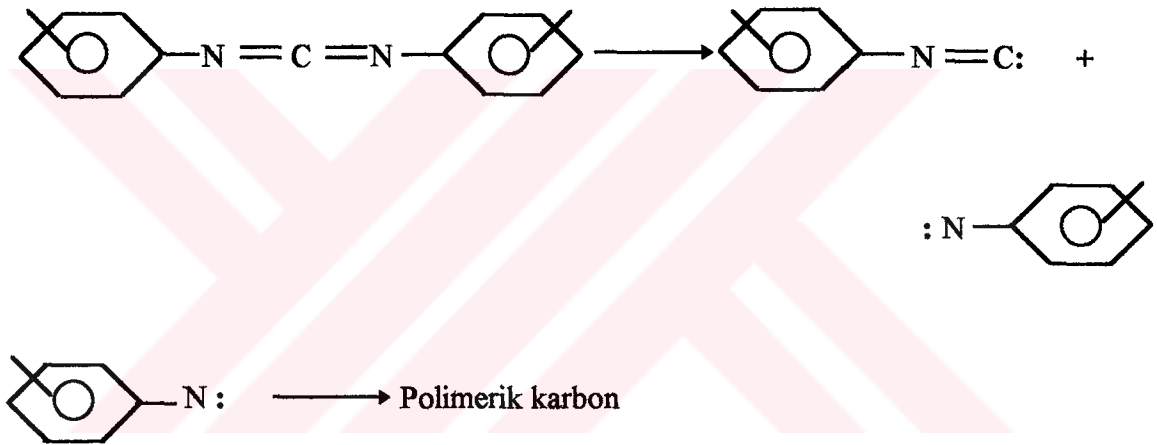
Şekil 4.15 de verilen poliürenin (Deneme 13) TGA eğrisinden ise, disüstitüye üre bağlarının sağlam olmaması nedeniyle yaklaşık 270°C da %50 civarında ağırlık kaybı gerçekleşmekte ve 550 °C civarında da bozunma aşağı yukarı tamamlanmaktadır.

Ancak poliamidlerin TDI ile reaksiyon ürünlerinde (Deneme 9-11), bu sıcaklıklarda yapının çok kararlı olduğu görülmektedir. (Şekil: 4.11., 4.12., 4.13. ve Tablo: 4.2.) Buna göre, poliürenin bozunmasıyla açığa çıkan $-NCO$ gruplarının kolaylıkla uzaklaştığı veya atmosferik nemle reaksiyon sonucunda amine dönüştüğü buna karşılık aromatik poliamidlerin TDI ile reaksiyon ürünlerinde üre bağlarının açılmasıyla açığa çıkan $-NCO$ gruplarının, poliamidin bozunması esnasında daha önce genel bilgilerde gösterildiği gibi açığa çıkan $-NCO$ gruplarının

miktarını yükselttiği ve dolayısıyla aşağıdaki reaksiyona göre karbodiimid ve CO₂ oluşumunu hızlandırdığı düşünülmektedir.



Diğer karbodiimid yapılarının da takiben bozunarak heterosiklik halkalı polimerik karbon ve HCN oluşturduğu da bilinmektedir⁶⁹.



4.6. Filmlerin Adezyon ve Sertlik Özellikleri

Tablo 4.3. de de görüldüğü gibi, DDFE den elde edilen (Deneme 7 ürünü) ve MFD den elde edilen (Deneme 8 ürünü) poliamidlerin HMFT deki çözeltilerinden hazırlanan filmlerin bulanık görünümlü olup adezyonu olmadığından sertlikleri incelenememiştir.

DDFE den elde edilen (Deneme 7 ürünü) poliamidin TDI ile reaksiyon ürünlerinden (Deneme 9-11 ürünü) sertliği, TDI miktarının artmasıyla bariz bir şekilde artmakta, adezyonuu ise %33 den %100 e ulaşmaktadır (Tablo: 4.3.) MFD den elde edilen (Deneme 8 ürünü) poliamidin TDI ile reaksiyon ürünlerinden hazırlanan filmlerin (Deneme 12 ürünü) sertlikleri ise, hazırlanmasında en yüksek miktarda TDI kullanılmasına rağmen, Deneme 11 ürününe göre sertliği ve adezyonu daha düşüktür.

