

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEĞİŞİK YAPIDAKİ İZOSİYANAT AKTİVATÖRLERİ  
İLE NAYLON-6 DÖKÜM POLİMERLERİNİN  
HAZIRLANMASI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN  
BELİRLENMESİ**

**706299**

Kimya Yüksek Mühendisi Meral AYDIN

**F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında  
Hazırlanan**

**DOKTORA TEZİ**

106299

**Tez Savunma Tarihi : 18 Ocak 2001**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)**

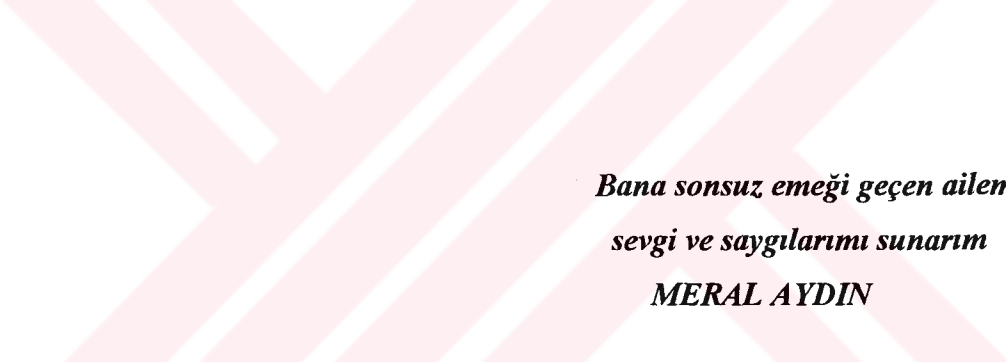
**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nurseli UYANIK (İTÜ)**

**Prof. Dr. Mustafa BERKEM (MÜ)**

*N. Uyanık.*  
*M. Berkem*

**İSTANBUL, 2001**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DEĞERLENDİRME MERKEZİ**



*Bana sonsuz emęi geçen aileme,  
sevgi ve saygılarımı sunarım  
MERAL AYDIN*

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	2
2.1 Polimerizasyon Reaksiyonları.....	2
2.1.1 Kondenzasyon polimerizasyonu.....	3
2.1.2 Katılma polimerizasyonu.....	4
2.2 Halka-Açılması Polimerizasyonu.....	5
2.3 Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı.....	7
2.4 Polimerik Maddenin Yapısı ve Özellikleri.....	7
2.4.1 Kimyasal bileşim ve moleküler mimari.....	8
2.4.2 Polimerlerin kristalin ve amorf yapıları.....	8
2.4.3 Polimerlerin termal davranışları.....	10
2.4.4 Polimerlerin mekanik davranışları.....	11
3. LAKTAMLARIN POLİMERİZASYONU.....	14
3.1 Laktamların Anyonik Polimerizasyonu.....	14
3.1.1 Laktamların kuvvetli bazlarla başlatılan anyonik polimerizasyonu.....	14
3.1.2 Laktamların açillendirici maddeler yanında kuvvetli bazlarla başlatılan anyonik polimerizasyonu.....	16
3.1.3 Laktamların su ile katalizlenen polimerizasyonu.....	17
3.2 Laktamların Katyonik Polimerizasyonu.....	18
3.2.1 Laktamların protonlu asitlerle başlatılan katyonik polimerizasyonu.....	18
3.2.2 Laktamların aminlerle başlatılan katyonik polimerizasyonu.....	19
4. POLİAMİDLER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	20
4.1 Poliamidlerin Sentezi.....	21
4.1.1 Doğrudan amidleşme ile poliamid sentezi.....	21
4.1.2 Asit klorürler ve aminlerin reaksiyonu ile poliamid sentezi.....	22
4.1.2.1 Arayüzeyssel (Interfacial) polimerizasyon.....	22
4.1.2.2 Çözelti polimerizasyonu.....	23
4.1.3 Halka açılması ile poliamid sentezi.....	23
4.2 Naylon-6 Hakkında Genel Bilgi.....	24
4.3 Poliamidlerin İşlenme Yöntemleri.....	25

4.3.1	Poliamidlerin enjeksiyon yöntemi ile işlenmeleri	25
4.3.2	Poliamidlerin ekstrüzyon yöntemi ile işlenmeleri	26
4.3.3	Poliamidlerin şişirme yöntemi ile işlenmesi	27
4.3.4	Poliamidlerin monomer işleme yöntemi	27
4.3.4.1	Döküm tekniği	27
4.3.4.2	Nyrim (Blok Kopolimer Döküm)	28
4.3.4.3	Rotasyon	28
4.3.5	Poliamidlerin toz kaplama yöntemi ile işlenmesi	28
4.3.5.1	Akışkan yatak tekniği	28
4.3.5.2	Elektrostatik püskürtme	29
5.	DENEYSEL KISIM	30
5.1	Kullanılan Maddeler	30
5.2	Kullanılan Aletler	31
5.3	Deneysel Yöntem	34
5.3.1	Potasyum laktamat tuzunun hazırlanması	34
5.3.2	$\epsilon$ -Kapolaktamin polimerizasyonunun reaksiyonları	35
5.3.3	Döküm poliamid örneklerinin sentezi ve optimum deney koşullarının belirlenmesi	36
5.3.4	Pilot reaktörde döküm poliamid örneklerinin üretimi	38
5.3.4.1	İzofuran diizosiyanat aktivatörü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPIPDI)	38
5.3.4.2	Toluen-2,4-diizosiyanat ve izofuran diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPTDI-IPDI)	38
5.3.4.3	Toluen-2,4-diizosiyanat ve difenilmetan diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPTDI-DFMD)	38
5.3.4.4	Hekzametilen diizosiyanat aktivatörü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPHMEDI)	39
5.3.4.5	Difenilmetan diizosiyanat ve hekzametilen diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPDFMD-HMEDI)	39
5.3.4.6	Toluen-2,4-diizosiyanat ve hekzametilen diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPTDI-HMEDI)	39
5.3.4.7	Difenilmetan diizosiyanat aktivatörü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPDFMD)	39
5.4	Fiziksel ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Tayini	39
5.4.1	İzosiyanat analizi	39
5.4.2	Jelleşme zamanının tayini	40
5.4.3	Katılma zamanının tayini	40
5.4.4	Molekül ağırlığı tayini	40
5.4.5	Çözünürlük tayini	40
5.4.6	Yoğunluk tayini	41
5.4.7	Su absorpsiyonu tayini	41
5.4.8	Nem tayini	41
5.4.9	Kristal yüzdesinin tayini	41
5.5	Mekanik Özelliklerinin Tayini	42
5.5.1	Sertlik tayini	42
5.5.2	İzod darbe mukavemetinin tayini	42
5.5.3	Çekme özelliklerinin tayini	43
6.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	44

6.1	Sonuçlar.....	44
6.1.1	Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri.....	44
6.1.1.1	Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin kristalizasyon ve erime davranışları.....	44
6.1.1.2	Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin ısı davranışları.....	50
6.1.1.3	Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmesi.....	55
6.1.1.4	Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin ışık mikroskobu ile incelenmesi.....	58
6.1.2	Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin mekanik özellikleri.....	58
6.1.2.1	Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin sertlik ve izod darbe mukavemetleri.....	58
6.1.2.2	Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin çekme özellikleri.....	59
6.2	Tartışma.....	64
6.3	Öneriler.....	66
KAYNAKLAR.....		67
ÖZGEÇMİŞ.....		70



## KISALTMA LİSTESİ

CP	: Döküm poliamid
CPDFMD	: Difenilmetan diizosiyanat aktivatörü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri
CPDFMD-HMDI	: Difenilmetan diizosiyanat ve heksametilen diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri
CPHMDI	: Hekzametilen diizosiyanat aktivatörü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri
CPIPDI	: İzofuran diizosiyanat aktivatörü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri
CPTDI-DFMD	: Toluen-2,4-diizosiyanat ve difenilmetan diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri
CPTDI-HMDI	: Toluen-2,4-diizosiyanat ve heksametilen diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri
CPTDI-IPDI	: Toluen-2,4-diizosiyanat ve izofuran diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri
$\epsilon$ -CLM	: $\epsilon$ -Kapolaktam
DFMD	: Difenilmetan diizosiyanat
HMDI	: Hekzametilen diizosiyanat
IPDI	: İzofuran diizosiyanat
KL	: Potasyum laktamat
NaL	: Sodyum laktamat
TDI	: Toluen-2,4-diizosiyanat
Xc	: Kristal yüzdesi

## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerlerin şematik gösterimi .....	8
Şekil 2.2	Yarı-kristal polimerlerde “saçaklı misel” modeli .....	9
Şekil 2.3	“Katlanmış-zincir lamel” modeli .....	9
Şekil 2.4	Bir polimer maddenin özgül hacminin sıcaklıkla değişimi .....	10
Şekil 2.5	Örnek gerilim-gerinim eğrisi .....	12
Şekil 4.1	Enjeksiyonla kalıplama cihazı (a) vidalı, (b) pistonlu .....	26
Şekil 4.2	Ekstrüzyonla kalıplama cihazı .....	26
Şekil 5.1	Reaksiyon etüvü .....	31
Şekil 5.2	Çekme deneylerinde kullanılan çekme cihazı .....	33
Şekil 5.3	Darbe deneylerinde kullanılan izod darbe cihazı .....	34
Şekil 5.4	Birinci tip deney parçası ve işaret çizgileri .....	43
Şekil 6.1	CPTDI, CPIPDI, CPHMDI ve CPDFMD örneklerinin DSC’de yapılan incelemede ısıtmada, ısı ile sıcaklık arasındaki değişim grafikleri .....	46
Şekil 6.2	CPTDI, CPIPDI, CPHMDI ve CPDFMD örneklerinin DSC’de yapılan incelemede soğutmada, ısı ile sıcaklık arasındaki değişim grafikleri .....	47
Şekil 6.3	CPTDI-IPDI, CPTDI-DFMD, CPDFMD-HMDI ve CPTDI-HMDI örneklerinin DSC’de yapılan incelemesinde ısıtmada, ısı ile sıcaklık arasındaki değişim grafikleri .....	48
Şekil 6.4	CPTDI-IPDI, CPTDI-DFMD, CPDFMD-HMDI ve CPTDI-HMDI örneklerinin DSC’de yapılan incelemesinde soğutmada, ısı ile sıcaklık arasındaki değişim grafikleri .....	49
Şekil 6.5	CPDIPI ve CPTDI-IPDI örneklerinin kütle azalması-sıcaklık grafikleri .....	51
Şekil 6.6	CPTDI-DFMD ve CPHMDI örneklerinin kütle azalması-sıcaklık grafikleri .....	52
Şekil 6.7	CPDFMD-HMDI ve CPTDI-HMDI örneklerinin kütle azalması-sıcaklık grafikleri .....	53
Şekil 6.8	CPDFMD ve CPTDI örneklerinin kütle azalması-sıcaklık grafikleri .....	54
Şekil 6.9	CPDIPI ve CPTDI-IPDI örneklerinin SEM fotoğrafları .....	55
Şekil 6.10	CPTDI-DFMD, CPHMDI ve CPDFMD-HMDI örneklerinin SEM fotoğrafları .....	56
Şekil 6.11	CPTDI-HMDI, CPDFMD ve CPTDI örneklerinin SEM fotoğrafları .....	57
Şekil 6.12	CPHMDI örneğinin ışık mikroskopunda elde edilen fotoğraf .....	58
Şekil 6.13	CPDIPI, CPTDI-IPDI ve CPTDI-DFMD örneklerinin gerilim-uzama grafikleri .....	60
Şekil 6.14	CPHMDI, CPDFMD-HMDI ve CPTDI-HMDI örneklerinin gerilim-uzama grafiği .....	61
Şekil 6.15	CPDFMD örneğinin gerilim-uzama grafiği .....	62
Şekil 6.16	CPTDI örneğinin gerilim-uzama grafiği .....	63

## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6.1 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri .....	44
Çizelge 6.2 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin erime ve kristalizasyon özellikleri .....	45
Çizelge 6.3 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin ısı davranışları.....	50
Çizelge 6.4 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin sertlik ve izod darbe mukavemetleri.....	58
Çizelge 6.5 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin çekme özellikleri .....	59





## TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sırasında beni sürekli destekleyerek çalıőmalarımı yönlendiren değerli Hocam Prof.Dr. Hüseyin YILDIRIM'a teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve tavsiyelerinden yararlandığım değerli Hocam Yrd.Doç.Dr. Eyüp ALTUN'a teşekkür ederim.

Analiz numunelerinin işlenmesini sağlayan ve çekme deneyleri sırasında yardımlarını gördüğüm Arő.Gör. Onur BALKAN'a, darbe deneylerinin yapılması sırasında yardımlarını esirgemeyen PETKİM Analiz Lab. Őefi Nevin EKİN'e, DSC incelemelerinde yardımlarını gördüğüm Yrd.Doç.Dr. Tuncer YALÇINKAYA'ya, TG-DTA incelemelerinde yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Sabriye PİŞKİN ve Arő.Gör.İffet YAKAR'a teşekkür ederim. Tezin yazımını titizlikle gerçekleőtiren Arő.Gör.Kadir TURHAN'a teşekkür ederim.



## ÖZET

Endüstriyel olarak büyük önem taşıyan ve mühendislik hizmetlerinde metalin yerine kullanılan monomer döküm poliamid naylon-6 materyali 1968 yılından beri ileri teknolojiye sahip ülkelerin sanayilerinde patentler altında üretilmektedir. Mühendislik plastiği olarak en sert plastik ürün elde edilmesine rağmen, belirli bir kullanımdan sonra gerilimlerin meydana gelmesi sebebi ile kırılma eğiliminin ortaya çıkması, sanayide problemlere yol açmıştır. Bu problemlerin giderilmesi ve materyale daha üstün özellikler kazandırılabilmesi için araştırmacılar yeniden bu konu üzerinde ciddi araştırmalara başladılar. Ve patentlerdeki çalışmalardan hareket ederek 1989 yılından itibaren yeni yapılarla monomer döküm poliamid örnekleri sentezleyip mekanik özelliklerin nasıl değiştiğini incelemeye başladılar.

Bu çalışmada,  $\epsilon$ -kaprolaktam ve  $\epsilon$ -kaprolaktamın sodyum ve potasyum tuzları çeşitli diizosiyanatlarla (Toluen-2,4-diizosiyanat, izofuran diizosiyanat, heksametilen diizosiyanat, difenilmetan diizosiyanat) ve bu izosiyanatların farklı ikili karışımları ile azot atmosferi altında ve yüksek sıcaklıklarda reaksiyona sokularak değişik mekanik özelliklere sahip poliamid örnekleri sentezlendi. Bu poliamid örneklerinin fiziksel, fizikokimyasal ve mekanik özellikleri incelendi.

**Anahtar Kelimeler :**  $\epsilon$ -Kaprolaktam, döküm poliamid, izosiyanat başlatıcılar, anyonik polimerizasyon, naylon-6.

## ABSTRACT

An industrially important polymer, polyamide nylon-6 which can be used instead of metals in engineering applications has been produced, under some patents, since 1968. Although it is known to be the most hardest of the plastics some problems, due to formation of stresses after a period of usage, limits its use as an engineering plastic. To overcome these problem and to produce materials with superior properties investigations began since 1989 to synthesize novel cost polyamides and to determine the mechanical properties-structure relationship.

In this work polyamides with different mechanical properties will be synthesized by the reaction of  $\epsilon$ -caprolactam and its sodium and potassium salts with various diisocyanates (toluene-2,4-diisocyanate, isophorone diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate) or with the different combination of these isocyanates under nitrogen atmosphere at elevated temperature. The physical, physicochemical and mechanical properties of these polyamides were investigated.

**Keywords :**  $\epsilon$ -Caprolactam, cast polyamide, diisocyanate initiators, anionic polymerization, nylon-6.

## 1. GİRİŞ

Endüstriyel olarak büyük önem taşıyan ve mühendislik hizmetlerinde metalik malzemelerin yerine kullanılan monomer döküm poliamid naylon-6 materyali 1968 yılından beri ileri teknolojiye sahip ülkelerin sanayilerinde patentler altında üretilmektedir. Bu üretilen poliamid materyali, sanayide makine aksamı, dişli çarklarının yapılmasında, tekstil endüstrisinde metal parçaların yerine kullanılmaktadır. Metallerde sürtünme meydana geldiğinde ısınma olduğu için özellikle makine aksamlarında poliamidin kullanılması tercih edilmektedir. Ancak mühendislik plastiği olarak en sert plastik ürün elde edilmesine rağmen, belirli bir kullanımdan sonra gerilimlerin meydana gelmesi sebebi ile kırılmanın ortaya çıkması ve darbeye dayanıklılığın sağlanamaması sanayide problemlere yol açmıştır. Bu problemleri gidermek ve materyale daha üstün özellikler kazandırmak için araştırmacılar patentlerdeki çalışmalardan hareket ederek yeni yapılarla monomer döküm poliamid örnekleri sentezleyip mekanik özelliklerin nasıl değiştiğini incelemeye başlamışlardır.

Bu çalışmada  $\epsilon$ -kaprolaktam monomeri ve sodyum laktamat (veya potasyum laktamat) katalizörü çeşitli aktivatörler (toluen-2,4-diizosiyanat, izofuran diizosiyanat, heksametilen diizosiyanat, difenilmetan diizosiyanat ve bu aktivatörlerin farklı ikili karışımları) ile azot atmosferi altında reaksiyona sokuldu. Sıcaklık zamana bağlı olarak kademeli bir şekilde 250 °C'ye artırılarak çeşitli poliamid örnekleri sentezlendi. Bu süreç içerisinde poliamid örneklerinin jelleşme ve katılaşma zamanları belirlendi. Bu çalışmalar sonucunda döküm poliamid sentezi için optimum monomer/katalizör/aktivatör oranı  $1/1 \times 10^{-2}/1 \times 10^{-2}$  (mol/mol/mol) olarak belirlendi.

Optimum monomer/katalizör/aktivatör oranları dikkate alınarak pilot reaktörde çeşitli döküm poliamidler üretildi. Bu döküm poliamidlerinin fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerini belirlemek için jelleşme ve katılaşma zamanları, molekül ağırlıkları, çözünürlükleri, yoğunlukları, su absorpsiyon miktarları, nem miktarları, kristalizasyon ve erime davranışları, termal kararlılıkları, kırılma yüzeyleri ve kristal yapısı incelendi. Mekanik özelliklerini belirlemek için sertlikleri, izod darbe mukavemetleri ve çekme özellikleri incelendi.

## 2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

Doğal polimerik maddeler, yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemelerinin temel ögesidir. İnsanın günlük gereksinimlerinde yararlandığı hemen hemen bütün maddelerin temeli olan organik polimerlerin yapıları çok karmaşıktır. Doğal polimerlerin işlenmelerindeki zorlukların yanı sıra, yetersiz mekaniksel ve fiziksel özellikleri nedeni ile tarihsel gelişim içinde yerlerini yapay polimerlere bırakmışlardır.

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir. Ancak, sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunmuştur.

Yüksek polimerler kovalent bir yapı gösterirler. Bu maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafından ileri sürülmüştür (Baysal, 1981). Staudinger, polistiren ve polioksimetilen (paraformaldehit) için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri vermiştir. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin gelişmesinde çok faydalı olmuştur.

Günlük hayatımızda yer alan polimerik malzemeler geniş bir gruba kapsamaktadır. Bu polimerik malzemeler fiziksel ve mekanik özelliklerine göre üç ana gruba ayrılır.

- 1) Plastikler
- 2) Elyaf lar
- 3) Elastomerler

Bu sınıflandırmaya göre polimerik malzemelerin kullanım alanları farklıdır. Plastikler başlı başına bir endüstri kolu olup, çok geniş bir alana hitap etmektedir. Reçine, boya, yapıştırıcılar, ev aletleri, kullanım malzemeleri, oyuncaklardan yanmaz malzemelere kadar geniş bir alanı kapsamaktadır. Elyaf lar ise geniş bir saha olup tekstil endüstrisini, elastomerler ise lastik malzemelerinin imalatı olan kauçuk endüstrisini teşkil etmektedir.

### 2.1 Polimerizasyon Reaksiyonları

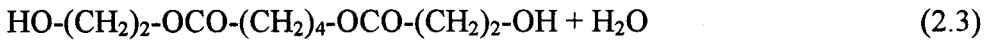
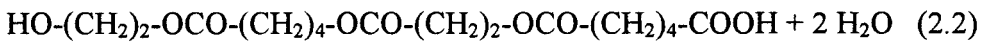
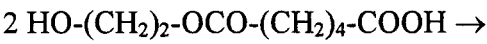
Polimerler büyük molekül ağırlıklı maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kovalent bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer moleküllerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerlerin yapılarına göre kondenzasyon polimerizasyonu ve katılma polimerizasyonu olarak iki ana grupta sınıflandırılmaları ilk

olarak 1929'da Carothers tarafından yapılmıştır. Flory 1953'te polimerizasyon reaksiyonlarını mekanizmalarına göre basamaklı polimerizasyon reaksiyonları ve zincir polimerizasyon reaksiyonları olarak ikiye ayırmıştır (Lenz, 1967; Odian, 1970; Billmeyer, 1971; Flory, 1971 ve Baysal, 1981).

### 2.1.1 Kondenzasyon polimerizasyonu

İki veya daha fazla fonksiyonlu gruba sahip olan düşük molekül ağırlıklı monomerler, kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak polimer moleküllerini meydana getirirler. Bu polimer molekülleri meydana gelirken, genellikle küçük bir molekülün ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  gibi) ayrılmasıyla polimerizasyon yürür. Basamaklı polimerizasyon reaksiyonu ile polimerik maddelerin sentezinde çok değişik kimyasal reaksiyonlardan yararlanır. Bunlar arasında esterleşme, amidleşme, ürean oluşması gibi reaksiyonlar sayılabilir.