V. ÖZET

Aromatik Poliamidlerin Sentezi ve Yüzey Örtü Maddesi Olarak Kullanımının İncelenmesi

Bu araştırmada, aromatik poliamidlerin yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla iki grup çalışma yapılmıştır. Birinci grup çalışmada gerçekleştirilen denemelerde, öncelikle, üzerinde en çok çalışılmış ve bir ara ürün olarak piyasadan kolaylıkla temin edilebilecek olan, Kevlar ticari isimli poliamidin monomerleri olan, parafenilendiamin (PFD) ve tereftaloil klorürden (T-Cl), N-metil-2-pirolidon (NMP-2) çözücüsü kullanılarak, çözeltide, düşük sıcaklık polikondenzasyonu yöntemi ile, poliamidler üretilmiştir. Bu poliamidlerin eldesinde, monomerlerin mol oranı, çözücü miktarı ve sıcaklık aynı olmak suretiyle, T-Cl fiziki durumunun (katı, öğütülmüş katı, çözelti halinde), karıştırmanın (mekanik sistem, manyetik sistem kullanılarak), soğutma banyosunun tipinin (buzlu su, tuz-buz karışımı kullanılarak) ve LiCl kullanılmasının etkilerini incelemek için, altı adet poliamid elde edilmiştir. Bunların dışında, T-Cl ile birlikte metafenilen diamin (MFD) ve diaminodifenileter (DDFE) monomerleri kullanılarak, farklı amin bileşikleriyle farklı yapıda poliamidler elde edilmiştir. İkinci grup çalışmada ise, ilk defa bu tezle sunulan çalışmada, yüzey örtü maddesi olarak kullanabilmek amacıyla polimer zincirinin uzatılması ve karışıt bağlanmış yapılar elde edilmesi için, poliamidlerin organik çözücü veya karışımlarında çözünebilenlerinden %80 toluen 2,4-diizosiyanat-%20 toluen 2,6-diizosiyanat karışımı (TDI) ile dibutylkalaydilatrat (DBKDL) katalizörlüğünde reaksiyonundan elde edilen ürünlerden filmler hazırlanmış ve önce havada, takiben 70°C da vakumda kurutulmuştur. Bu filmlerin adezyon ve sertlikleri incelenmiştir. Poliamidlerin ve filmlerin FTIR ve TG analizleri yapılarak yapıları aydınlatılmaya çalışılmış ve ısı ve oksitlenme ile bozunmaya dayanıklılıkları incelenmiştir.

Poliamidlerin üretiminde T-Cl reaksiyon ortamına katı pelet veya katı öğütülmüş halde ilave edildiğinde en yüksek verim değerleri (%95,2-99,4) elde edilmiştir. Bunun yanında LiCl ilavesinin, verim üzerinde, ancak T-Cl ün çözelti halinde ilave edilmesi durumunda, olumlu bir etkisi olmuş ve verimi yaklaşık %6 civarında arttırdığı, görülmüştür. Daha hızlı karıştırmanın ve daha etkin bir soğutmanın verimi artırıcı yönde fazla bir etkisi olmadığı da görülmüştür.

FTIR spektrumlarından, PFD ve T-Cl den hazırlanan altı adet polimerin yapılarında önemli bir fark görülmemiştir. Poliamidlerin, 30°C da H₂SO₄deki inherent viskozite değerleri ise, 0,3-0,43 g/dL oranında değişmektedir. MFD ve DDFE kullanarak elde edilen iki ayrı yapıdaki poliamidde de, ulaşılan verim değerleri diğerlerine benzer şekilde olup, %95-96, inherent viskozite değerleri ise 0,41-0,43 g/dL dir.

Poliamidlerin TGA eğrileri incelendiğinde, PFD, MFD ve DDFE den elde edilen poliamidlerin ısı ve oksitlenme ile bozunmaya dayanıklılıklarının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir.

Poliamidlerden, PFD ve T-Cl den elde edilenlerin, sadece H₂SO₄ ve HMFT +NMP-2 + LiCl çözücü karışımında çözünebilmesi nedeniyle, bu poliamidden homojen filmler hazırlanamamıştır. DDFE ve T-Cl ile MFD ve T-Cl den elde edilen poliamidler ise HMFT de çözünabilmektedir, ancak bunlardan hazırlanan filmler bulanık görünümlü olup adezyonları yoktur. MFD ve T-Cl den elde edilen poliamidin, TDI ile reaksiyon ürününden hazırlanan filmlerde, havada bekletme esnasında bulanıklık, ısıtma sonunda ise çatlamalar ve büzülme meydana gelerek bulanık ve heterojen bir görünüm elde edilmiştir.

DDFE ve T-Cl den elde edilen poliamidin TDI ile reaksiyon ürününden hazırlanan filmler ise berraktır. Bu filmlerin FTIR spektrumlarında beklenen absorpsiyon tepelerinin yanında, poliamidin TDI ile reaksiyonundan oluşan, poliüre yapısına ait tepeler yer almaktadır. Filmlerin TGA eğrilerinden ise, hazırlandığı poliamide göre, yaklaşık 500-520 °C'dan sonra, TDI ile reaksiyon sonucunda poliamid yapısında oluşmuş olan poliüre yapısının, bu sıcaklıklarda bozunmasının tamamlanmasıyla açığa çıkan -NCO gruplarının ortamda fazla miktarda bulunması nedeniyle karbodiimid yapısı üzerinden polimerik karbon yapısının oluşması nedeniyle, ısı ve oksitlenme ile bozunmaya dayanıklılığın arttığı

görülmektedir. Adezyon ve sertlik özellikleri incelendiğinde ise, TDI miktarının artmasıyla, sertliğin bariz bir şekilde arttığı ve adezyonun ise %100'e ulaştığı, dolayısıyla, bu poliamidlerden belirtildiği şartlarda TDI ile reaksiyonla, sertliği ve adezyonu yüksek, ısı ve oksitlenme ile bozunmaya dayanıklı yüzey örtü maddesi olarak kullanılabilecek ürünler elde edilebileceği görülmüştür.



V. SUMMARY

Investigation of the Synthesis and the Utilisation of Aromatic polyamides as Surface Coating Material

In this study, two sets of experiments were carried out in order to investigate the possibility of employment of aromatic polyamides as surface coating materials. In the first part of the study polyamides of commercially known as "KEVLAR" type, which was previously widely investigated and readily available as an intermediate, were prepared from paraphenylenediamine (PPD) and terephthaloyl chloride (T-Cl) by low temperature solution polycondensation in six different experiments .

In these experiments the molar ratio of the monomers, the amounts of the solvent and temperature were kept constant and to investigate effects of physical state of T-Cl (solid, ground solid and solution), mixing (mechanical or magnetic system), cooling bath type (water-ice, salt-ice) and employment of LiCl six polyamides were prepared. Furthermore two polyamides with different structure were prepared from metaphenylenediamine (MPD) and diaminodiphenylether (DDPE) monomers.

In the second part of this study, surface coating films obtained from products of chain extension and crosslinking of polyamides which can be dissolved in organic solvents , by the reaction of %80 toluene 2,4 diisocyanat - %20 toluene 2,6 diisocyanat (TDI) mixture with the catalysis of dibutyl tinndilaurate , followed by curing at room temperature and under vacuum at 70°C, for the first time. The adhesion and the hardness of these films were investigated. The structure and the thermal oxidative degradation resistance of poyamides and films were investigated by FTIR and TGA, respectively.

The highest values of the yield (%95.2-99.4) were obtained when the addition of T-Cl as solid pellet or finely ground solids to the reaction medium was carried out. Also, employment of LiCl when T-Cl was used in dissolved state had positive effect and the yield increased about 6 %. More efficient mixing or cooling did not have a significant effect on the yield.