Etilen glikol ile adipik asit arasındaki basamaklı reaksiyona baktığımızda reaksiyonun ilerleyen süreleri içerisinde önce dimer molekülleri meydana gelir. Bu dimer, daha sonra kendisi gibi bir dimerle reaksiyon vererek bir tetramer oluşturabileceği gibi, henüz reaksiyona girmemiş bir monomerle reaksiyona girerek bir trimer de oluşturabilir. Meydana gelen trimer veya tetramer birbirleri ile kendi aralarında veya bir başka monomer ya da dimer molekülü ile reaksiyona girebilir. Böylece polimerizasyon basamaklı bir yolla adım adım ilerler.



Kondenzasyon polimerizasyonunun genel özellikleri (Lenz, 1967; Billmeyer, 1971; Baysal, 1981).

- 1- Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir.
- 2- Monomer daha reaksiyonun başlangıcında tükenir.
- 3- Reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- 4- Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.

5- Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Polikondenzasyon reaksiyonlarının bir özelliği de reaksiyonların tersinir olmasıdır. Reaksiyon ürünlerinin ortamdaki uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer yönüne kayar ve ürünün molekül ağırlığı artar. Bu tür reaksiyona girecek fonksiyonel gruplar ekivalan miktarlarda kullanılmaz ise yüksek molekül ağırlığına erişilemez.

### 2.1.2 Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur. Zincir taşıyıcıya bağlı olarak serbest radikal veya iyonik polimerizasyon olmak üzere ikiye ayrılır.

Serbest radikal polimerizasyonu, bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile meydana gelen serbest radikaller üzerinden yürür. Bu serbest radikaller vinil monomerlerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Zinciri başlatacak bu radikal, ortamdaki diğer monomerlere katılarak zincirin büyümesini sağlar. Çok kısa bir süre içinde çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire bir uçtan ard arda katılarak polimer moleküllerini oluşturur. Bu reaksiyon iki serbest radikalın birbirleri ile reaksiyona girmesi ile durur.

Katılma polimerizasyonunda polimerizasyon sırasında, zincir taşıyıcılar karbonyum iyonları ise bu tür polimerizasyona “katyonik polimerizasyon”, zincir taşıyıcılar karbanyonlar ise bu tür polimerizasyonlara da “anyonik polimerizasyon” denir. Hemen bütün vinil monomerleri radikal polimerizasyonuna uğrar. Buna karşın iyonik polimerizasyon oldukça seçimlidir. Alkoks, fenil, vinil, 1,1-dialkil gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler, kationik mekanizma ile polimerleşirler. Nitril, karboksil gibi elektron çekici grupları bulunan monomerler ise anyonik polimerizasyona uğrar.

Katılma polimerizasyonunun genel özellikleri (Lenz, 1967; Billmeyer, 1971; Baysal, 1981).

- 1- Monomer birimleri sadece büyüme reaksiyonunda tek tek zincire katılırlar.
- 2- Monomer konsantrasyonu reaksiyon süresince giderek azalır.
- 3- Makromoleküller bir anda oluşurlar. Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir.
- 4- Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez.

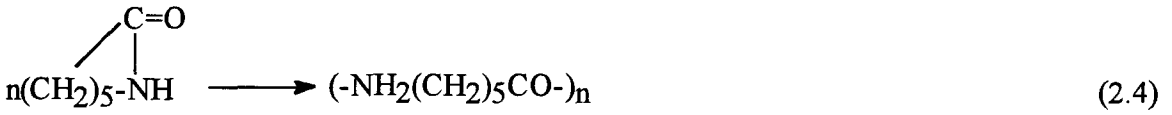
5- Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az miktarda büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

## 2.2 Halka Açılması Polimerizasyonu

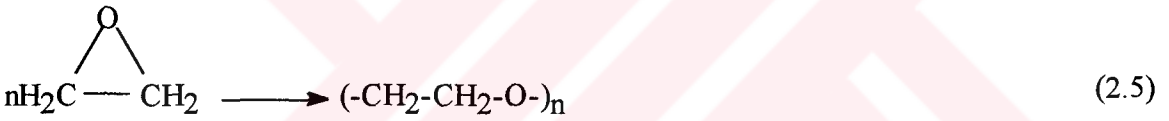
Halkalı yapıya sahip bazı monomerler, örneğin halkalı eterler, asetaller, esterler, amidler ve siloksanlar halka-açılması polimerizasyonu ile polimerik maddelere dönüştürülebilirler. Bu yöntemle birçok halkalı monomerin endüstriyel ölçülerde polimerleri yapılmaktadır.

Halka açılması polimerizasyonu ile polimerleşen en önemli monomere  $\epsilon$ -kaprolaktam, etilen oksit, propilen oksit, oksasiklobutanlar örnek gösterilebilir.

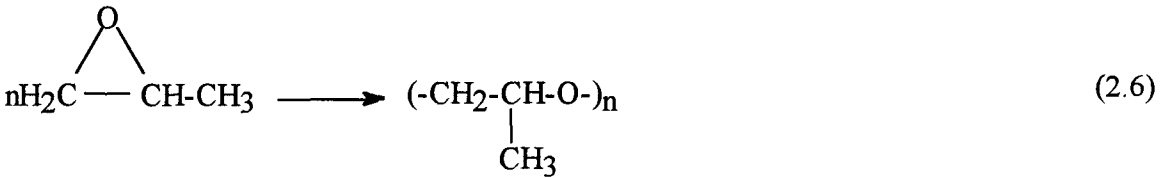
$\epsilon$ -kaprolaktam;



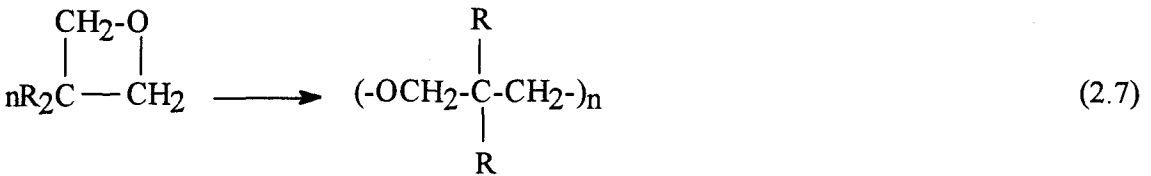
Etilen oksit;



Propilen oksit;



Oksasiklobutan;





Bu polimer, monomerlerine göre, poli( $\epsilon$ -kaprolaktam), poli(etilen oksit), poli(propilen oksit), poli-oksasiklobutan adlarını alırlar. Halka açılması polimerizasyonu ile elde edilen polimerler, polimerik zincirde eter, amid bağları gibi fonksiyonları grupları bulundurması nedeni ile, genellikle kondenzasyon polimerleri bölümüne girmektedirler (Baysal, 1981).

Bu monomerlerden başka, halkalı aminler, bazı homosiklik karbon bileşikleri, halkalı sülfürler, halka-açılması yolu ile polimerleşebilirler. Halkalı monomerlerin polimerleşme eğilimleri halkadaki fonksiyonlu grubun reaksiyon verme yatkınlığına, kullanılan katalizöre ve halka büyüklüğüne bağlıdır. Halka açılması polimerizasyonu 3,4,7,9 üyeli halkalar için kolay, 5 ve 6 üyeli halkalar için ise güçtür.

Halka-açılması polimerizasyonu iyonik ve moleküler katalizörlerle başlatılabilir. Başlama reaksiyonunda, halka açılması ile yeni bir başlatıcı tür oluşur.



$\text{M}^*$  : Katalizöre bağlı olarak bir iyon veya nötral bir molekülü,

$\text{Y}$  : Halkalı monomerdeki fonksiyonlu grubu,

$\text{I}$  : Başlatıcıyı gösterir.

İyonik başlatıcılar arasında  $\text{Na}^+$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{BF}_3$  önemlidir. Nötral başlatıcıların en önemlisi su molekülüdür.

Çoğalma reaksiyonu sadece monomer moleküllerinin başlatıcıya ardarda katılması ile ilerler.



Halka-açılması polimerizasyonunda çoğalma reaksiyonu, zincir reaksiyonu polimerizasyonu ile yüzeysel bir benzerlik gösterir. Her iki polimerizasyonda da çoğalma basamağında, büyümekte olan zincirlere sadece monomer molekülleri katılmaktadır. Monomerden daha büyük türler büyüyen zincirlerle reaksiyona girmez. Ancak bir halka-açılması polimerizasyonu, zincir polimerizasyonu ya da basamaklı polimerizasyon gibi incelenebilir. Bu iki bölümlenmeden hangisine girdiğini belirlemek için deneysel verilere bakmak gerekir ve yüksek polimerik maddenin elde edilmesindeki zaman dağılımını bilmek gerekir. Halka-açılması polimerizasyonlarının çoğunda, molekül ağırlığı polimerizasyon süresince yavaş yavaş arttığı için, basamaklı-polimerizasyon davranışı gösterir. Reaksiyon yeterince ilerlemeden yüksek polimerik madde elde edilemez. Ancak, bu kurala uymayan halka-açılması polimerizasyonları da bulunmaktadır.

### 2.3 Molekül Ağırlığı ve Molekül Ağırlığı Dağılımı

Bir polimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı polimerik malzemenin özellikleri yönünden çok önemlidir. Genellikle, molekül ağırlığının artması polimerik yapının mekanik ve ısıl özellikleri başta olmak üzere işlenebilirliğini, elektriksel, optik ve kimyasal özelliklerini önemli oranda değiştirir.

En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Ve polimeri karakterize edebilmek için, ortalama molekül ağırlığı ile molekül ağırlığı dağılımını belirtmek gerekir. En önemli ortalama molekül ağırlıkları, Molekül ağırlığı sayı- ortalaması ( $\bar{M}_n$ ), Molekül ağırlığı ağırlık-ortalaması ( $\bar{M}_w$ ), Molekül ağırlığı viskozite-ortalaması ( $\bar{M}_v$ ) ve Z-Ortalama molekül ağırlığıdır ( $\bar{M}_z$ ).

Molekül ağırlığı dağılımının bir ölçüsü olan  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  oranı heterojenlik indisi olarak bilinir. Bu oran monodispers bir polimer için birdir. Hemen hemen bütün yapay polimerlerde ise birden büyüktür.

Polimerlerde molekül ağırlıklarının bulunması için çeşitli yöntemler kullanılır. Sayı ortalama molekül ağırlığının ( $\bar{M}_n$ ); bulunması için uç grup analizi ve koligatif özelliklerin (buhar basıncındaki düşme, kaynama noktasındaki yükselme, donma noktasındaki alçalma, osmotik basınç) değişiminin ölçülmesini esas alan yöntemler kullanılır. Ağırlık ortalama molekül ağırlığının ( $\bar{M}_w$ ); bulunması için ise ışık saçılması ve ultrasantrifüj yöntemleri kullanılır (Billmeyer, 1971; Baysal, 1981 ve Pişkin, 1987).

### 2.4 Polimerik Maddelerin Yapısı ve Özellikleri

Monomer çeşitlerine göre polimerler homopolimerler ve kopolimerler olarak sınıflandırılabilir. Tek bir cins monomerin polimerleştirilmesi ile “homopolimerler” iki veya daha fazla cins monomerlerin birlikte polimerleştirilmesiyle “kopolimerler” elde edilir. Kopolimerler, alternatif, blok ve rastgele kopolimerler olarak farklı şekillerde olabilir. Bir polimerde ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan grupların takılması ile graft kopolimerler meydana gelir.

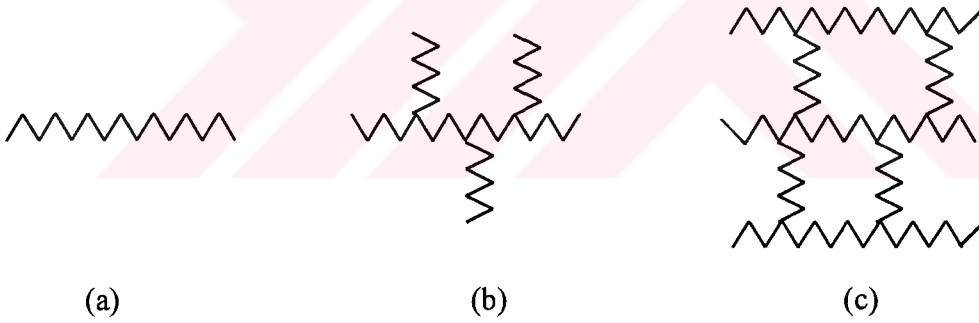
Homopolimerler veya kopolimerler doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı olabilir. Ayrıca polimerler ısı veya çözücülere karşı gösterdikleri davranışlara göre “termoplastikler” ve “termosetler” olarak ikiye ayrılırlar.

Polimerik maddelerin yapılarının ve özelliklerinin belirlenmesi için, polimerik maddenin kimyasal bileşimi ve moleküler mimarisi, kristalin ve amorf yapıları, ısıl davranışları ve mekanik özellikleri incelenmelidir.

#### 2.4.1 Kimyasal bileşim ve moleküler mimari

Polimerik maddelerin moleküler yapısı kimyasal bileşim ve moleküler mimari olmak üzere iki yönden incelenir. Kimyasal bileşim terimi polimerde tekrarlanan birimleri ve bu birimdeki atomları ve bağları içerir. Moleküler mimari terimi ise polimerin zincirlerinin doğrusal, dallanmış ve ağ yapılı olmasının, zincir doğrusal yapıda ise ortalama molekül ağırlığını ve molekül ağırlığı dağılımını, zincir dallanmış ise zincir boyunca dal sayısını ve dalların uzunluğunu, zincir ağ yapılı ise düğüm noktaları arasındaki zincirlerin ortalama uzunluğunu kapsar.

Polimerlerin kimyasal bileşimi monomerlerine göre, moleküler mimarisi ve sentez koşullarına göre belirlenir. Kimyasal bileşim ve moleküler mimari polimerin termal, mekanik ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde önemlidir.



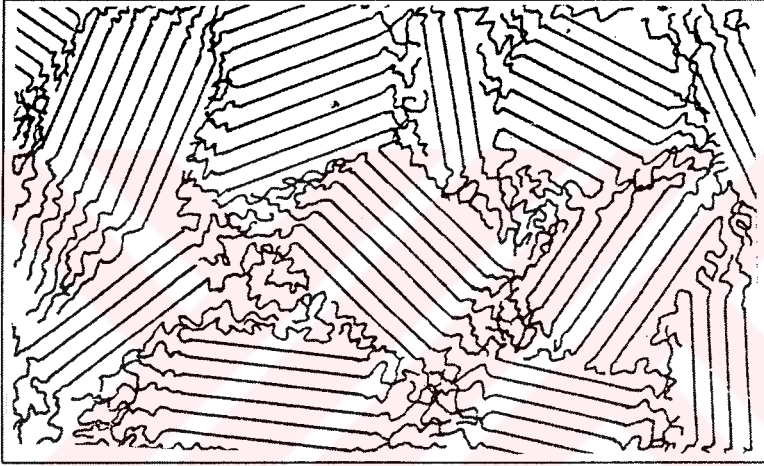
Şekil 2.1 Doğrusal (a), dallanmış (b) ve çapraz bağlı (c) polimerlerin şematik gösterimi

#### 2.4.2 Polimerlerin kristalin ve amorf yapıları

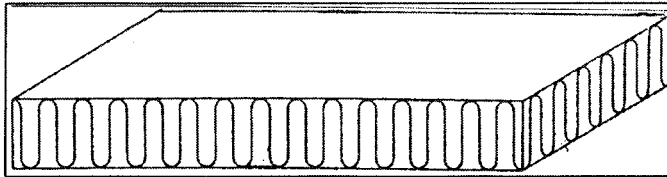
Bazı polimerler amorfür. Bazı polimerler uygun termal işlemlerle veya işlenmeleri sırasında maruz kaldıkları stresler sonucu veya bir çözücü etkisiyle kristallendirilebilir. Ancak polimerlerin çoğu kristalin ve amorf bölgelerin karışımından oluşan bir yapı gösterirler. Genellikle tekrarlanan birimleri küçük ve özdeş yapıya sahip olan grupları bulduran polimerler kolayca kristallenebilirler. Polar yapılarda zincirler arası şiddetli çekim kuvvetleri nedeniyle yüksek oranda kristallenme gözlenir. Ayrıca yapılarında hidrojen bağı gibi güçlü moleküller arası bağlar oluşturabilme özelliğine sahip gruplar bulduran polimerler de kolayca kristallenebilirler. Fakat yüksek orandaki çapraz bağlanma ve polimer ana zincirine

bağlı substitue gruplar karbon-karbon bağı etrafındaki dönmeyi engelleyerek zinciri sertleştirdiklerinden kristallenmeyi engeller.

Kristalin polimerin yapısını açıklamak için başlıca iki teorik model vardır. Bunlardan ilki 1930 yıllarında geliştirilen ve Şekil 2.2’de gösterilen saçaklı misel modelidir. Bu modele göre, katı polimerlerde kristal ve amorf bölgeler iki ayrı faz oluşturmaktadır. Polimer zincirleri bir çok kristal ve amorf bölgelerden geçer. Daha sonra 1957 yılında “katlanmış-zincir lamel” modeli ortaya atılmıştır. Şekil 2.3’de gösterilen bu modele göre polimer zincirleri öne ve arkaya doğru katlanarak kristalin yapıya yerleşir. Lamel kalınlığı kristallenme koşullarına bağlıdır.



Şekil 2.2 Yarı-kristal polimerlerde “saçaklı misel” modeli (Baysal, 1981)



Şekil 2.3 “Katlanmış-zincir lamel” modeli (Baysal, 1981)

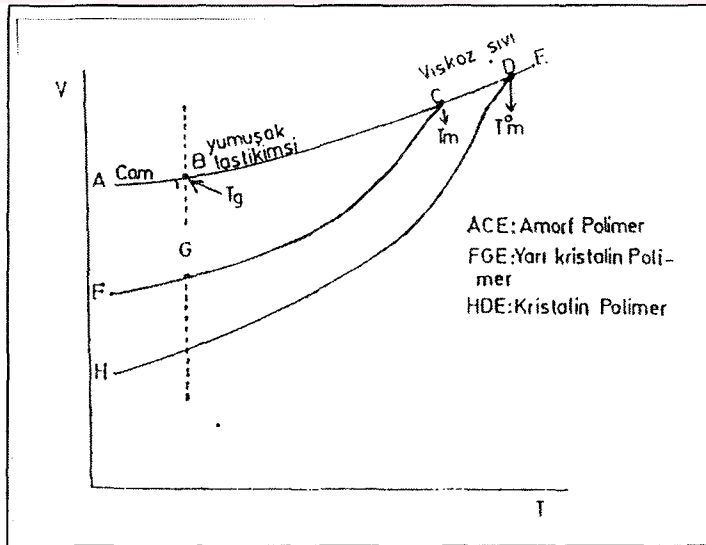
Bir polimerde kristallik yüzdesi ve oluşan kristallerin birim hücre boyutları kristalizasyon koşullarına bağlıdır. Bu özellikler, yoğunluk, x-ışınları, elektron difraksiyonu, infrared ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi gibi çeşitli fiziksel yöntemlerle deneysel olarak belirlenebilir. Polimerlerin kristallenme derecesi polimerin termal ve mekanik özelliklerini dolayısı ile işlenebilme özelliklerini ve kullanılabilme alanlarını belirler (Billmeyer, 1971; Cowie, 1973; Baysal, 1981 ve Pişkin, 1987).

Amorf bir polimerde yapı içindeki polimer molekülleri veya segmentleri sürekli hareket halindedir. Zincirler bir konformasyondan diğerine gelişigüzel dönme ve bükülme hareketi yaparlar ve bu polimerlerde segmental Brownian hareketleri önemlidir. Sıcaklık arttıkça hareketlilik artar. Polimer türüne bağlı olarak camsı geçiş ( $T_g$ ) sıcaklığının altında polimer segmentleri, biri diğerine geçecek yeterli enerjiye sahip değildir. Bu nedenle yapı donmuş gibi, camsı ve kırılımandır.  $T_g$  sıcaklığının üzerinde Brownian hareketleri artar yapı kauçuğumsu hal alır.

### 2.4.3 Polimerlerin termal davranışları

Düşük sıcaklıklarda bütün polimer maddeler sert ve katıdırlar. Sıcaklık arttıkça, bu maddeler termik enerji kazanırlar ve zincirler serbestçe hareket etmeye başlar ve sonunda viskoz bir sıvıya dönüşürler. Polimerlerin yapısına göre, katı halden sıvı hale geçiş değişik olur. Üç tür polimerin sıcaklık artışı ile gösterdiği değişiklik Şekil 2.4'te gösterilmiştir.

Amorf polimerlerde, katı halde zincir parçaları gelişigüzel sıralanmış ve yönlendirilmişlerdir. Bu polimerlerin sıcaklık karşısında hacim değişimi ABCDE eğrisi ile gösterilebilir. AB kısmında polimer madde cam yapısındadır. Isındıkça  $T_g$  ile gösterilen camsı geçiş sıcaklığından geçer. B'den sonra yumuşar ve lastik yapısına benzer bir yapıya geçer. BCE boyunca daha çok ısıtılırsa, polimer madde lastiğimsi olur ve sonuçta viskoz bir sıvı haline gelir.



Şekil 2.4 Bir polimer maddenin özgül hacminin sıcaklıkla değişimi (Şenvar, 1986)

Polimer madde yarı kristalin (kristal ve amorf karışımı) ise sıcaklık karşısında hacim değişimi FGCE eğrisi ile gösterilir. Yarı kristalin polimerler ısıtılınca camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$  ve erime sıcaklığı  $T_m$  gösterirler.