The FTIR spectra of six polyamides prepared from PPD and T-Cl were very similar indicating no important structural differences. The inherent viscosities of polyamides in H₂SO₄ at 30°C were found to be between 0.3-0.43 g/dL. In case of polyamides prepared of MPD and DDPE, similar yields about 95-96 % and inherent viscosity values of 0.41-0.43 g/dl were obtained. TGA curves of polyamides obtained from PPD, MPD, DDPE monomers indicate that the thermal oxidative resistance of these polymers were quite similar.

The polyamides obtained from PPD and T-Cl dissolve only in H₂SO₄ and HMPT + NMP-2 + LiCl solvent mixture, no homogeneous films were obtained from these polymers.

The polyamides obtained from DDPE and T-Cl as well as MPD and T-Cl can dissolve in HMFT, but the films prepared from these polymers are turbid and lack adhesion. The films obtained from the reaction of MPD/T-Cl polyamide with TDI were turbid after heat treatment shrinking and fine cracks were observed and heterogeneous appearance remained. The films obtained from the reaction of DDPE/T-Cl polyamide with TDI were clear. The FTIR spectra of these films exhibit absorption peaks attributed to polyurea structure due to reaction of polyamide with TDI, as well as the known polyamide absorption peaks. The TGA curves of these films indicate an increase of thermal oxidative degradation resistance after 500-520°C, due to increase of polymeric carbon formation via carbodiimide structure due to the abundance of -NCO groups from the degradation of polyurea bonds formed after the reaction of polyamide with TDI.

The adhesion and hardness data show that with increasing amount of the employed TDI, the hardness increases significantly and adhesion reaches 100 % and thus, hard surface coatings with high adhesion, as well as high resistance to thermal oxidative degradation, could be obtained from the reaction of DDPE/T-Cl polyamide with TDI, under specified condition.

VI. KAYNAKLAR

1. MARK, H.F., GAYLORD, N.G.(1969): Encyc. of Pol.Sci.and Tech., FIRST EDITION, JOHN WILEY& SONS INC., U.S.A., 10, 483-597.
2. MARK, H.F., GAYLORD, N.G.(1969): Encyc. of Pol.Sci.and Tech., FIRST EDITION, JOHN WILEY& SONS INC., U.S.A., 10, 347-352.
3. MARK, H.F., MCKETTA,J.J., OTTHMER, D.F. (1968): Encyc. of Chem. Tech., SECOND EDITION, JOHN WILEY& SONS INC., U.S.A., 16, 1-45.
4. MCKETTA,J.J., (1992): Encyc. of Chem.Process. and Tech., , MERCEL DEKKER INC., U.S.A., ISBN 0-8247-2490-9, 40.
5. YANG, H.H., (1993): Kevlar Aramid Fiber., JOHN WILEY& SONS INC.,ENGLAND., ,ISBN 0-471-93765-7.
6. U.S.Pat.4.579.895 (1986).
7. U.S.Pat.3.671.542 (1972).
8. MARK, H.F., OTHMER, D.F., OVERBERGER. C.G., SEABORG, G.T., (1978): Encyc. of Chem. Tech., THIRD EDITION, JOHN WILEY& SONS INC., U.S.A., ISBN 0-471-02039-7 3,213-242.
9. MARK, H.F., OTHMER, D.F., OVERBERGER. C.G., SEABORG, G.T., (1982): Encyc. of Chem. Tech., THIRD EDITION, JOHN WILEY& SONS INC., U.S.A., ISBN 0-471-02071-0 18, 328-371.
10. YAMAZAKI, N., MATSUMOTO,M., HIGASHI, F.,(1975): J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 13, 1373-1380.
11. YAMAZAKI, N., HIGASHI, F., KAWABATA, J., (1974): J. Pol. Sci. Polym. Chem. Ed., 12, 2149-2154.
12. PRESTON, J., HOFFERBERT, W.L. (1979): J. Appl. Polym. Sci., 24,1109-1113.