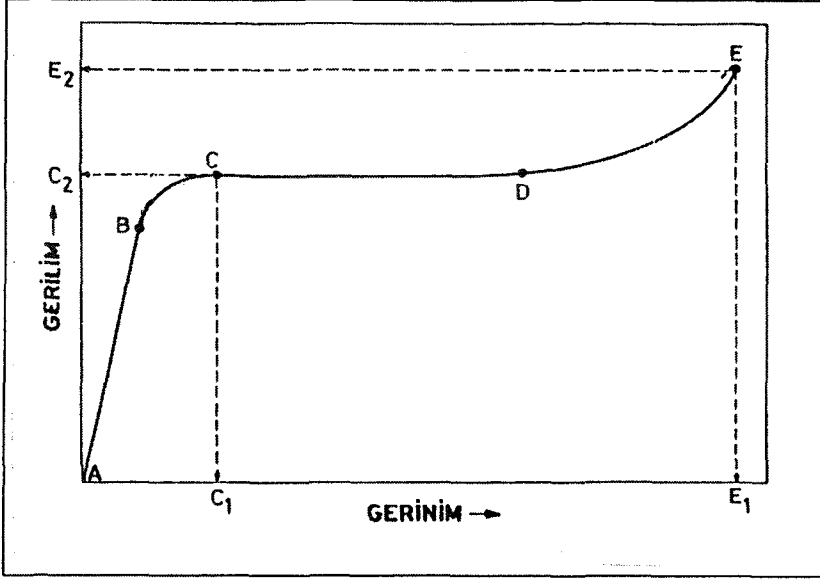
Kristalin polimerlerin sıcaklık karşısında hacim değişimi HDE eğrisi ile gösterilir. Bütün zincirler üç boyutlu düzgün sıralandığı için kristalin polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı yoktur.  $T_m^0$  sıcaklığında erime görülür ve viskoz bir sıvı elde edilir. Yarı kristalin polimerlerin erime sıcaklığı  $T_m$  değeri kristalin polimerlerin erime sıcaklığı  $T_m^0$  değerinden küçüktür. Çünkü yarı kristalin polimerlerde her boyda zincirler ve her boyda kristaller vardır. Ve bu kristaller mükemmel değildir. Bu nedenle  $T_m$  tek bir sıcaklık değil bir sıcaklık aralığıdır. Sonuç olarak tümü ile amorf polimerlerin sadece camsı geçiş sıcaklığı, tümü ile kristal polimerlerin ise sadece erime sıcaklığı vardır. Fakat polimerlerin çoğu erime sıcaklığında bir miktar kristallendiği için her iki geçiş sıcaklıkları gözlenmektedir (Baysal, 1981; Şenvar, 1986).

#### 2.4.4 Polimerlerin mekanik davranışları

Polimerik maddelerin en önemli yanı, bu maddelerin doğal ürünlerin yerine materyal olarak kullanılmasına olanak sağlayan mekanik özellikleridir. Polimerik malzemeler, yapılarına, işleme tekniklerine ve kullanıldıkları çevre koşullarına göre değişen mekanik özellikler gösterirler. Bir polimerin mekaniksel davranışları gerilme-gevşeme özellikleri ile incelenir. Bu amaçla, bir doğrultuda gerilen polimer örneğinin kopma noktasına kadar uzaması sırasındaki davranışı izlenir. Gerilme, polimer örneğinin birim alanına uygulanan çekme kuvvetini gösterir. Birimi kuvvet/alan boyutundadır. Gevşeme ise polimer örneğinde uygulanan kuvvetin etkisiyle oluşan uzama derecesidir. Polimer örneğinin başlangıçtaki uzunluğu  $L$  ise gevşeme  $\epsilon = \Delta L / L$  dir ve birimsizdir.

Şekil 2.5'te görüldüğü gibi gerilimin gevşeme veya yüzde uzamaya karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilen eğrilerden polimerik malzemelerin mekanik özellikleri ile ilgili şu bilgiler elde edilir.

Eğrinin, doğrusal değişim gösteren AB bölgesi polimerik malzemenin elastik deformasyonunu gösterir. AB eğrisinin eğimi Young modülünü verir ve örneğin şekil değiştirmeye karşı direncini gösterir. Doğrunun altında kalan alan da polimerik malzemenin kalıcı deformasyona uğramadan absorblayabileceği enerji miktarlarını verir.



Şekil 2.5 Örnek gerilim-gerinim eğrisi (Pişkin, 1987)

BC bölgesindeki malzemede az da olsa kalıcı deformasyon oluşmuştur. C noktası “akma noktasını”  $C_2$  noktası polimerik malzemenin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan taşıyacağı yük miktarını,  $C_1$  noktası, polimerik malzemede önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değeri gösterir.

CD bölgesinde uygulanan gerilim değişmeden malzemede önemli oranda uzama olmuştur. Birçok plastik malzemede gözlenen “plastik akma” olarak tanımlanan bu durumda şiddetli tersinmez deformasyon gözlenir.

DE bölgesinde gerilimde önemli bir artış gözlenir. Bu artış polimer zincirlerinin yapı içinde aşırı yönlenmesi sonucu sertliğin artmasını gösterir. E noktasında kopma gözlenir.  $E_1$  “kopmada uzama”yı ve malzemenin dayanıklılığını ifade eder.  $E_2$  polimerik malzemenin kopmadan taşıyabileceği yükü gösterir ve “kopma gerilimi” olarak adlandırılır. ABCDE eğrisinin altında kalan alan malzemenin sağlamlığının bir ölçüsüdür.

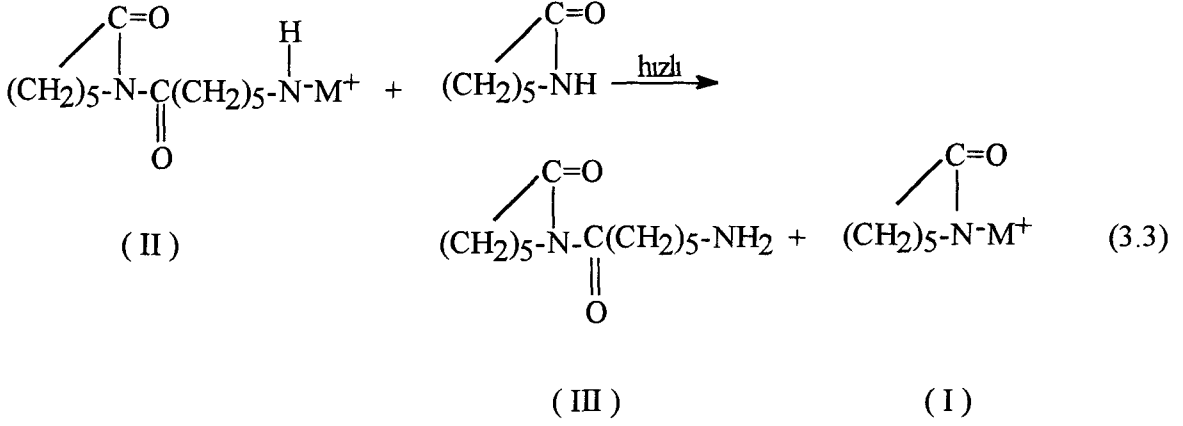
Bunların dışında diğer mekanik özellikler ise süneklik, sürünme, sertlik, yorulma ve çarpma direncidir. Süneklik özelliği kopma noktasında plastik şekil değiştirme miktarını gösterir. Sürünme, sabit statik yük altında polimerik malzemelerde uzun dönemde kalıcı deformasyonları gösteren bir özelliktir. Sertlik malzemenin yüzeyinin batmaya karşı gösterdiği dirençtir. Polimerik malzemeler tekrarlanan işlemlerde değişen miktar ve sürelerde yük altında kullanılırlar. Malzemenin deformasyonuna ve kopmasına neden olan “yorulma” olarak adlandırılan bu mekanik özellik, uygulama yönünden polimerik malzemenin hangi koşullarda, ne kadar süre kullanılabilirliğini gösterir. Çarpma direnci ise polimerik malzemelerin ani bir darbe şeklinde gelen çarpmaya karşı dirençlerini gösteren önemli bir

mekanik özelliktir. Polimerik malzemelerde çarpma etkisi ile kırılma iki şekilde olur. Bunlar kırılğan kırılma ve kırılğan olmayan kırılmadır. Enerji absorplama kabiliyeti düşük olan polimerler kırılğan kırılma gösterirler ve bu tür kırılmada kırılmış yüzeyler düzgündür ve önemli bir deformasyon yoktur. Enerji absorplama kabiliyeti yüksek olan polimerlerde çarpma ile meydana gelen kırılma kırılğan olmayan kırılmadır. Kırılmış yüzeylerde önemli oranda uzama gözlenir (Cowie, 1973; Nielsen, 1974; Baysal, 1981; Pişkin, 1987).



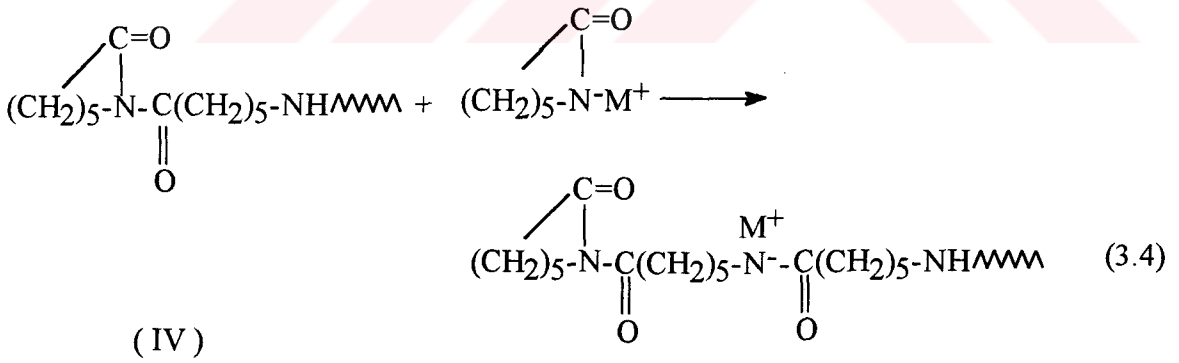




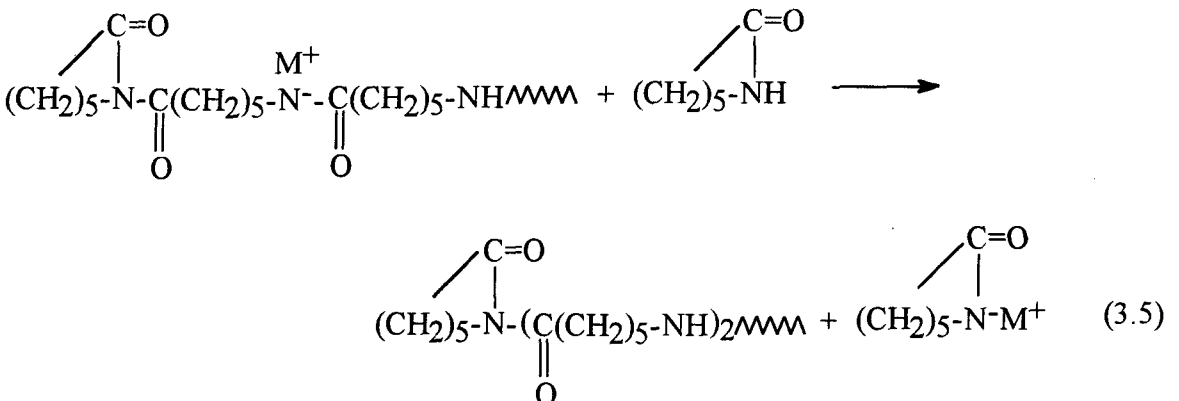


Başlama aşaması için (3.1), (3.2), (3.3) reaksiyonun ürünü, bir imid dimeri, N-kaproilkaprolaktam (III) ve yeniden oluşan laktam anyonudur (I). Bu, imid dimerinin çoğalma reaksiyonu için gerekli olduğunu gösterir (Baysal, 1981). (3.2) Reaksiyonu yavaş olduğu için, tek başına kuvvetli bazlarla başlatılan laktam polimerizasyonunda, uzun bir indüksiyon süresi gözlenir. Laktam anyonunun transamidleşmesi için halkadaki amid bağı gerektiği kadar reaktif olmadığından imid dimeri gereklidir. İmid dimerinde, halkadaki amid azotuna bağlı olan karbonil grubu, amid bağının elektron-eksikliğini artırır. Böylece nükleofilik laktam anyonunun, halkalı amid yapısına saldırması etkinlik kazanır.

Çoğalma reaksiyonunda, büyümekte olan imid türleri (IV), laktam anyonu ile reaksiyona girer :



Bunu, monomerle hızlı bir proton-değişimi izler :

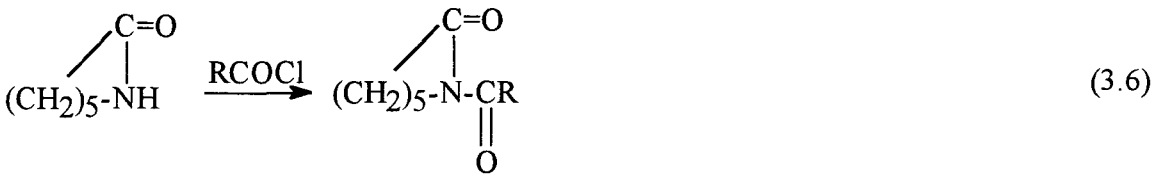


Laktamların kuvvetli bazlarla başlatılan polimerizasyonunda büyümekte olan zincirin ucundaki grubun, radikal, anyon ya da katyon olmayıp, halkalı bir amid bağı olduğu görülür. Büyüyen zincire monomer zinciri yerine, aktiflenmiş monomer yani monomer anyonu katılmaktadır. Büyümekte olan her zincirin çoğalma hızı, baz konsantrasyonuna bağlıdır. Proton değişimi dengesi ((3.3) ve (3.5) reaksiyonu) çok fazla sağa kaymış ise, herbir zincirin büyüme hızı monomer konsantrasyonundan bağımsız olur. Bu durumda, her zincirin büyüme hızı, sadece baz konsantrasyonu ile belirlenen aktif monomer konsantrasyonuna bağlı olur.

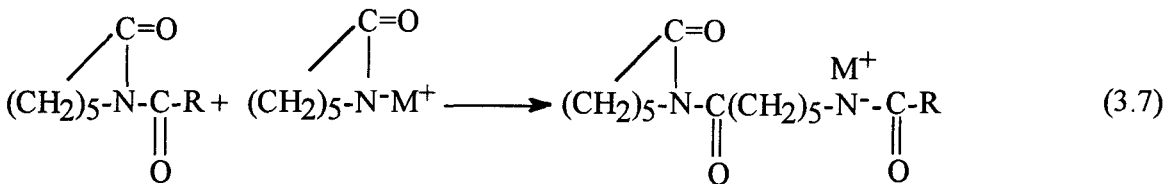
### 3.1.2 Laktamların açillendirici maddeler yanında kuvvetli bazlarla başlatılan anyonik polimerizasyonu

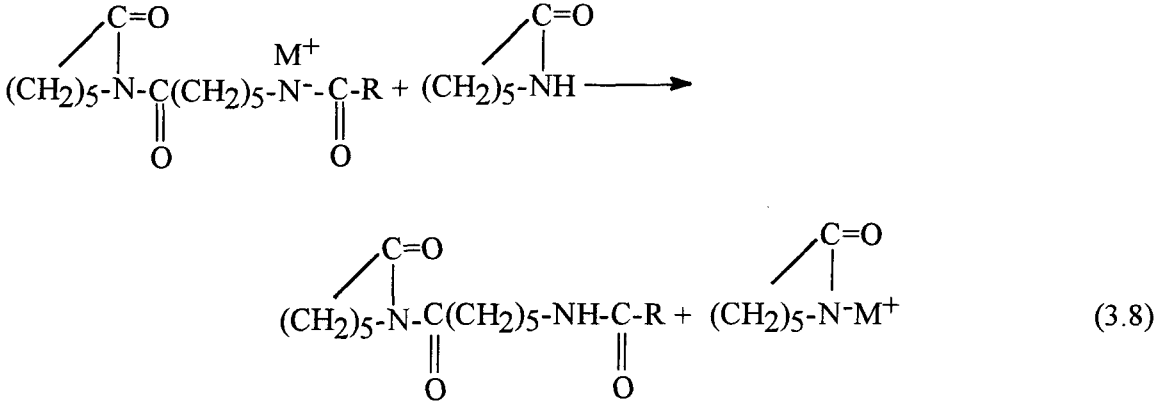
Pirrolidon'un açillendirici maddeler yanında kuvvetli bazlarla polimerleştiğinin bulunması (Baysal, 1981) laktamların polimerizasyonu için önemli ilerlemelere yol açtı. Daha önce polimerleşmediği sanılan bazı monomerler bu yöntemle polimerleştirildiği gibi, kaprolaktam'ın kuvvetli bazlarla naylon-6 vermek üzere polimerleşmesi reaksiyonunun mekanizması anlaşıldı ve indüksiyon süresinin giderilmesi sağlandı. Bu yöntem, laktamların endüstriyel ölçülerde polimerizasyonunda uygulanmaktadır.

Etkin açillendirici maddeler arasında karboksilli asitlerin klorürleri ve anhidritleri, izosiyanatları, inorganik anhidritler sayılabilir (Baysal, 1981; Lin vd., 1985; Puffr ve Vladimirov, 1993; Yeh vd., 1993; Sobotik vd., 1997). Kaprolaktamın kuvvetli bazlarla polimerizasyonunda ortama bir asit klorürü katılırsa, N-açil-kaprolaktam oluşur.



N-açil kaprolaktam aktiflenmiş monomerle reaksiyona girer. Monomerle yapılan hızlı bir proton değişimi ile polimerizasyon başlamış olur :



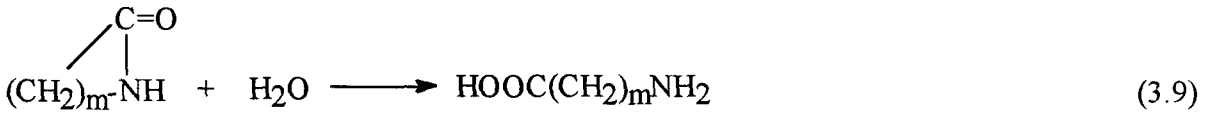


Reaksiyon ortamına açillendirici bir maddenin katılması ile yavaş ilerleyen (3.2) ve (3.3) reaksiyonlarının yerini, hızlı ilerleyen (3.6) ve (3.8) reaksiyonları almış olur. Çoğalma reaksiyonu (3.4) ve (3.5) reaksiyonlarının benzeridir.

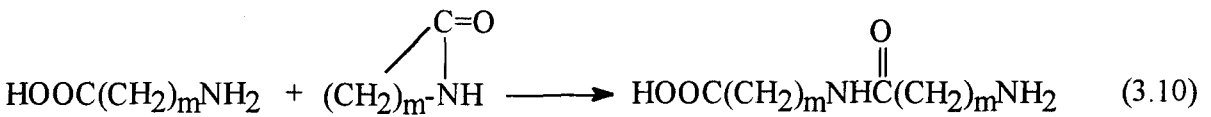
Buradaki başlatıcı sisteminde, gerçek katalizör açillendirici maddedir. Baz ise, aktiflenmiş monomerin oluşmasına yol açan bir aktiveleştirici görevini yapar. Polimerizasyon derecesi, basamaklı polimerizasyonlarda olduğu gibi, polimerizasyonun ilerlemesi ile artar. Polimerizasyon, genellikle monomerin tümü tükeninceye kadar sürer. Polimerizasyonun ileri aşamalarında yan reaksiyonlar nedeni ile dallanma olacağı için molekül ağırlığı dağılımı genişler.

### 3.1.3 Laktamların su ile katalizlenen polimerizasyonu

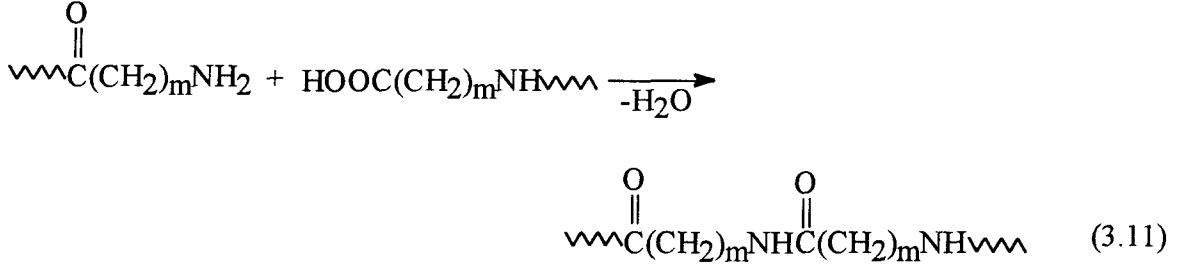
Kaprolaktamın endüstriyel ölçülerde yüksek sıcaklıklarda polimerizasyonunu başlatmak için, reaksiyon ortamına katalitik miktarlarda su katılır. Bu gibi sistemlerde, başlama reaksiyonu iki aşamada gerçekleşir. Önce, hidroliz reaksiyonu ile bir  $\omega$ -amino asit oluşur.



Bu amino asit monomerle bir halka-açılması reaksiyonuna girer.



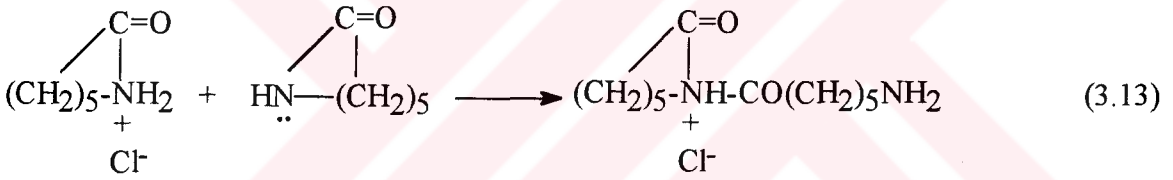
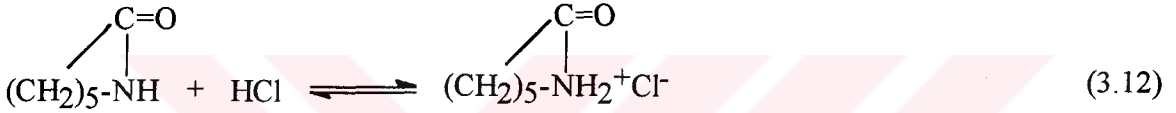
Son reaksiyonun karboksilli asit protonu ile katalizlendiği ileri sürülmüştür (Baysal, 1981). Çoğalma reaksiyonu, amin ve karboksil son grupları arasında ilerler.



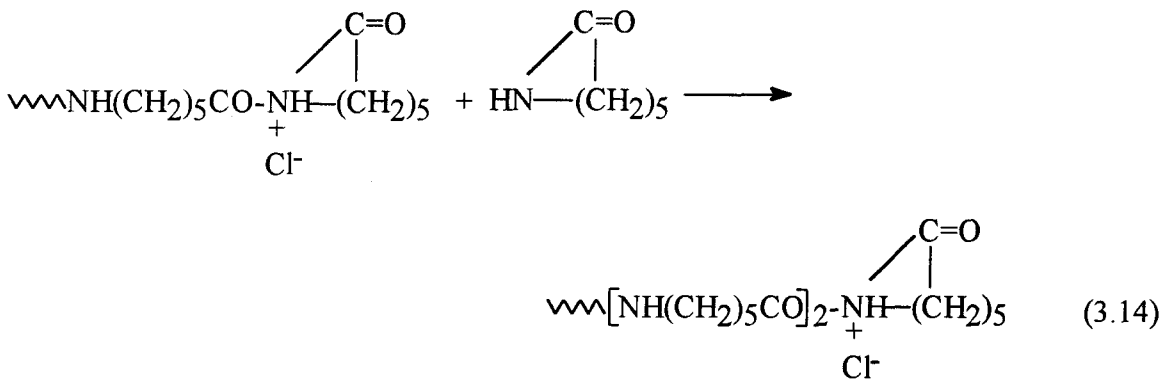
### 3.2 Laktamların Katyonik Polimerizasyonu

#### 3.2.1 Laktamların protonlu asitlerle başlatılan katyonik polimerizasyonu

Çeşitli protonlu asitler, özellikle hidroklorik asit, laktamları, polimerleştirmek için başlatıcı olarak kullanılmıştır (Kagiya vd., 1965; Baysal, 1981).  $\epsilon$ -Kapolaktamın katyonik başlama reaksiyonları :



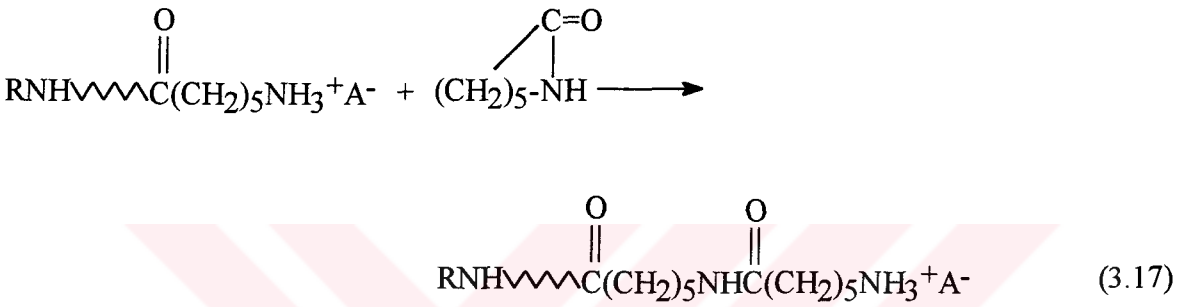
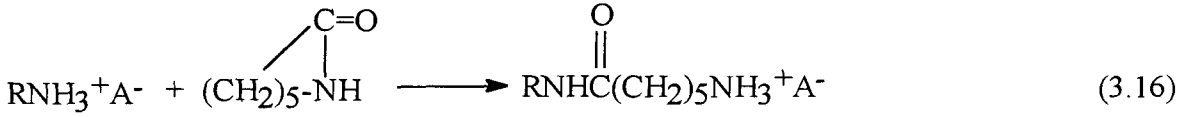
Çoğalma reaksiyonları ise;



biçiminde yürür. Kullanılan asidin etkinliği, doğrudan doğruya asitlik kuvvetine bağlıdır (Hay, 1967). Başlama ve çoğalma reaksiyonlarının ((3.13) ve (3.14)) monomer azotunun, laktam yapısındaki karbonil grubuna nükleofilik saldırısı ile oluşan N-(aminokaproil) kaprolaktamlar üzerinden yürüdüğü ileri sürülmektedir.

### 3.2.2 Laktamların aminlerle başlatılan katyonik polimerizasyonu

Kaprolaktam, anilin ya da benzilamin gibi aromatik aminlerle kolayca polimerleşir. Bu reaksiyonun katyonik bir başlama ile yürüdüğü ileri sürülmüştür (Burnett vd., 1966).

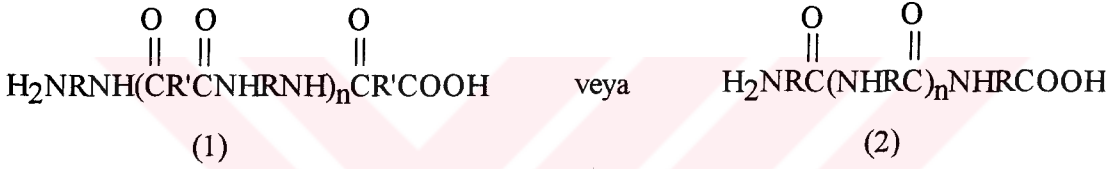


HA laktam molekülünü gösterir. Katalizör olarak HCl gibi bir asit gereklidir. Amin hidroklorür doğrudan doğruya kullanılırsa indüksiyon süresi gözlenmez.

#### 4. POLİAMİDLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Poliamidler, poliamid ana zincirlerinin tekrarlanan birimlerinde amid grupları (-CONH-) içeren kondenzasyon ürünleridir. Lineer poliamidler, bifonksiyonel monomerlerin kondenzasyonu ile oluşur. ε-Aminokaproik asit gibi amino asit monomerlerinden oluşan polimerler AB tipi poliamid olarak adlandırılır. A amin grubunu B ise karboksil grubunu temsil eder. Diaminlerin ve dikarboksilik asitlerin kondenzasyonu ile oluşan poliamidler ise AABB tipi poliamid olarak adlandırılır. Poliamidler genellikle Nylon ismi ile bilinirler. Genellikle kondenzasyon ürünü olmalarına karşın, katılma polimerizasyonu ürünü poliamidler de vardır. ε-Kaprolaktam gibi halkalı monomerlerden AB türünde poliamid elde edilmesinde seçilen yöntem önemlidir.

Tipik bir lineer poliamid yapısı;



şeklinde gösterilir. İkinci formül ile gösterilen poliamid bir amino asit kondenzasyon ürünüdür. R ve R' reaksiyona giren maddelerin fonksiyonel gruplarının arasındaki zincirleri, n ise polimerizasyon derecesini veya polimer zincirindeki tekrarlanan birimlerin sayısıdır.

Diasitlerin, diaminlerin ve amino asitlerin çeşitli kombinasyonlarının reaksiyonları ile bu bileşikler çeşitli oranlarda içeren kopolimerler hazırlanmıştır. Reaksiyona giren bileşiklerin fonksiyonel birimleri arasındaki zincirler lineer veya dallanmış hidrokarbonları, alifatik veya aromatik halkaları içerebilir. Ayrıca oksijen, sülfür ve azot gibi heteroatomları içerebilir. Poliamidde bulunan amid grupları her iki ucundan da aromatik bir halkaya bağlanırsa polimere aramid denilmektedir. Triaminler, tetraaminler ve tribazik asitler gibi çok fonksiyonlu maddelerin reaksiyonları dallanmış, çapraz bağlanmış veya ağ yapılı polimerlerin oluşmasını sağlar.

Alifatik poliamidler, monomerlerin içindeki karbon atomlarının sayıları ile tanımlanırlar. AB türünden bir poliamidde tek sayı, polimerin tek çeşit monomerden meydana geldiğini ve bu monomerde kaç karbon atomu olduğunu gösterir. Örneğin Nylon-6 kaprolaktamın Nylon-11 ise aminoundekanoik asidin polimerizasyonu ile elde edildiğini gösterir. AABB türünden poliamidler ise birbirinden virgülle ayrılmış iki sayı ile gösterilir. Birinci sayı diamindeki karbon atomlarının sayısını, ikinci sayı ise dikarboksilli asiddeki karbon atomlarının sayısını

gösterir. Örneğin Naylon-6,6 polimerinin heksametilendiamin ile adipik asitten hazırlandığını, Naylon-6,12 polimerinin ise heksametilendiamin ile dodekanoik asitten hazırlandığını gösterir (Sweeny ve Zimmerman, 1969).

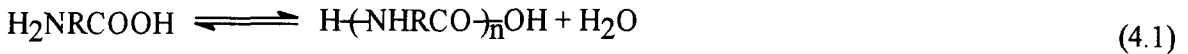
Poliamidler ilk olarak 1928'de Carothers tarafından polikondenzasyonla elde edilmiştir. E.I. DuPont firması ilk ticari poliamid ürününü 1938 yılında Naylon markası ile piyasaya sürdü. Günümüzde poliamidlerin resmi tarihinin 1938'de DuPont tarafından üretilmiş olan "polihekzametilenadipamid" ile başladığı kabul edilmektedir. 1950'lerde yüksek sıcaklıklara dayanıklı polimerlere ihtiyaç duyulması nedeni ile aromatik poliamidler üretildi. 1961 yılında DuPont'un ürettiği aromatik poliamid elyaf 1966'da ticari önem kazandı. 1995 yılına gelindiğinde poliamid sayısı 1500'e ulaştı (Lee vd., 1967; Lenz, 1967; Kohan, 1995).

#### 4.1 Poliamidlerin Sentezi

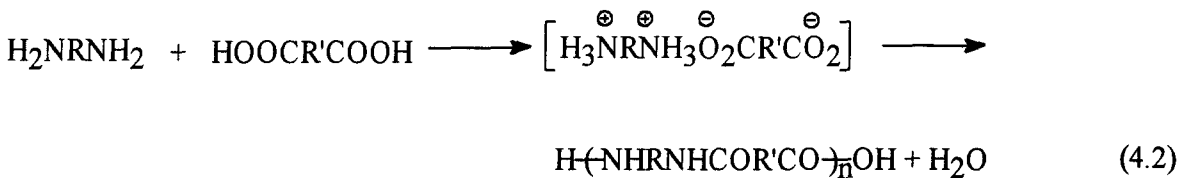
Poliamidlerin birçok elde edilme metodu olmasına rağmen sadece melt (eriyik) polikondenzasyon, halka açılması polimerizasyonu ve düşük sıcaklık çözelti polimerizasyonunun ticari önemi büyüktür (Sweeny ve Zimmerman, 1969). Poliamidlerin hazırlanması için sentetik metodlar : Doğrudan amidleşme, asit klorürlerin ve aminlerin reaksiyonundan poliamid eldesi ve halka açılması ile poliamid eldesi şeklinde sıralanabilir.

##### 4.1.1 Doğrudan amidleşme ile poliamid sentezi

Bu yöntemde bir amin ile karboksilik asit reaksiyona girerek, oluşan suyun eliminasyonu ile poliamid elde edilir. Bu reaksiyon ile poliamid eldesi oldukça yaygındır. Bu reaktif gruplar amino asitte olduğu gibi tek bir molekülde veya diaminler ve dikarboksilik

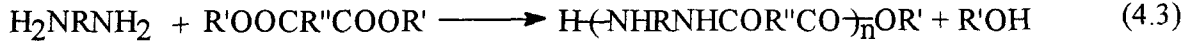


asitlerde olduğu gibi farklı moleküllerde de olabilir. Bu durumda reaktif uç gruplarının dengelenmesi gerekir. Bu da genellikle oluşan polimerik tuzun izole edilip saflaştırılması ile olur.

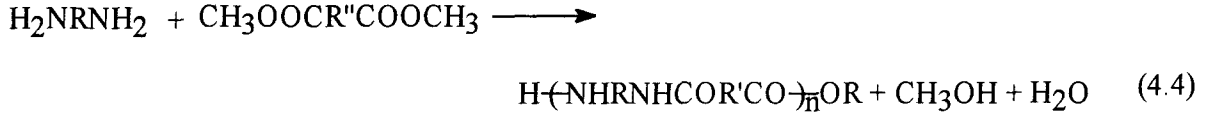




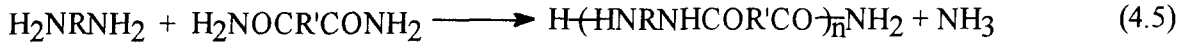
Doğrudan amidasyon yöntemi ile karboksilik asitlerin türevleri kullanılarak poliamidler modifiye edilebilir.



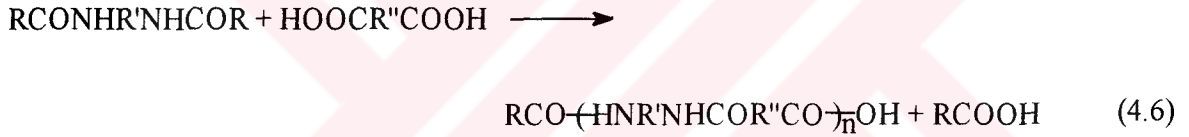
Metil esterler kullanıldığı zaman kısmi N-metilasyon olur. Bu nedenle fenil veya yüksek karbonlu alkil esterler tercih edilir.



Diaminlerin diamidler ile reaksiyonundan poliamidler oluşur.



Diaminlerin açıl türevleri dikarboksilik asitler ile doğrudan polikondenzasyona girer ve poliamidler elde edilir. Bu yöntem özellikle iki poliamidin reaksiyonundan blok poliamidlerin eldesinde kullanılan temel bir yöntemdir (Sweeny ve Zimmerman, 1969).



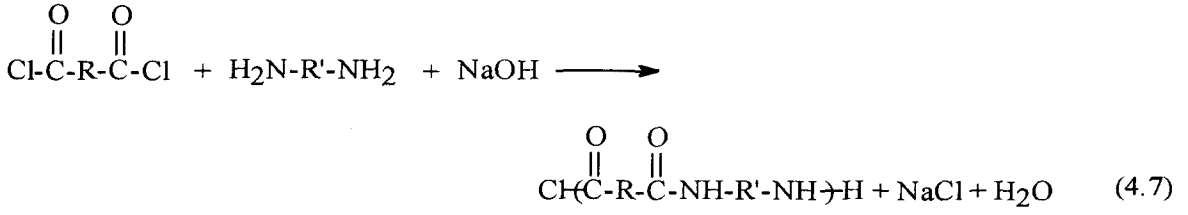
#### 4.1.2 Asit klorürler ve aminlerin reaksiyonu ile poliamid sentezi

Diaminler ve diasit klorürlerin düşük sıcaklıkta polikondenzasyonu, aromatik poliamidler gibi yüksek eriyik poliamidlerin sentezlenmesi için önemli bir yöntemdir. Düşük sıcaklık yöntemlerinin, yüksek sıcaklık yöntemlerine göre avantajı erime sıcaklığında kararsız olan polimerlerin sentezine imkan vermeleridir. Yüksek molekül ağırlıklı poliamid elde etmek için asitklorürün reaktivitesinin korunması, reaksiyon ortamının, polimeri çözeltide veya şişmiş durumda tutması, saf monomerlerin kullanılması, reaktanların eklenmesi esnasında ve polimerizasyon süresince sıcaklığın 0-10<sup>0</sup>C de tutulması gerekmektedir. Asit klorür ile düşük sıcaklıkta polikondenzasyon için Arayüzeysel (interfacial) polimerizasyonu ve çözelti polimerizasyonu olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır (Sweeny ve Zimmerman, 1969).

##### 4.1.2.1 Arayüzeysel (Interfacial) polimerizasyon

Arayüzeysel polimerizasyonda diamin suda, diasitklorür suyla karışmayan organik çözücüde çözülür. İki çözelti hızla karıştırılır. Su fazına genellikle reaksiyondan çıkan HCl ile

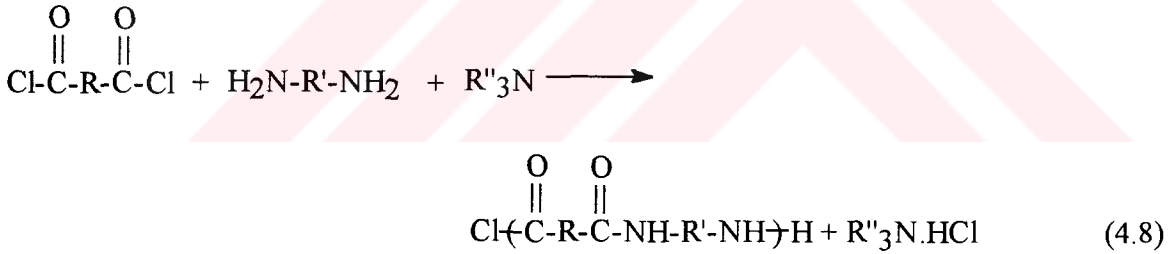
reaksiyona girecek NaOH bazı katılır. Organik çözücünün polimeri çözmesi şart değildir, fakat yüksek molekül ağırlıklarına ulaşıncaya kadar en azından şişmiş halde tutmalıdır.



Arayüzeysel polimerizasyon reaksiyonunda, reaksiyon arayüzeyin çözücü tarafında olur ve polimer çözücü tarafında büyür. Asit klorürlerin sudaki çözünürlüklerinin düşük olması hidroliz olmalarını engeller. Reaksiyon reaktanlar tükeninceye kadar hızla yürür. Yüksek, sıcaklıklarda asit klorür zincir uçları hızlı hidroliz olur ve molekül ağırlığı düşer. Bu nedenle reaksiyon sıcaklığı düşük tutulmalıdır (Lee, 1967; Sweeny ve Zimmerman, 1969).

#### 4.1.2.2 Çözelti polimerizasyonu

Çözelti polimerizasyonu ile diamin ve diasit klorürlerden poliamid sentezinde polimerizasyon ortamı olarak organik bir çözücü kullanılır. Bu çözücü, polimeri çözeltide tutar. Asit tutucu olarak organik baz katılır.

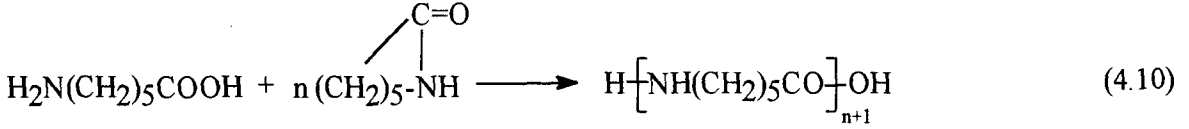
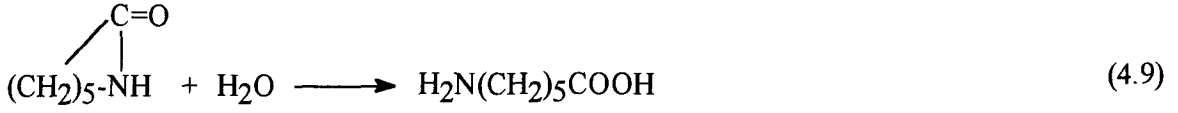


Yaygın olarak kullanılan çözücü kloroform, asit tutucu ise trialkil aminlerdir. Reaksiyon sıcaklığı 0-10°C dir. N-metilpirolidon ve dimetilasetamid gibi aynı zamanda zayıf baz olan çözücüler asit tutucu olarak da davranır. Çözücü olarak dimetilasetamid kullanılarak asit tutucu kullanmadan da yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir (Lee, 1967; Sweeny ve Zimmerman, 1969).

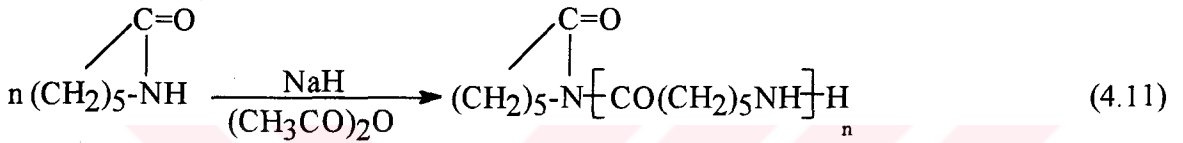
#### 4.1.3 Halka açılması ile poliamid sentezi

Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesi için en etkin ve ticari önemi olan bir yöntemdir. Polimerizasyon ε-kaprolaktamda olduğu gibi oluşan yan ürünün elimine edilmesine gerek duyulmaksızın üç şekilde yürütülebilir.