13. HIGASHI, F., GOTO, M., NAKANO, Y., KAKINOKI, H.,(1980): J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed., 18, 851-856.
14. HIGASHI, F., GOTO, M., NAKANO, Y., KAKINOKI, H.,(1980): J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 18, 1099-1104.
15. HIGASHI, F., OGATA, S., KAKINOKI, H.,(1980): J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 18, 1711-1717.
16. HIGASHI, F., OGATA, S., AOKI, Y., (1980): J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 20,(8) , 2081-2087.
17. PRESTON, J., KRIGBAUM, W.R., KOTEK, R., MIHARA, Y., (1984): J. Polym. Sci., 22, 4045-4047.
18. HIGASHI, F., NISHI, T., (1988): J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 26, 3235- 3240.
19. RUSSO, S., MARIONI, A., (1993): Macromolecules, 26, 4984-4985.
20. U.S.Pat 3.068.188 (1972).
21. U.S.Pat 4.297.478 (1981).
22. U.S.Pat 4.684.409 (1987).
23. Jpn. Kokai Pat. 79.105.197 (1979).
24. Jpn. Kokai Pat. 79.133.597 (1979).
25. Jpn. Kokai Pat. 83.93.722 (1983).
26. Jpn. Kokai Pat. 83.93.723 (1983).
27. Jpn. Kokai Pat. 87.70.450 (1987).
Jpn. Kokai Pat. 93.140.303 (1993).
28. MORGAN, P.W.,(1965): Condensation Polymers:by Interfacial and Solution Methods, JOHN WILEY& SONS INC., U.S.A.
29. CASSIDY, P.E.,(1980): Thermally Stable Polymers Synthesis and Properties, MERCEL DEKKER INC., U.S.A.
30. MORGAN, P.W., (1985): J. Polym. Sci., Polym. Symp., 72, 27-37.
31. PRESTON, J., HOFFERBERT, W.L., (1978): J. Polym. Sci., Polym. Symp., 13, 65.

32. PRESTON, J., KRIGBAUM, W.R., KOTEK, R., (1982): J. Polym. Sci., polym. Ed., 20, 3241-3249.
33. SILVER, F.M., DOBINSON, F., (1978): J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 2141.
34. SILVER, F.M., DOBINSON, F., (1978): J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 2151.
35. U.S.Pat. 4.148.774 (1979).
36. U.S.Pat. 4.172.938 (1979).
37. SHASHOWA, W.E., EARACKSON, W.W.(1959): J.Polym.Sci., 40, 343.
38. U.S.Pat. 3.673.143 (1972).
39. U.S.Pat. 4.297.479 (1989).
40. KWOLEK, S.L., MORGAN P.W., SCHAEFGEN, J.R., GULRICH, L.W., (1977): Macromolecules, (10), 6, 1290.
41. MORGAN P.W., (1977): Macromolecules, (10), 6, 1381.
42. PEDEROV, A.A., SAVINOV, V.M., SOKOLOV, I.B., (1970): Viskomol Soyed, A12, (10), 2183.
43. U.S.Pat. 2.071.250 (1931).
44. U.S.Pat. 2.130.523 (1935).
45. MARK, H.F., OTHMER, D.F., OVERBERGER. C.G., SEABORG, G.T., (1980): Encyc. of Chem. Tech., THIRD EDITION, JOHN WILEY& SONS INC., U.S.A., ISBN 0-471-02065-6 12, 203-223.
46. U.S.Pat. 3.063.966 (1962).
47. Jpn. Kokai Pat. 83.264.619 (1988).
48. Jpn. Kokai Pat. 88.273.621 (1988).
49. Jpn. Kokai Pat. 90.107.635 (1990).
50. TALEREK, B., (1979): Pr. Nauk. Politech. Szczecin, 123, 111-120.
51. Jpn. Kokai Pat. 82.159.508 (1982).
52. Jpn. Kokai Pat. 82.140.607 (1982).
53. EUR. Pat. 69.305 (1983).
54. Jpn. Kokai Pat. 91.32.727 (1991).