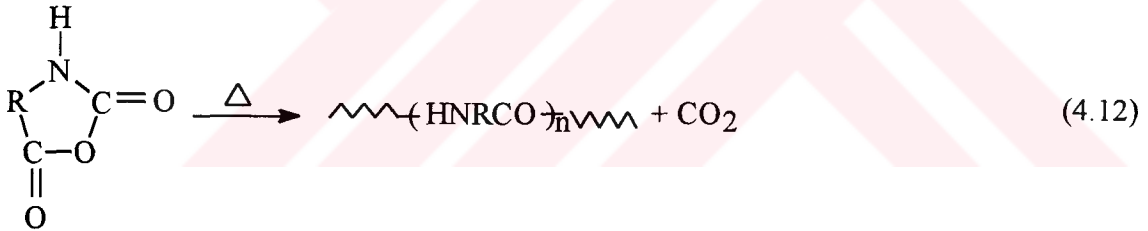
1) Yüksek sıcaklıkta halka açılmasıyla polimidasyon, başlatıcı olarak su, amino asit veya aminokarboksilatlar kullanılarak sağlanır.



2) Düşük sıcaklıkta halka açılması ile anyonik polimerizasyon, kuvvetli bir baz ile sağlanır. Reaksiyonda asetik anhidrit gibi bir katalizör kullanılır.



3) Karboksianhidritlerin halka açılması polimerizasyonu ile ortamdan CO<sub>2</sub> molekülünün uzaklaştırılması sonucu yüksek molekül ağırlıklı poli(α-amino asitler) elde edilir.



#### 4.2 Nylon-6 Hakkında Genel Bilgi

Nylon-6, ε-kaprolaktamın polimerizasyonu sonucu elde edilen, molekül ağırlığı 80.000-100.000 arasında değişen termoplastik bir malzemedir. Yüksek kristaliniteye sahip, nem aktivitesi düşük, döküm yöntemi ile de üretilebilen, sanayide yaygın olarak kullanılan nylon-6'nın birçok üstün özellikleri vardır. Bu özelliklerinden bazıları yüksek mekanik dayanım, yorulma, geniş ısı aralığında kullanılabilme (-50°C-160°C), rutubet, benzin, solventlere, sanayi yağlarına ve çeşitli kimyasal maddelere karşı dayanım, ölçülerini koruma özelliği, çok kolay mekanik işlenme, yüksek darbe dayanımı, yüksek elektriki izolasyon özelliği, sert fakat esnek oluşu ve kendiliğinden yağlayıcı oluşudur. Ayrıca nylon-6 çok kolay işlenebilme özelliği ile ve cam, boya, yağ gibi maddelerle yapılabilen alaşımlarıyla kullanılma yerine göre

daha mükemmel uyumu ve ekonomikliği sağlar. Bu nedenle inşaat-gemi-nakliye-mühendislik sektörlerinde; ambalaj-ziraat-gıda-tekstil-kağıt-deri-demir çelik ve kimya sanayilerinde geniş kullanılma alanları bulunmaktadır. Bu sanayi kollarında makaralar, tekerlekler, çarklar, ringler, basınç silindirleri, filtre plakaları, beton döküm kalıpları, sonsuz vidalar, mafsal parçaları, yatak yuvaları, vantilatör parçaları, fan kanatları, makine elemanları, dişli çarkları olarak kullanılırlar.

### 4.3 Poliamidlerin İşlenme Yöntemleri

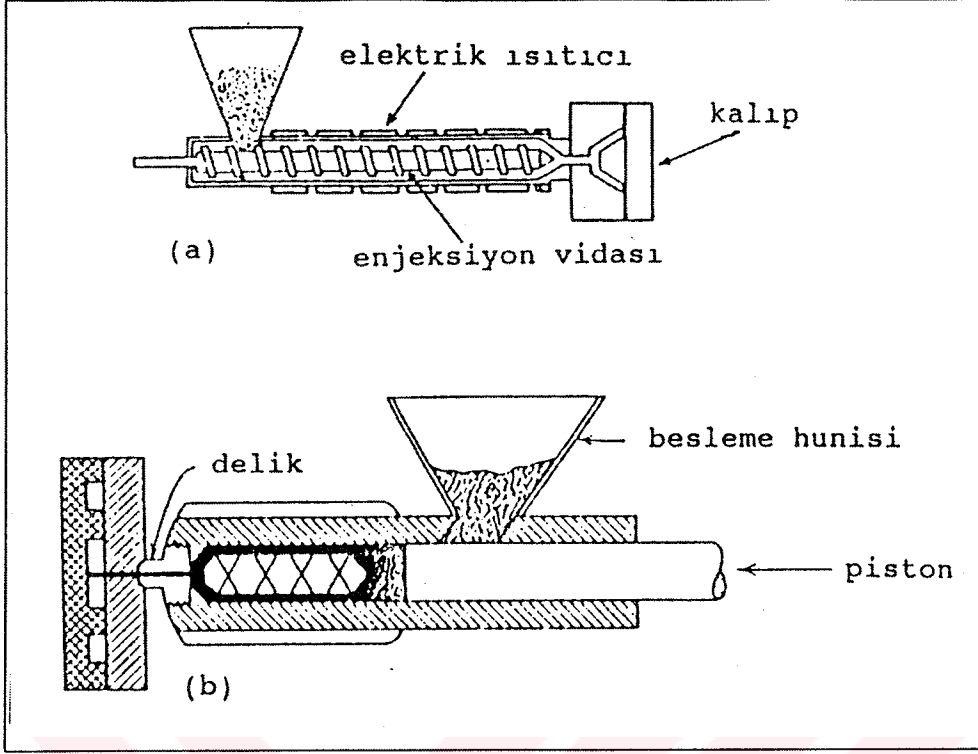
Poliamid malzemelerin bilinen tüm plastik işleme teknikleri ile işlenmeleri mümkündür. Bütün bu teknikler hammaddenin eritilmesi ve işlenmesi esasına dayanır. Fakat hangi teknik kullanılırsa kullanılsın karşılaşılan en önemli sorun poliamidlerin suya olan bağımlılıklarıdır. Bu nedenle hammadde üretim öncesinde mutlaka kurutulmalıdır. Ayrıca sıcaklıkta önemli bir etkidir. Çünkü oksijen ortamında ısıtılan poliamidlerde sararma olabilir. Poliamidlerin işlenmesi için enjeksiyon, ekstrüzyon, şişirme, monomer işleme ve toz kaplama gibi yöntemler kullanılır (Mark vd., 1968; Sweeny ve Zimmerman, 1969; Hazer, 1993; Kohan, 1995).

#### 4.3.1 Poliamidlerin enjeksiyon yöntemi ile işlenmeleri

Termoplastik malzemelerin çoğu enjeksiyonla kalıplanır. Bunun için polimer silindirik kısımda akışkan hale gelebildiği sıcaklığa kadar ısıtılır. Erimiş polimer piston aracılığı ile silindirin uç kısmındaki soğuk kalıp içindeki boşluğa basılır. Basma işlemi piston yerine bir vida ile de yapılabilir. Vida geri dönerken besleme hunisinden gelen toz veya tanecik halindeki polimerin karışıp homojenize olmasını sağlar. Aynı zamanda erimiş olan polimerin ileriye doğru taşınmasında da gerekli olan basıncı oluşturur. Gerekli basınç oluştuğunda vidanın dönmesi durur ve vida ileriye doğru hareket ettirilerek erimiş plastik kalıbın içine enjekte edilir. Enjeksiyonla kalıplama işlemi 10-30 saniye gibi çok kısa sürede tamamlanır.

Enjeksiyon metodunun en iyi yanı çok sayıda parçanın oldukça düşük maliyetlerle ve bitmiş olarak üretilmesini sağlar. Hemen hemen tüm poliamidler, enjeksiyon makinelerinde hiçbir modifikasyona gerek duyulmaksızın işlenebilirler. Ancak makinenin kafasına bir kurutucu ilave edilmelidir.

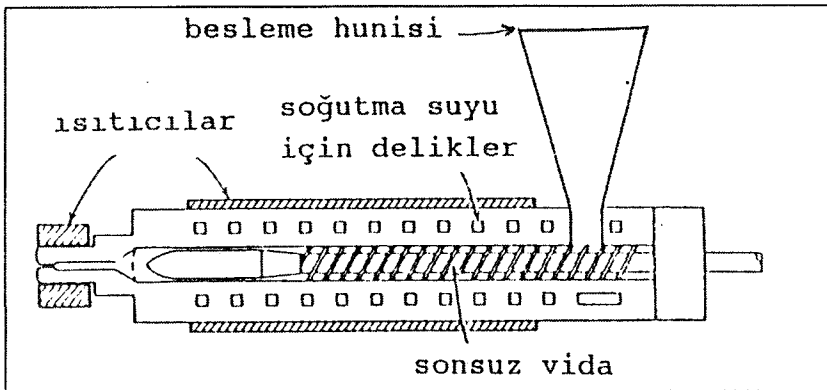
Tüm termoplastiklerde olduğu gibi poliamidlerde de kalıpta çekme görülür. Kristalizasyonu artıran faktörler kalıpta çekmenin artmasına neden olur (Hazer, 1993; Kohan, 1995). Enjeksiyonla kalıplama cihazının şekli 4.1'deki gibidir.



Şekil 4.1 Enjeksiyonla kalıplama cihazı (a) vidalı, (b) pistonlu (Hazer, 1993)

#### 4.3.2 Poliamidlerin ekstrüzyon yöntemi ile işlenmeleri

Ekstrüzyon yönteminde yüksek sıcaklıkta eritilmiş polimer sonsuz bir vida yardımıyla sıkıştırılıp devamlı bir şekilde sistemin ucundaki delikten fişkırtılır veya granül halde doldurulan plastik önce sıkıştırılır, sonra eritilir ve devamlı olarak ileriye doğru ekstruder ucundaki delikten fişkırtılır. Sürtünme ile ısı oluşmakla birlikte daima dışarıdan ilave ısıtma gereklidir. Ekstrüzyonla kalıplama cihazının şekli 4.2'deki gibidir. Bugün poliamid malzemeler kullanılarak imal edilen, tüp, boru, profil, monofilaman, levha, film, şişirme, kılıflama ve kaplama proseslerinde ekstrüzyon yöntemi kullanılmaktadır (Yaşar, 1992; Hazer, 1993; Kohan, 1995).



Şekil 4.2 Ekstrüzyonla kalıplama cihazı (Hazer, 1993)

### 4.3.3 Poliamidlerin şişirme yöntemi ile işlenmesi

Şişirme yöntemi ile plastiklerin işlenmesinde ekstrüder veya enjeksiyon ağzına dairesel bir kalıp yerleştirilerek akışkan polimerin ortasından hava üflenir ve böylece plastiğin kalıba yapışması sağlanır. Şişirme yöntemi ile poliamid işleme çalışmaları diğer plastiklerden önce 1940'larda laboratuvar düzeyinde yapılmıştır. Sistemin karmaşıklığı nedeni ile ticari üretim daha sonra mümkün olmuştur. Poliamid şişirme tekniği ile özellikle kamyonların hava hortumları ve radyatör taşıma tankları yapılmaktadır (Yaşar, 1992; Hazer, 1993; Kohan, 1995).

### 4.3.4 Poliamidlerin monomer işleme yöntemi

Hem döküm hem de RIM (Reaction Injection Molding) metotlarında kaprolaktam bir katalizör ve bir aktivatör yardımı ile polimerize edilip polikaprolaktam (PA-6) elde edilmektedir. Her iki proseste de kalıpta çekme ve ölçü değişikliği önemlidir.

#### 4.3.4.1. Döküm tekniği

PA-6'nın elde edilmesi için, kaprolaktamın anyonik polimerizasyonunda kullanılan bu yöntem maliyetinin düşük olması nedeni ile ticari bir öneme sahiptir. Genellikle 0.5 kg'dan 200 kg'a kadar büyük parçaların bu teknik ile üretilmesi mümkündür.

Sistem temel olarak iki ayrı paslanmaz tank, karıştırma kafası ve bir dişli pompadan oluşur. Her iki tanka da kaprolaktam konup 69<sup>0</sup>C ta eritilir. Birinci tanka katalizör, ikinci tanka aktivatör ve varsa diğer katkı maddeleri ilave edilir. Azot atmosferi altında sıcak olarak bekletilen tanklardan eşit miktarlarda malzeme dişli pompalar vasıtası ile karıştırma kafasında karıştırılarak kalıplara alınır. Kalıpların belli bir sıcaklığa kadar ısıtılmış olmaları gereklidir. Aksi takdirde reaksiyon başlayamaz. Reaksiyon ekzotermik olduğu için sistemi ısıtmak gerekmez. Ancak sıcaklık kontrol altında tutulmalıdır. Başlangıçta yoğunluğu 1 civarında olan monomerin, polimerizasyon sonunda yoğunluğu 1.15'e ulaşır. Bu da hacimsel olarak yaklaşık % 10'luk bir çekmeye karşılık gelir. Bu nedenle soğuyan PA-6 malzemelerin kalıptan çıkarılması çok kolaydır. Ancak bu hacim daralması bazı parçaların geometrik şekillerinden dolayı iç gerilimlere maruz kalmalarına yol açabilir. Bu tür parçaların tavlanarak iç gerilimlerinin yok edilmesi gerekir ; aksi takdirde mekanik işleme sırasında istenmeyen patlamalar ve parçalanmalar meydana gelebilir (Mark vd., 1968; Sweeny ve Zimmerman, 1969; Kohan, 1995).

#### 4.3.4.2 Nyrim (Blok Kopolimer Döküm)

Nyrim DSM firmasının geliştirdiği bir malzemedir. Kaprolaktamın laktam magnezyum bromür katalizörü ve prepolimerlerle reaksiyonu sonucu oluşur. Prepolimer miktarı % 10 ve % 40 arasında değişebilir. Üretim tekniği döküm PA-6 ile çok benzerdir. İlk tankta kaprolaktam ve prepolimer ikinci tankta kaprolaktam ve katalizör bulunmaktadır. Prepolimer aktive edilmiş polieter bazlı bir polioldür.

Nyrim sisteminde reaksiyonun % 98'i kalıplarda meydana gelmektedir. Ve yalnızca 50-150 saniye sürmektedir. Döküm PA-6 tekniğine göre çok hızlı olan bu sistemin en önemli özelliği kauçuk içermesi nedeni ile tavlama gerektirmemesidir. Ancak bu kadar hızlı bir polimerleşmenin en önemli problemi malzemenin içinde meydana gelen hava kabarcıklarının tahliye edilememesi ve malzemenin içinde hava kabarcıkları kalmasıdır (Kohan, 1995).

#### 4.3.4.3 Rotasyon

Döküm tekniği ile PA-6 üretiminde bir başka teknikte rotasyon tekniğidir. Kaprolaktam, katalizör ve varsa diğer katkı maddeleri tek ya da çift ekseninde dönen bir kalıba konur. Polimerizasyon kalıbın duvarlarında meydana geleceği için bu teknikte kaplar, tanklar ve içi boş parçalar üretilebilir (Kohan, 1995).

#### 4.3.5 Poliamidlerin toz kaplama yöntemi ile işlenmesi

Toz kaplama Irwin Gemmer'in 1950'lerin sonlarında akışkan yatak tekniğini kaplama işlemlerine uygulanması ile ticari anlamda önem kazanmıştır. Daha önceleri toz metal kaplama yapılmıştır ancak önemsizdir.

##### 4.3.5.1 Akışkan yatak tekniği

Bu teknikte çok ince toz haline getirilmiş olan plastik, tabanı çıkıntılı bir kaba konur ve tabandaki bozuk sathihtan hava üflenir. Havanın harekete geçirdiği plastik tozu bazı sıvı özelliklerine sahip olur ve kaynayan bir sıvı görünümü alır. Plastiğin erime noktasının üstünde bir sıcaklığa kadar ısıtılmış olan metal parçalar bu malzemenin içine daldırıldığında üzeri plastikte kaplanır. Yapılan kaplamanın kalınlığı metalin sıcaklığına ve plastik içinde bekleme süresine bağlı olarak değişir (Kohan, 1995).

#### 4.3.5.2 Elektrostatik püskürtme

Bu teknikte genellikle bir akışkan yatakta bekleyen plastik, hava ile taşınarak elektrostatik tabancaya ulaşır. Burada negatif olarak yüklenen plastik parçacıkları aerodinamik ve elektrostatik kuvvetler yardımı ile kaplanacak parçaya ulaşır. Bu tekniğin en önemli kısıtlaması kaplama kalınlığıdır. Çünkü kaplama kalınlığı arttıkça plastik malzemenin dielektrik sabitine ulaşılacağından plastik tabaka izolasyonu sağlayacak ve kaplama işlemi duracaktır (Kohan, 1995).





## 5. DENEYSEL KISIM

### 5.1 Kullanılan Maddeler

#### a) $\epsilon$ -Kaprolaktam ( $\epsilon$ -CLM)

Merck ürünüdür. Kuvvetli nem çekici özelliği olduğu için kullanılmadan önce vakum etüvünde kurutuldu.

#### b) Toluen-2,4-diizosiyanat (TDI)

Fluka ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı. Saflığının % 99 olduğu izosiyanat analizi ile belirlendi.

#### c) İzofuran diizosiyanat (IPDI)

Fluka ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı. Saflığının % 98.93 olduğu izosiyanat analizi ile belirlendi.

#### d) Hekzametilen diizosiyanat (HMDI)

Merck ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı. Saflığının % 99 olduğu izosiyanat analizi ile belirlendi.

#### e) Difenilmetan diizosiyanat (DFMD)

Merck ürünü olup saflaştırılmadan kullanıldı. Saflığının % 90.66 olduğu izosiyanat analizi ile belirlendi.

#### f) Sodyum laktamat (NaL)

Sodyum laktamat katalizörü Bayer ürünüdür. Katalizörün konsantrasyonu standart HCl kullanılarak titrasyon yöntemiyle % 19 olduğu belirlendi.

#### g) Potasyum laktamat (KL)

Laboratuvarda  $\epsilon$ -kaprolaktam ile metalik potasyumun reaksiyonu ile hazırlandı. Hazırlanan potasyum laktamat katalizörünün konsantrasyonu standart HCl kullanılarak titrasyon yöntemiyle % 36.87 olduğu belirlendi.

**h) Dibütilamin (DBA), hidroklorik asit, sülfürik asit, sodyum karbonat, potasyum bromür, fosfor pentaoksit, m-krezol** Merck ürünleri olup saflaştırılmadan kullanıldı.

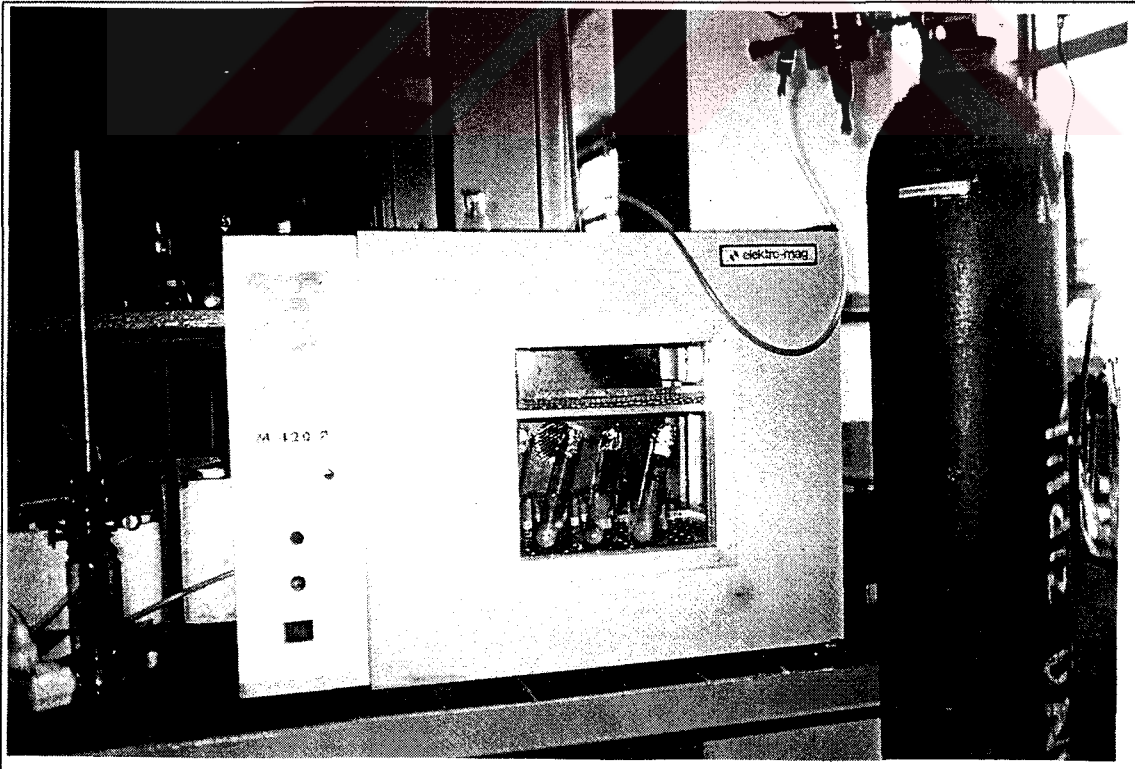
1) **Tetrahidrofuran** Merck ürünüdür. **İzopropil alkol, metanol, trikloroetilen, toluen** Solventaş A.Ş.'den temin edildi. Bu çözücüler, kullanılmadan önce fraksiyonlu kolonda saflaştırıldı. Çözücülerin sabit kaynama noktalarındaki fraksiyonları alındı. Saflaştırma sırasında kolonun havaya açık ucu, içinde kurutucu olarak kalsiyum klorür ve kalsiyum oksit bulunan bir cam tüpe bağlantı yapıldı.

i) **Azot gazı** Habaş A.Ş.'den sağlandı. Nem tutucu sistemlerden geçirilerek kuru olarak kullanıldı.