55. Jpn. Kokai Pat. 85.155.232 (1985).
56. Jpn. Kokai Pat. 93.05.029 (1993).
57. EUR. Pat. 426.084 (1991).
58. EUR. Pat. 678.539 (1995).
59. KENT, J.A., (1992): Riegel's Handbook of Industrial Chemistry, VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY, NINTH EDITION, NEWYORK, ISBN 0-442-00175-4, 651-653.
60. WONG, S.W., FRISH, K.C., (1986): J. Polym. Sci.A. Polym. Chem. 24, 2867-2877.
61. YILGOR, I., MCGRATH, I.E., (1985): J.Appl. Polym. Sci. 30, 1733.
62. WEIJ, VANDER, F.W., (1981): J. Polym. Sci.A. Polym. Chem. 19. 381.
63. POTTER, T.A., ROSTHAUSER, I.W., SCHMELZER, H.G., (1986): Proc. Water-Borne Higher-Solids Coat., Symp., NEW ORLEANS, L.A., pp:162-185.
64. LEVANTOVSKAYA, I.I., (1964): Vyskomolekul, SOEDIN, U.S.S.R., 6, (9), 185.
65. PEDOTOVA, O.Y., (1970): Vyskomolekul, SOEDIN, U.S.S.R., A12, (1), 26.
66. KHANNY, Y.P., PEARCE, E. M., (1982): J.Appl. Polym. Sci., 27, 2053.
67. KRASNOV, E.P., (1970): Vyskomolekul, SOEDIN, U.S.S.R., 8, 380.
68. EHLERS, G.F.L., FISCH, K.R., DOWELL, W.R., (1970): J.Polym.Sci., A-1, 8, 3511.
69. MOTOV, S.A., DANILIANA, L.I., PRAVEDNIKOV, A.N., (1980): Polym. Sci., U.S.S.R., 22, 1973.
70. DUSSEL, H.J., ROSEN, H., HUMMEL, D.C., (1976): Makrom. Chemie., 177, 2243.
71. KHANNY, Y.P., PEARCE, E. M., (1981): J. Polym. Sci., 19, 2799.
72. SCHAEFGEN, J.R., FOLDI, V.S., LOGULLO, F.M., GOOD, V.H., GULRICH, L.W., KILLIAN,F.L., (1976): Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 17, 69-74.
73. SWARD, G.G., (1972): Paint Testing Manuel, ASTM Special Technical Publication 500, 286.
74. SWARD, G.G., (1972): Paint Testing Manuel, ASTM Special Technical Publication 500, 319.

75. HUMMEL, D.O., (1968): Atlas der Kunststoff-Analyse, CARL HANSER VERLAG, MÜNCHEN.
76. HUMMEL, D.O., SCHOLL, K.F.,(1973): Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives an Atlas, CARL HANSER VERLAG, MÜNCHEN,ISBN 3-446-11330-4.
77. HUMMEL, D.O., SCHOLL, K.F.,(1968): Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives an Atlas, CARL HANSER VERLAG, MÜNCHEN.
78. SADTLER RESEARCH LABORATORIES, (1983): Infrared Spectra Atlas of Monomers and Polymers, ISBN 0-8456-0064-8, SECOND EDITION, SADTLER RESEARCH LABORATORIES, U.S.A.
79. PASTO, D.J., (1969): Organic Structure Determination, PRENTICE-HALL INC., NEWYORK.
80. BENTLEY, F.F., SMITHSON, L.D., ROZEK, L.A., (1968): Infrared Spectra and Charecteristic Frequencies $700-300\text{ cm}^{-1}$, JOHN WILEY & SONS INC., U.S.A.
81. URBANSKI, J., CZERWINSKI, W., JANICKA, K., MAJEWSKA, F., ZOWALL, H., (1977): Analysis of Synthetic Polymers and Plastic , ISBN 047-015081-5, JOHN WILEY& SONS INC., U.S.A.
82. J. of The American Chemical Society (1922): 44, 2595-2604.
83. J. of The American Chemical Society (1953): 75, 2101-2103.

VII. ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında istanbulda doğdum. İlk ve orta eğitimimi tamamlayarak 1990 yılında H.Edip Adıvar lisesinden mezun oldum. İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 1994 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldum. Aynı yıl İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programında Yüksek Lisans eğitimime başladım. 1996 yılında aynı Fakültenin Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. Halen aynı göreve devam etmekteyim.