## 5.2 Kullanılan Aletler

### a) Reaksiyon etüvü

Potasyum laktam ve döküm poliamid örneklerinin sentez edilme aşamaları için Şekil 5.1' de gösterilen Elektromag marka M 420 P model bir etüv kullanıldı. Bu etüvde PSM 102-20 tipi sıcaklık programlayıcısı ve denetleyicisi bulunmaktadır. Dokunmatik tuş takımı ile program parametreleri rahatlıkla ayarlanabilmektedir. Ayrıca sıcaklığın etüvün içinde her noktada homojen olarak dağılmasını sağlamak için fan sistemi, reaksiyonu izlemek için kapağında gözetleme penceresi ve azot girişini sağlamak için etüvün üst tarafında boşluk bulunmaktadır.



Şekil 5.1 Reaksiyon etüvü

**b) Sabit sıcaklık banyosu**

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin su absorpsiyonu tayinlerinin yapılabilmesi için sıcaklığı ayarlanabilen Clifton marka su banyosu kullanıldı.

**c) Vakum etüvü ve vakum desikatörü**

$\epsilon$ -Kapolaktam ve laktamat tuzlarının nemden korunması için Nüve-Ev 018 marka vakum etüvü ve sentezlenen döküm poliamid örneklerinin ağırlık kayıplarının belirlenmesi için yapılan ekstraksiyon çalışmalarından sonra kurutmak amacıyla Heraeus marka vakum desikatörü kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve bir manometre bulunan vakum etüvünün ve vakum desikatörünün vakum değerini istenilen değere düşürmek için Vacuubrand-RD2 model bir vakum pompası kullanıldı.

**d) Mantolu ısıtıcı**

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin ekstraksiyon çalışmalarının yapılabilmesi için Electrothermal marka mantolu ısıtıcı kullanıldı.

**e) Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)**

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin kristalizasyon ve erime davranışlarının belirlenmesi için Setaram DSC 131 model Diferansiyel taramalı kalorimetre kullanıldı. Örnekler önce vakum etüvünde, oda sıcaklığında 18 saat tutuldu. Yaklaşık 7.5 mg alınan örnekler, alüminyum kroze kullanılarak, azot atmosferinde 15 °C den 300 °C ye kadar 5 °C / dak. ısıtma hızı ve 300 °C den 15 °C ye kadar 5 °C / dak. soğutma hızı uygulanarak incelendi.

**f) Termal analiz cihazı (TG-DTA)**

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin ısıl kararlılıklarının belirlenmesi için Setaram TG-DTA 12 model termal analiz cihazı kullanıldı. Yaklaşık 5 mg alınan örnekler, alüminyum kroze kullanılarak, azot atmosferinde 25 °C den 550 °C ye kadar 10 °C / dak ısıtma hızı uygulanarak incelendi.

**g) Taramalı elektron mikroskobu ( SEM )**

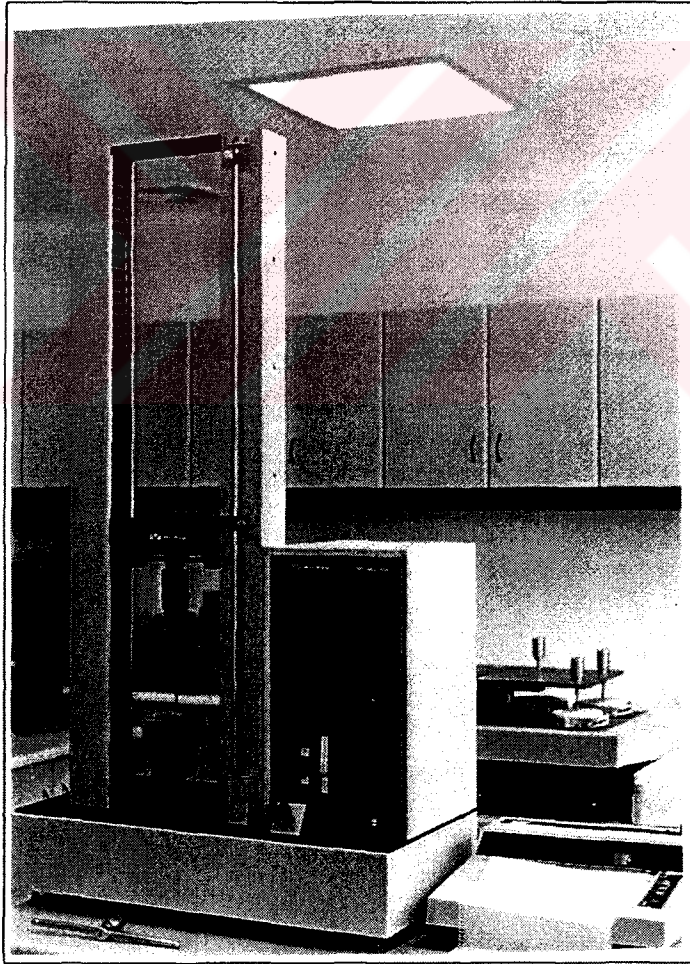
Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin izod darbe mukavemeti deneyi sonucunda elde edilen kırılma yüzeyleri vakum evaporatöründe altın ile kaplandı. Kaplanan bu kırılma yüzeyleri JSM-5410 LV marka taramalı elektron mikroskobu ile incelendi.

## h) Işıık mikroskobu

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin kristal yapısının belirlenmesi için OLYMPUS marka ışık mikroskobu kullanıldı. Örnekler, yüzeylerinin hazırlanması için ön işleme tabi tutuldu. Önce 320, 400, 600 ve 800 meç'lik zımparalar ile yüzeyler zımparalandı. Sonra kromik asit ile yüzeyde çizikler kalmayınca kadar parlatıldı. Ve benzen, kloroform ve ksilen çözücülerinden eşit oranlarda alınarak hazırlanan çözeltide 85 °C de 36 dakika dağlandı. Dađlanan yüzey ışık mikroskobu ile incelendi.

## ı) Çekme cihazı

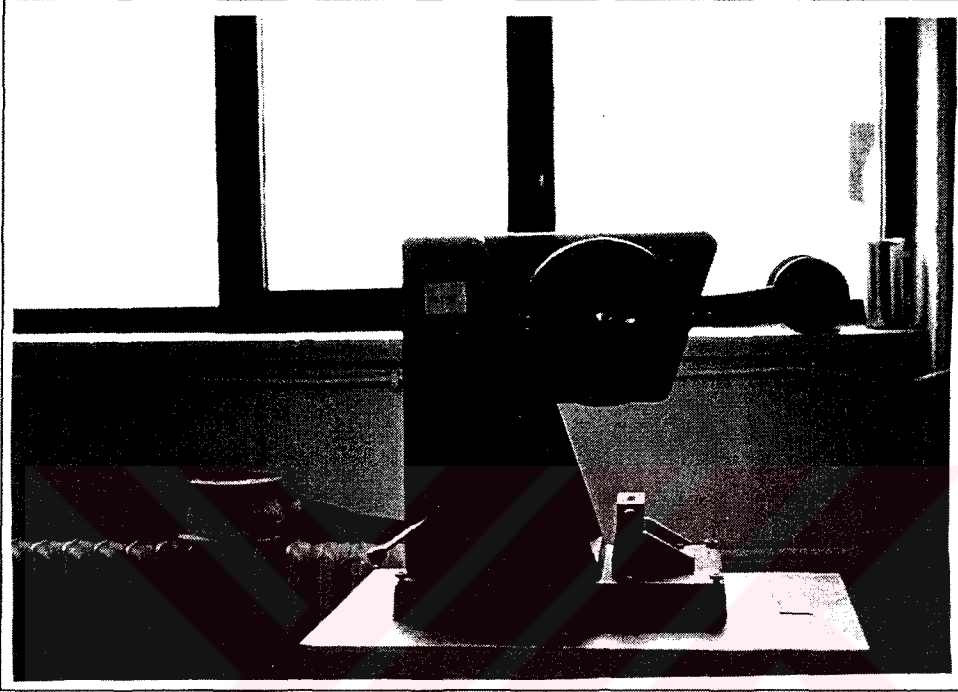
Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin çekme özelliklerinin belirlenmesi için Şekil 5.2'de gösterilen Instron Model 1011 çekme cihazı kullanıldı. 500 kg yük kapasiteli ve tam otomatik olarak çalışan cihazda, çekme esnasındaki veriler grafiksel ve sayısal olarak belirlendi.



Şekil 5.2 Çekme deneylerinde kullanılan çekme cihazı

### i) İzod darbe cihazı

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin izod darbe mukavemetlerinin belirlenmesi için Şekil 5.3’de gösterilen Model IM.01 darbe cihazı kullanıldı. Deney esnasındaki veriler ibreli bir gösterge üzerinden sayısal olarak belirlendi.



Şekil 5.3 Darbe deneylerinde kullanılan izod darbe cihazı

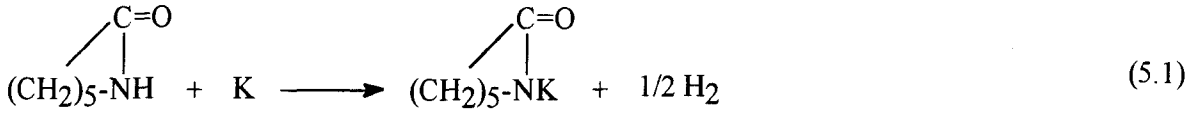
### j) Sertlik ölçme cihazı

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin sertliklerinin ölçümü için Japon yapımı Japonya'nın iç standartlarına (JIS) göre yapılmış cihaz kullanıldı. Cihazda sertlik değerleri Shore D olarak ölçüldü.

## 5.3 Deneysel Yöntem

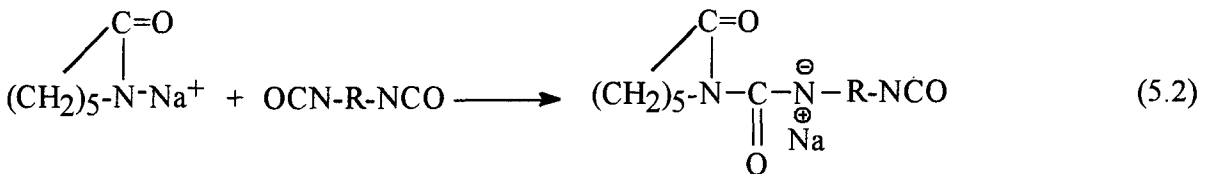
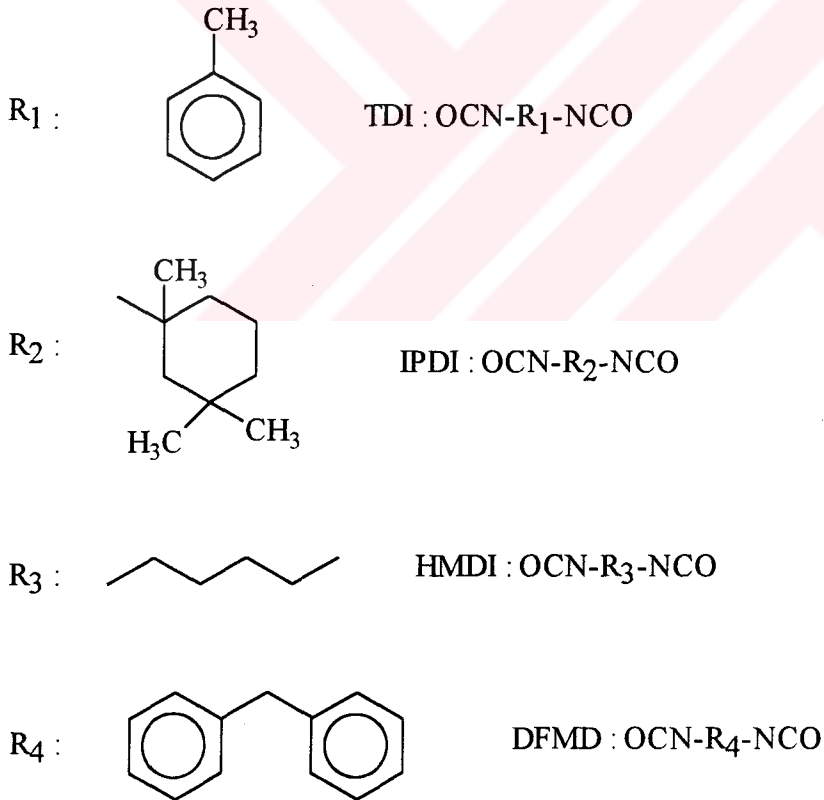
### 5.3.1 Potasyum laktamat tuzunun hazırlanması

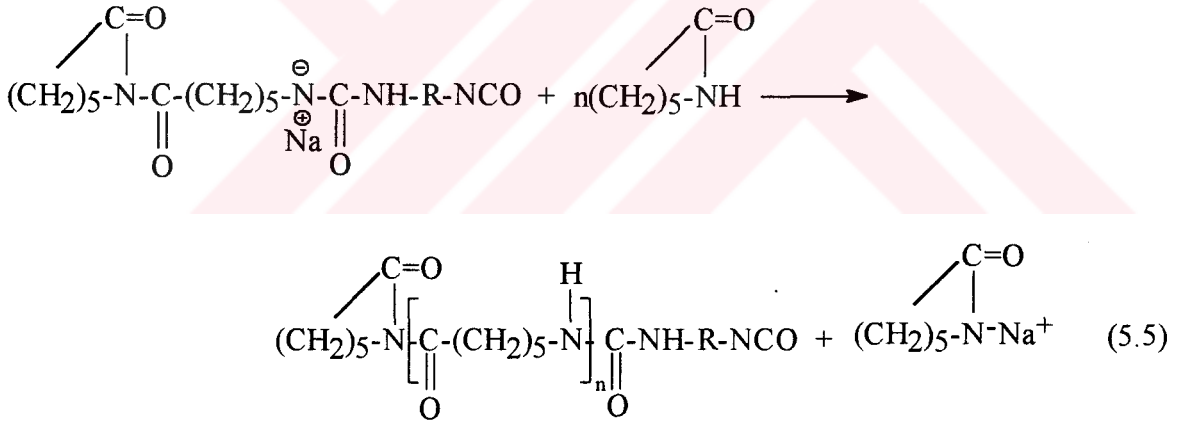
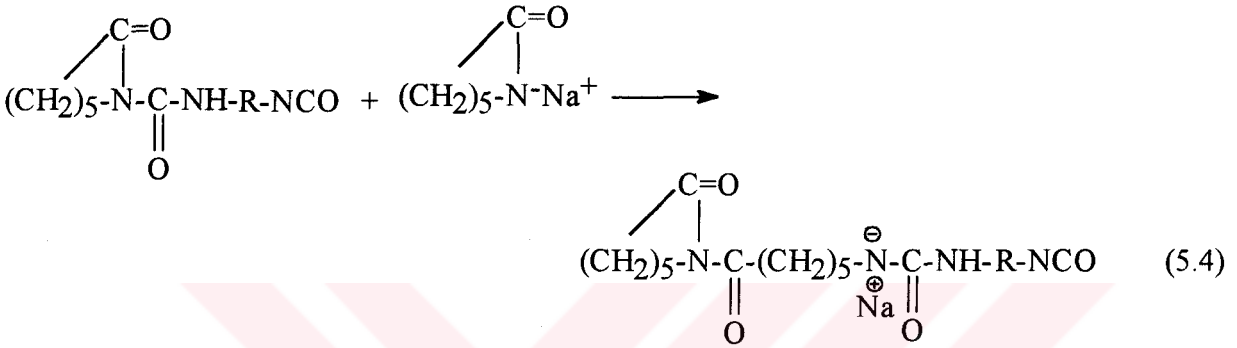
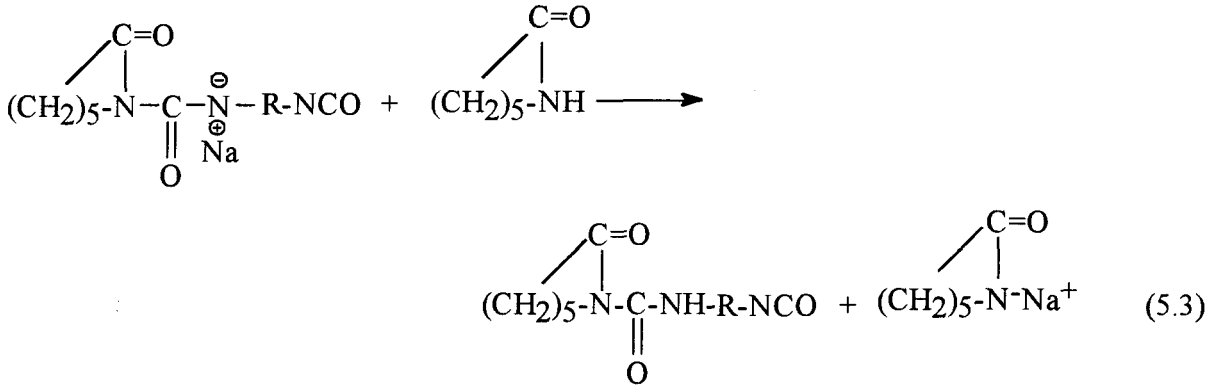
Potasyum ve  $\epsilon$ -kaprolaktamın reaksiyonu ile hazırlandı. Bunun için azot transferi altında, erimiş  $\epsilon$ -kaprolaktamın aşırısının içine azar azar metalik potasyum katıldı ve karıştırıldı. Sistemin sıcaklığı  $75-80^{\circ}\text{C}$  de tutuldu, ki bu sıcaklık  $\epsilon$ -kaprolaktamın erime noktasından biraz daha yüksektir. Hazırlanan potasyum laktamat katalizörünün konsantrasyonu standart HCl kullanılarak titrasyon yöntemiyle belirlendi (Chang vd., 1989a; 1989b).



### 5.3.2 $\epsilon$ -Kaprolaktamın polimerizasyonunun reaksiyonları

$\epsilon$ -Kaprolaktamın polimerizasyonunda çeşitli aktivatörler kullanılmaktadır (Desai vd., 1992; Mougin vd., 1992; Stehlicek vd., 1992; Desai ve Pandya, 1993; Chen ve Chen, 1993; Yeh vd., 1993; Kim vd., 1995; Mateva vd., 1995; Russo ve Imperato, 1995; Ueda vd., 1996; Kim vd., 1997; Sobotik vd., 1997; Udipi vd., 1997). Bu çalışmada, toluen-2,4-diizosiyanat, izofuran diizosiyanat, heksametilen diizosiyanat, difenilmetan diizosiyanat ve bu aktivatörlerin farklı ikili karışımları aktivatör olarak kullanıldı. Kullanılan bu aktivatörler ve  $\epsilon$ -kaprolaktamın polimerizasyonu esnasında olası reaksiyonlar aşağıdaki gibi gösterilebilir (Lin vd., 1985; Puffr ve Vladimirov, 1993; Yeh vd., 1993; Mateva ve Delev, 1995; Novakova vd., 1996).





R : R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> olabilir.

### 5.3.3 Döküm poliamid örneklerinin sentezi ve optimum deney koşullarının belirlenmesi

$\epsilon$ -kaprolaktam monomeri, sodyum laktamat ve potasyum laktamat katalizörlerinin nem çekici özelliği olduğu için kullanılmadan önce vakum etüvünde kurutuldu. Döküm poliamidlerinin sentezi için  $\epsilon$ -kaprolaktam, sodyum laktamat (veya potasyum laktamat) katalizörü ile birlikte cam tüp içerisine alınarak karıştırıldı ve bu karışımdan azot gazı geçirildi. Bu cam tüp daha sonra 100<sup>0</sup>C'de azot atmosferinde bulunan reaksiyon etüvüne yerleştirildi. Tüpün içerisindeki monomer ve katalizör karışımı eridikten sonra bu reaksiyon ortamına aktivatörler (toluen-2,4-

diizosiyanat, izofuran diizosiyanat, heksametilen diizosiyanat, difenilmetan diizosiyanat ve bu aktivatörlerin farklı ikili karışımları) ilave edildi. Ve sıcaklık zamana bağlı olarak kademeli bir şekilde  $250^{\circ}\text{C}$ 'ye çıkarılarak poliamid örnekleri sentezlendi. Bu süreç içerisinde poliamid örneklerinin katılma zamanları belirlendi. Döküm poliamid örneklerinin sentezlenmesi aşamasında reaksiyon ortamına etki eden çeşitli parametreler söz konusu idi. Bunlar sentezlenen örneklerin özelliklerine büyük ölçüde etki ederler. Bu parametreler monomer/katalizör/aktivatör'ün birbirlerine göre oranları ve sıcaklığı. Bu amaçla çalışmada monomer/katalizör/aktivatör oranları değiştirilerek üç seri çalışma yapıldı.

### *I. seri çalışmada;*

Monomer/katalizör/aktivatör oranları ;	$1/1 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-3}$
	$1/1 \times 10^{-2} / 1 \times 10^{-2}$
	$1/5 \times 10^{-2} / 5 \times 10^{-2}$
	$1/1 \times 10^{-1} / 1 \times 10^{-1}$

### *II. seri çalışmada;*

Monomer/katalizör/aktivatör oranları ;	$1/2 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-3}$
	$1/2 \times 10^{-2} / 1 \times 10^{-2}$
	$1/1 \times 10^{-1} / 5 \times 10^{-2}$
	$1/2 \times 10^{-1} / 1 \times 10^{-1}$

### *III. seri çalışmada ise;*

Monomer/katalizör/aktivatör oranları ;	$1/3 \times 10^{-3} / 1 \times 10^{-3}$
	$1/3 \times 10^{-2} / 1 \times 10^{-2}$
	$1/1,5 \times 10^{-1} / 5 \times 10^{-2}$
	$1/3 \times 10^{-1} / 1 \times 10^{-1}$

kullanılarak poliamid örnekleri sentezlendi. Sentezlenen örneklerde yapılan ekstraksiyon çalışmalarının sonucunda reaksiyona girmeyen miktar dikkate alınarak optimum monomer/katalizör/aktivatör oranı  $1/1 \times 10^{-2} / 1 \times 10^{-2}$  (mol/mol/mol) olarak belirlendi. Aktivatörler değiştirilerek ve bu aktivatörlerin değişik ikili kombinasyonları yapılarak farklı yapılarda ve farklı mekanik özelliklere sahip döküm poliamidler sentezlendi.



### 5.3.4 Pilot reaktörde döküm poliamid örneklerinin üretimi

Endüstrideki üretim koşullarına bağlı kalarak döküm poliamid örnekleri pilot reaktörde aynı şekilde üretildi. Pilot reaktörün üst kısmında reaktif maddelerin ilavesini sağlayan bir kapak, reaktör içinin sıcaklığını gösteren termometre, reaktiflerin homojen olarak karışmasını sağlayan bir karıştırıcı, azot gazı girişini ve çıkışını sağlayan vanalar, alt kısmında ise reaksiyon karışımının kalıba akıtılmasını sağlayan bir sonsuz vida bulunmaktadır. Reaktör, bağlantı elemanı ile fırın içerisinde bulunan paslanmaz çelikten yapılmış silindirik kalıba bağlanmış olup bir motor ile reaksiyon süresince döndürülmektedir. Poliamid üretimi için  $\epsilon$ -kaprolaktam monomeri ve sodyum laktamat katalizörü reaktörde ısıtılarak eritildi. Sıcaklık  $130^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutularak aktivatör ilave edildi. Bu süreç içerisinde reaksiyon karışımından azot geçirilerek sürekli karıştırıldı. Daha sonra bu karışım sonsuz vida ile fırın içerisinde bulunan ve  $160^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmış kalıba aktarıldı. Kalıp fırın içerisinde  $160^{\circ}\text{C}$  sabit sıcaklıkta motor ile döndürülerek bir saat bekletildi. Fırından çıkarılan kalıp soğutuldu ve üretilen poliamid kalıptan çıkarıldı.

#### 5.3.4.1 İzofuran diizosiyanat aktivatörü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPIPDI)

Döküm poliamid örneğinin üretiminde  $\epsilon$ -CLM/NaL/IPDI,  $1/9,5 \times 10^{-3}/1 \times 10^{-2}$  (mol/mol/mol) oranlarında alındı.  $\epsilon$ -CLM ve NaL karışımı reaktörde azot atmosferinde eritildi.  $130^{\circ}\text{C}$ 'de IPDI eklendi ve homojen bir şekilde karıştırıldı. Daha sonra sonsuz vida ile fırında yer alan  $160^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmış kalıba aktarıldı.  $160^{\circ}\text{C}$ 'deki kalıpta bir saat bekletildi. Bu süre sonunda kalıp fırından alındı ve soğumaya bırakıldı. Kalıp soğuduktan sonra numune kalıptan çıkarıldı.

#### 5.3.4.2 Toluen-2,4-diizosiyanat ve izofuran diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPTDI-IPDI)

Döküm poliamid örneğinin üretiminde  $\epsilon$ -CLM/NaL/TDI-IPDI,  $1/1,7 \times 10^{-2}/1,7 \times 10^{-2}$  (mol/mol/mol) oranlarında alındı. Yukarıda açıklandığı gibi üretildi.

#### 5.3.4.3 Toluen-2,4-diizosiyanat ve difenilmetan diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPTDI-DFMD)

Döküm poliamid örneğinin üretiminde  $\epsilon$ -CLM/NaL/TDI-DFMD,  $1/2 \times 10^{-2}/2 \times 10^{-2}$  (mol/mol/mol) oranlarında alındı. Yukarıda açıklandığı gibi üretildi.

#### 5.3.4.4 Hekzametilen diizosiyanat aktivatörü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPHMDI)

Döküm poliamid örneğinin üretiminde  $\epsilon$ -CLM/NaL/HMDI,  $1/1,2 \times 10^{-2}/1,2 \times 10^{-2}$  (mol/mol/mol) oranlarında alındı. Yukarıda açıklandığı gibi üretildi.

#### 5.3.4.5 Difenilmetan diizosiyanat ve hekzametilen diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPDFMD-HMDI)

Döküm poliamid örneğinin üretiminde  $\epsilon$ -CLM/NaL/DFMD-HMDI,  $1/2 \times 10^{-2}/2 \times 10^{-2}$  (mol/mol/mol) oranlarında alındı. Yukarıda açıklandığı gibi üretildi.

#### 5.3.4.6 Toluen-2,4-diizosiyanat ve hekzametilen diizosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPTDI-HMDI)

Döküm poliamid örneğinin üretiminde  $\epsilon$ -CLM/NaL/TDI-HMDI,  $1/1,6 \times 10^{-2}/1,6 \times 10^{-2}$  (mol/mol/mol) oranlarında alındı. Yukarıda açıklandığı gibi üretildi.

#### 5.3.4.7 Difenilmetan diizosiyanat aktivatörü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örnekleri (CPDFMD)

Döküm poliamid örneğinin üretiminde  $\epsilon$ -CLM/NaL/DFMD,  $1/1,7 \times 10^{-2}/1,7 \times 10^{-2}$  (mol/mol/mol) oranlarında alındı. Yukarıda açıklandığı gibi üretildi.

### 5.4 Fiziksel ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Tayini

#### 5.4.1 İzosiyanat analizi

Aktivatör olarak kullanılan izosiyanatların (TDI, IPDI, HMDI ve DFMD) saflıklarının tayini için izosiyanat analizleri yapıldı. Bunun için belirli miktarlarda izosiyanat örnekleri tartıldı. Örneklere dibütilaminin toluende hazırlanmış ayarlı çözeltisinin fazlası katıldı. Ayarlı 0.1 N hidroklorik asit çözeltisi ile geri titre edilerek izosiyanat yüzdesi aşağıdaki formüle göre hesaplandı (David, 1969).

$$\% \text{ İzosiyanat} = \frac{0,042 \cdot N \cdot (B - S)}{W} \times 100 \quad (5.6)$$

Burada,

S : Sarf edilen hidroklorik asitin miktarını (ml)

B : D.B.A. (dibütilamin) için sarfedilen HCl miktarını (ml)

N : Hidroklorik asitin normalitesini

W : İzosiyanatın ağırlığını (g), gösterir.

#### 5.4.2 Jelleşme zamanının tayini

Döküm poliamidlerinin sentezi sırasında monomer, aktivatör ve katalizörün karıştırılmasından sonraki kısa periyottan, reaksiyon karışımının viskozitesi 100.000 cP ulaşıncaya kadar jelleşme reaksiyonu devam eder. Bu süre jel zamanı olarak tanımlanır (Chang vd., 1989a; 1989b). Bu çalışmada monomer, katalizör karışımına aktivatörün ilavesinden kısa bir süre sonra reaksiyon karışımının viskozitesinin 100.000 cP in üzerinde olduğu gözlemlendi. Bu nedenle jelleşme noktası ve jel zamanı belirlenemedi. Ancak reaksiyon karışımının katılaştığı nokta ve o ana kadar geçen süre tayin edildi.

#### 5.4.3 Katılma zamanının tayini

Döküm poliamidlerinin sentezinde polimerizasyon sırasında reaksiyon karışımı katılacaktır. Reaksiyon karışımının tamamının katılıp katılmadığı test edilir. Bunun için reaksiyon sonucu oluşan kütlenin yüzeyine çelik spatula ile tekrar tekrar dokunularak sertlik direnci test edilir. Başlangıçtan itibaren reaksiyon karışımının tamamının katıldığı ana kadar geçen süre, katılma zamanı olarak tanımlanır (Chang vd, 1989a, 1989b). Bu çalışmada katılma zamanları belirlendi.

#### 5.4.4 Molekül ağırlığı tayini

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin molekül ağırlıkları viskozimetrik yöntem ile tayin edilmeye çalışıldı. Bu amaçla örnekler  $2 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3}$  konsantrasyonlarında m-krezol çözücüsünde çözündürülmeye çalışıldı. Ancak, bütün örneklerin çözünmesinden ziyade, çözücü ortamı içerisinde jelleştiği görüldü. Literatürde verilen değerlerden daha seyreltik konsantrasyonlarda çözündürme işlemi yapılmasına rağmen (Chen ve Chen, 1993) yine de jelleşmenin devam ettiği gözlemlendi. Bu nedenle örneklerin molekül ağırlığı belirlenemedi.

#### 5.4.5 Çözünürlük tayini

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin ve piyasadan alınan ticari döküm poliamid örneğinin bazik çözeltide (su + metanol + trikloroetilen) (Sweeny ve Zimmerman, 1969), 5 N

hidroklorik asit çözeltisinde ve m-krezolde ekstraksiyon çalışmaları yapılarak çözünürlükleri incelendi. Sonuçlar % ağırlık kaybı olarak verildi.

#### 5.4.6 Yoğunluk tayini

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin yoğunlukları TS-1818 e göre daldırma metodu uygulanarak bulundu (TS-1818).

#### 5.4.7 Su absorpsiyonu tayini

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin su absorpsiyonu tayini denemeleri TS 702'ye göre yapıldı. Bunun için örnekler önce  $50\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de tutulan etüvde 24 saat bekletilerek kurutuldu. Desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı ( $W_1$ ). Tartım işleminden sonra  $23\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ 'de tutulan ve içerisinde damıtık su bulunan banyoya daldırıldı ve 24 saat bekletildi. Banyodan çıkarılan örnekler kurutuldu ve 1 dakika içerisinde tartıldı ( $W_2$ ). % su absorpsiyonu bulundu (TS-702).

$$\% \text{ Su Absorpsiyonu} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (5.7)$$

#### 5.4.8 Nem tayini

Sentezlenen döküm poliamid örneklerindeki nem miktarı tayini için örnekler önce tartıldı ( $m_1$ ). Daha sonra  $110^{\circ}\text{C}$ 'de 120 dakika bekletildi, desikatörde soğutuldu ve tekrar tartıldı ( $m_2$ ). Ağırlıktaki azalma miktarı hesaplanarak nem miktarı tayin edildi.

$$\% \text{ Nem Miktarı} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (5.8)$$

#### 5.4.9 Kristal yüzdesinin tayini ( $X_c$ )

Sentezlenen döküm poliamid örneklerindeki kristal miktarı DSC incelemesi sonucunda elde edilen erime entalpileri kullanılarak aşağıdaki bağıntılar yardımıyla hesaplandı (Mateva vd.,1996; Khanna ve Kuhn, 1997; Mateva vd.,1997).

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c^0} \times 100 \quad (5.9)$$

Burada;

$\Delta H_e =$  Deneysel olarak belirlenen erime entalpisi (  $J.g^{-1}$  )

$\Delta H_e^0 =$  % 100 kristalin Nylon-6'nın erime entalpisi (  $230 J.g^{-1}$  )

## 5.5 Mekanik Özelliklerinin Tayini

Mekanik özelliklerin tayininde kullanılan örnekler, pilot reaktörde üretilen ürünlerin ekstrüzyon boyu doğrultusundan alınarak hazırlandı. Döküm poliamid örneklerinin tüm mekanik özelliklerinin tayini  $20\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve % 65 bağıl nem ortamında gerçekleştirildi.

### 5.5.1 Sertlik tayini

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinden  $\approx 7.50\text{ cm} \times 2.48\text{ cm} \times 0.82\text{ cm}$  boyutlarında örnekler hazırlandı. Bu örneklerin üzerine 0.5 cm aralıklarla çeşitli noktalara sertlik ölçme aletinin batıcı ucu ile baskı uygulandı ve göstergeden sertlik Shore D olarak okundu.

### 5.5.2 İzod darbe mukavemetinin tayini

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin darbe mukavemet değerlerinin belirlenmesinde kullanılan bu yöntemde, dik olarak sıkıştırılmış çubuk şeklindeki deney parçası, darbe hattı darbe yönündeki mengene çizgisinden (veya çentikli deney parçalarında çentiğin merkez çizgisinden) sabit bir uzaklıkta olmak kaydıyla sarkacın tek bir salınımıyla kırılır ve çubuğun absorbe ettiği enerji ölçülür.

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin izod darbe mukavemetlerinin belirlenmesi için TS 1005'e göre deney örnekleri hazırlandı ve aynı standartta bahsedilen A tipi çentik açıldı. Darbe cihazına yerleştirilen örnekler çentiğin bulunduğu yüzeye yapılan darbe sonucunda kırıldı. Kırılan deney parçasında çentikteki orijinal kesit alanı başına absorbe edilen enerjiyi gösteren izod darbe mukavemeti ( $a_{IN}$ )  $\text{kJ.m}^{-2}$  cinsinden aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplandı (TS-1005).

$$a_{IN} = \frac{W}{h \times b_N} \times 10^3 \quad (5.10)$$

Burada;

$W =$  Deney parçası tarafından absorbe edilen enerjinin düzeltilmiş değeri (J),

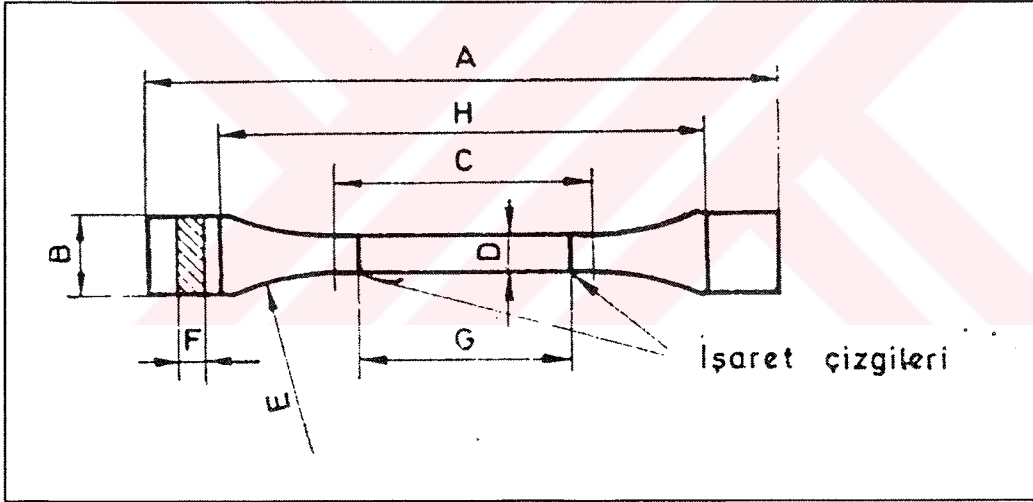
$h =$  Deney parçasının kalınlığı (mm)

$b_N$  = Çentik tabanından itibaren deney parçasının genişliği (mm) dir.

### 5.5.3 Çekme özelliklerinin tayini

Çekme deneyleri malzemenin gücünü, yapı sıklığını gösteren en önemli deneylerdendir. Bu yöntem ile malzemenin esnek veya kırılmalı hakkında bilgi edinilir. Ayrıca uzama miktarı darbe dayanımının bir göstergesi olduğundan uzama eğrisinin altında kalan alanın büyüklüğü malzemenin mekanik açıdan o kadar darbe dayanımlı ve güçlü olduğunu gösterir (Yaşar, 1992; Savaşçı vd., 1998 ).

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin çekme özelliklerinin belirlenmesi için deneyler TS 1398'e uygun olarak, çekme cihazında yapıldı. 500 kg yük kapasitesinde ve tam otomatik olarak çalışan cihazda malzemenin bir ucu sabit kalırken, diğer ucu  $6 \text{ mm.dak}^{-1}$  çekme hızı ile çekildi. Çekme sırasındaki veriler grafiksel ve sayısal olarak belirlendi. Deney örnekleri için Şekil 5.4'te gösterilen birinci tip deney parçası ölçüleri alındı (TS-1398).



A : Toplam uzunluk minumum	150	mm
B : Uçlarda genişlik	$20 \pm 0.5$	mm
C : Dar paralel kısmın uzunluğu	$60 \pm 0.5$	mm
D : Dar paralel kısmın genişliği	$10 \pm 0.5$	mm
E : Yarıçap, minumum	60	mm
F : Kalınlık	5	mm
G : İşaret çizgileri arasındaki uzaklık	$50 \pm 0.5$	mm
H : Çeneler arasındaki ilk uzaklık	$115 \pm 5$	mm

Şekil 5.4 Birinci tip deney parçası ve işaret çizgileri (TS 1398)

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 6.1 Sonuçlar

#### 6.1.1 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri

Değişik aktivatörler ve bu aktivatörlerin farklı ikili karışımları kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri Çizelge 6.1’de gösterildi.

Çizelge 6.1 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri

Döküm Poliamidler	Katlaşma zamanı (dakika)	% Ağırlık kaybı		Yoğunluk (g.cm <sup>-3</sup> )	Su Absorpsiyonu (%)	Nem Miktarı (%)
		1*	2*			
CPIPDI	65	9.770	100	1.162	0.489	0.641
CPTDI-IPDI	65	1.012↑	100	1.165	0.413	0.378
CPTDI-DFMD	35	1.542↑	100	1.165	0.417	0.461
CPHMDI	35	10.232↑	100	1.163	0.445	0.479
CPDFMD-HMDI	65	1.558↑	100	1.163	0.460	0.396
CPTDI-HMDI	25	1.590↑	100	1.161	0.494	0.381
CPDFMD	25	1.340↑	100	1.164	0.528	0.371
CPTDI		1.354↑	100	1.158	1.068	0.611

1\* Bazik çözeltide

2\* 5 N HCl çözeltisinde yapılan ekstraksiyon çalışmaları sonucunda elde edilen % Ağırlık kayıpları

#### 6.1.1.1 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin kristalizasyon ve erime davranışları

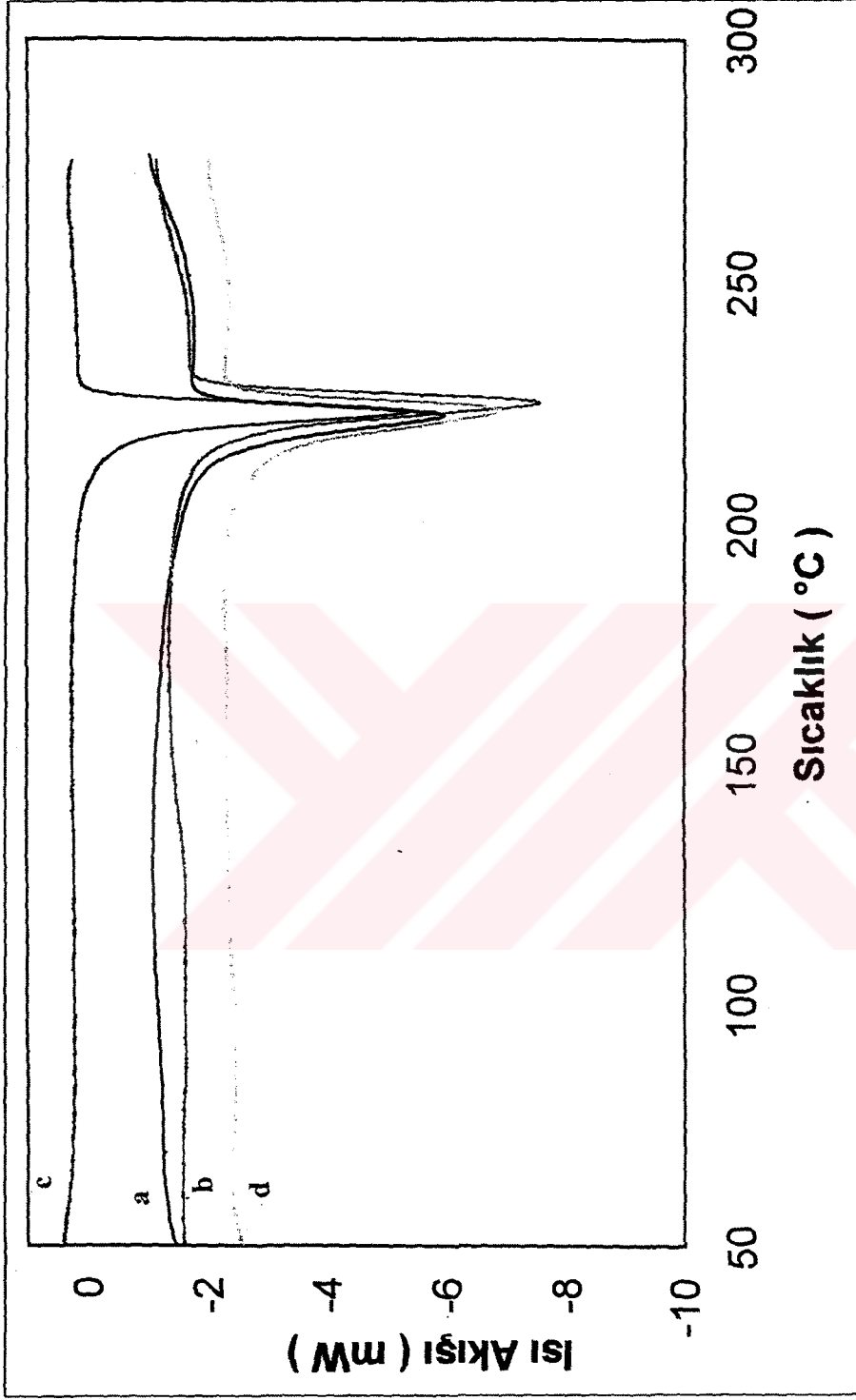
Değişik aktivatörler ve bu aktivatörlerin farklı ikili karışımları kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin DSC ile yapılan incelenmeleri sonucunda elde edilen erime ve kristalizasyon sıcaklıkları, erime ve kristalizasyon entalpileri ve kristal yüzdeleri çizelge 6.2’de gösterildi.

Çizelge 6.2 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin erime ve kristalizasyon özellikleri

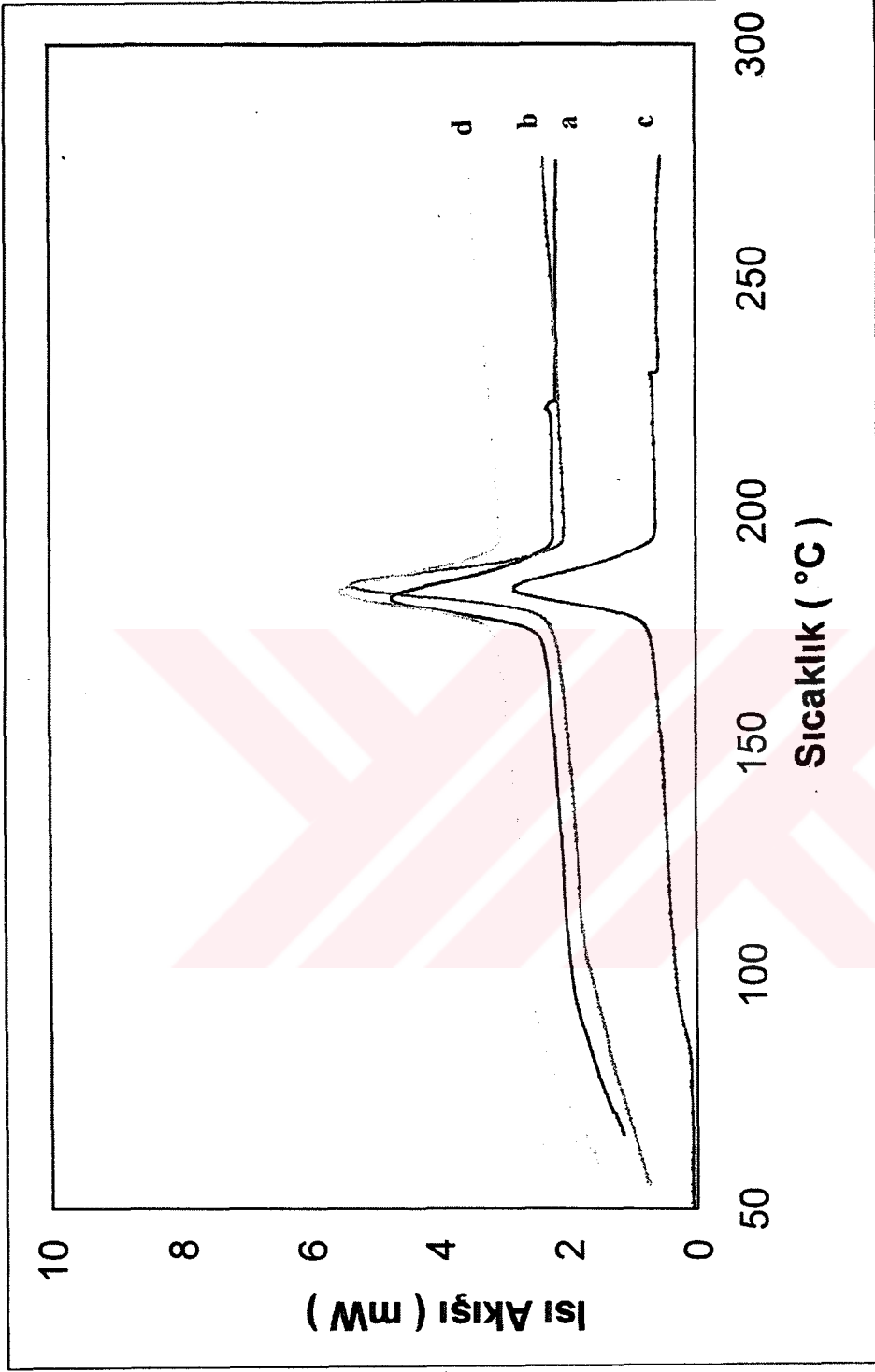
Döküm Poliamidler	$t_{erime}$ (°C)	$\Delta H_{erime}$ (J.g <sup>-1</sup> )	$t_{kristal}$ (°C)	$\Delta H_{kristal}$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
CPIPDI	224.8	65.73	183.9	38.44	28.6
CPTDI-IPDI	222.7	69.14	184.2	29.24	30.0
CPTDI-DFMD	221.9	66.17	182.5	30.73	28.8
CPHMDI	223.0	69.16	183.1	35.65	30.1
CPDFMD-HMDI	219.9	58.45	182.3	29.55	25.4
CPTDI-HMDI	222.6	64.03	182.1	30.52	27.8
CPDFMD	223.2	70.57	182.6	35.63	30.7
CPTDI	222.1	53.69	181.1	35.83	23.3

Örneklerin DSC ile yapılan incelemeleri sonucunda ısıtma ve soğutma karşısında gösterdiği davranışların grafikleri Şekil 6.1-6.4'de gösterildi.

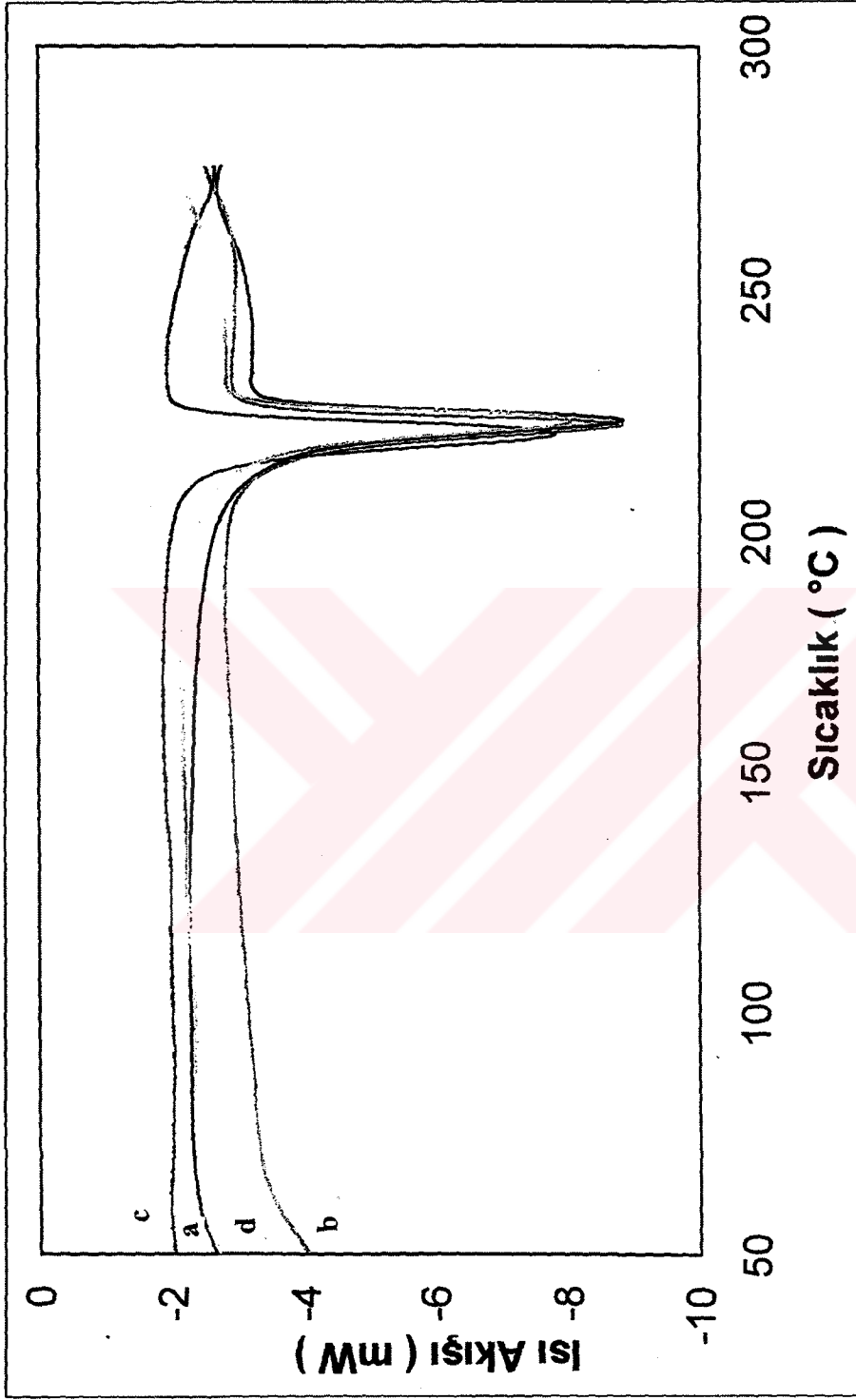




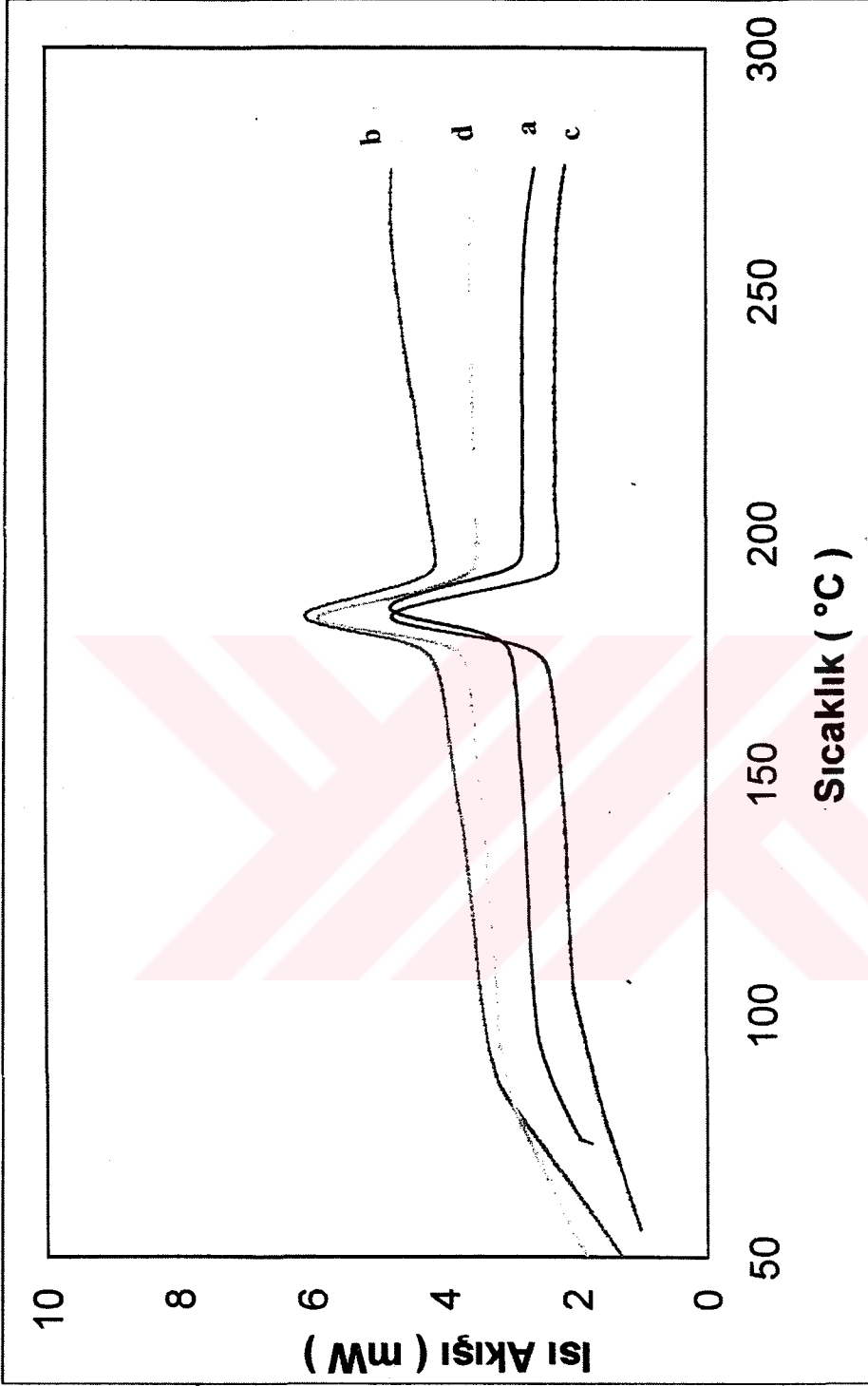
Şekil 6.1 Değişik aktivatörler kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin DSC' de yapılan incelemesinde ısıtma, ısı ile sıcaklık arasındaki değişim grafikleri  
a) CPTDI b) CIPDI c) CPHMDI d) CPDFMD



Şekil 6.2 Değişik aktivatörler kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin DSC' de yapılan incelemesinde soğutmada, ısı ile sıcaklık arasındaki değişim grafikleri  
a) CPTDI b) CPIPDI c) CPHMDI d) CPDFMD



Şekil 6.3 Değişik aktivator karışımları kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin DSC'de yapılan incelemesinde ısıtma, ısı ile sıcaklık arasındaki değişim grafikleri  
 a) CPTDI-IPDI b) CPTDI-DFMD c) CPDFMD-HMDI d) CPTDI-HMDI



Şekil 6.4 Değişik aktivatör karışımları kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin DSC’de yapılan incelemesinde soğutmada, ısı ile sıcaklık arasındaki değişim grafikleri

a) CPTDI-IPDI b) CPTDI-DFMD c) CPDFMD-HMDI d) CPTDI-HMDI

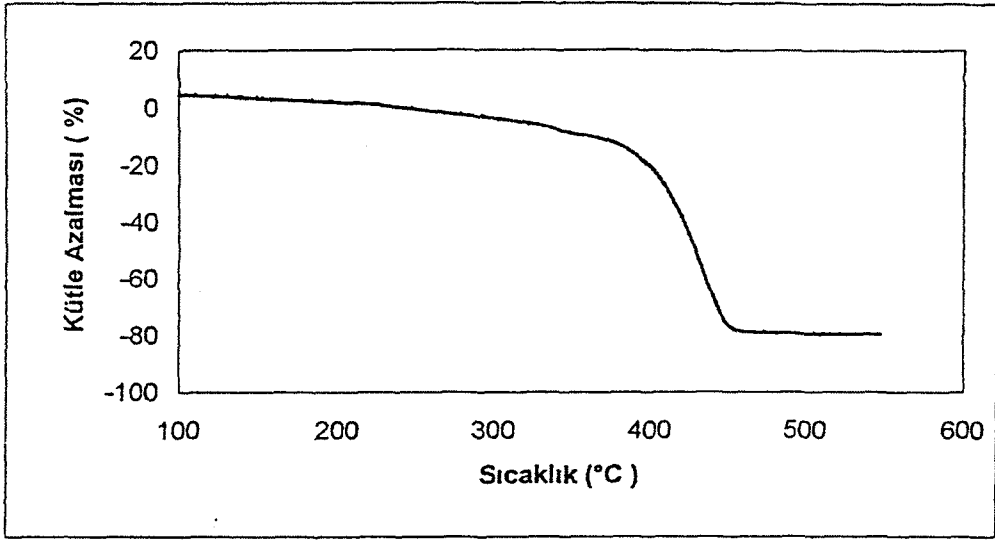
### 6.1.1.2 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin ısıl davranışları

Değişik aktivatörler ve bu aktivatörlerin farklı ikili karışımları kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin TG-DTA ile yapılan incelemeleri sonucunda elde edilen kütle azalması değerleri Çizelge 6.3 de gösterildi. Aktivatör karışımları kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin sıcaklık etkisi ile kütle azalması iki aşamada gerçekleşti. Bu nedenle bu örnekler için toplam kütle azalması terimi kullanıldı.

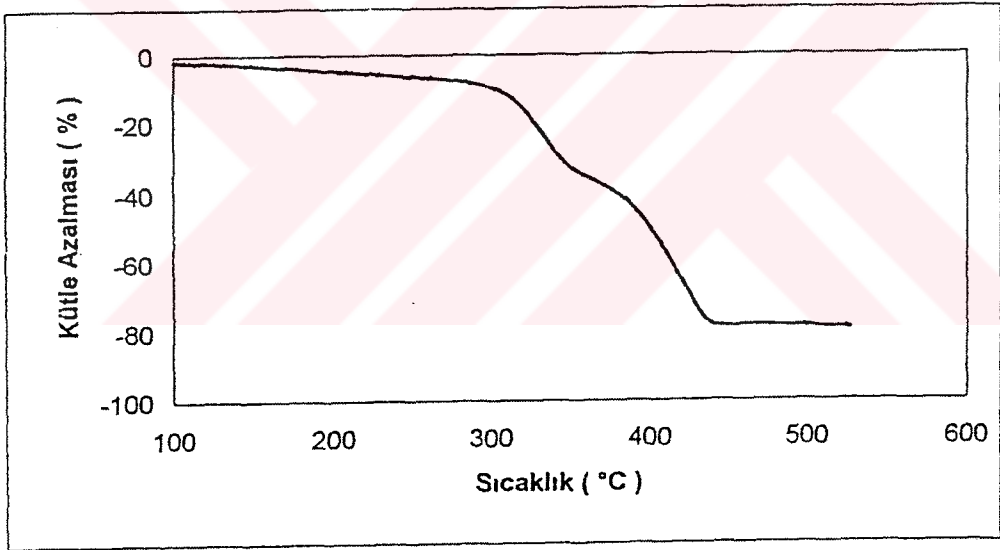
Çizelge 6.3 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin ısıl davranışları

Döküm Poliamidler	Kütle azalmasının olduğu sıcaklık aralığı (°C)	Kütle azalması (%)	Toplam kütle azalması (%)
CPIPDI	286.83-484.33	82.10	82.10
CPTDI-IPDI	249.22-365.83	28.97	79.64
	365.83-458.93	50.68	
CPTDI-DFMD	225.71-360.19	25.40	42.15
	360.19-442.95	16.75	
CPHMDI	285.89-469.28	93.83	93.83
CPDFMD-HMDI	281.19-369.59	31.67	97.06
	369.59-462.70	65.39	
CPTDI-HMDI	261.44-363.01	26.80	89.08
	363.01-461.76	62.28	
CPDFMD	285.89-362.07	23.53	83.25
	362.07-472.10	59.72	
CPTDI	281.19-478.68	38.09	38.09

Örneklerin kütle azalması-sıcaklık grafikleri Şekil 6.5-6.8 de gösterildi.



(a)

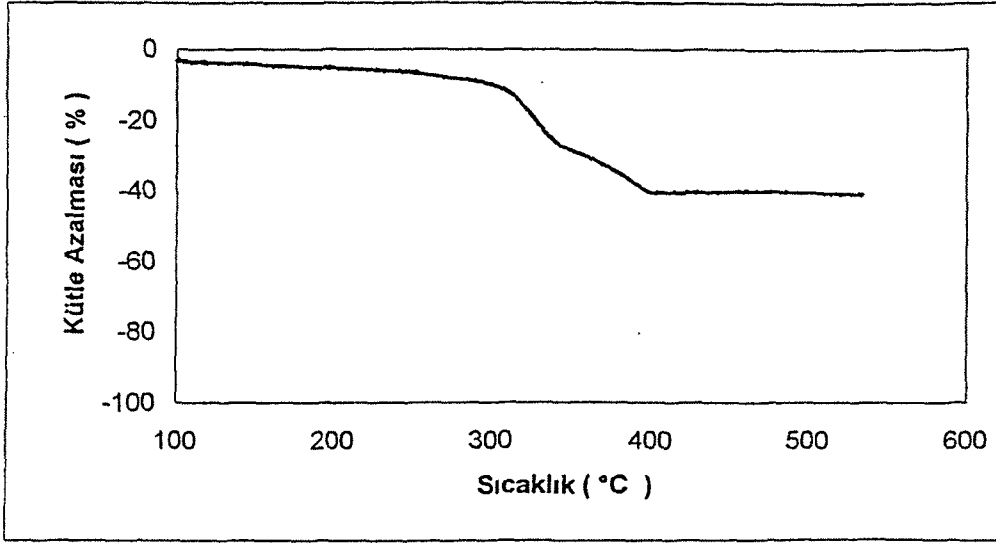


(b)

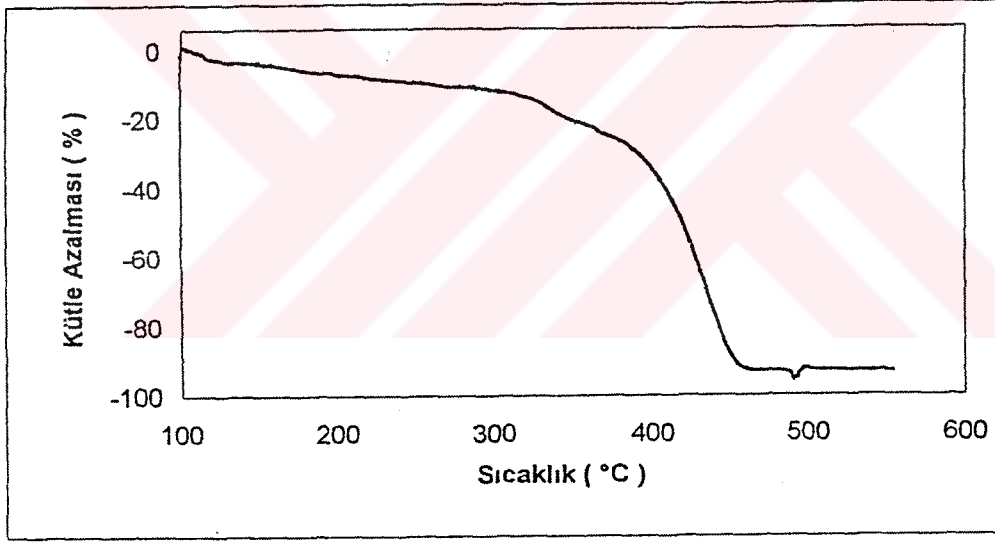
Şekil 6.5 Değişik aktivatörler kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin kütle azalması-sıcaklık grafikleri

a) CPIPDI

b) CPTDI-IPDI



(a)

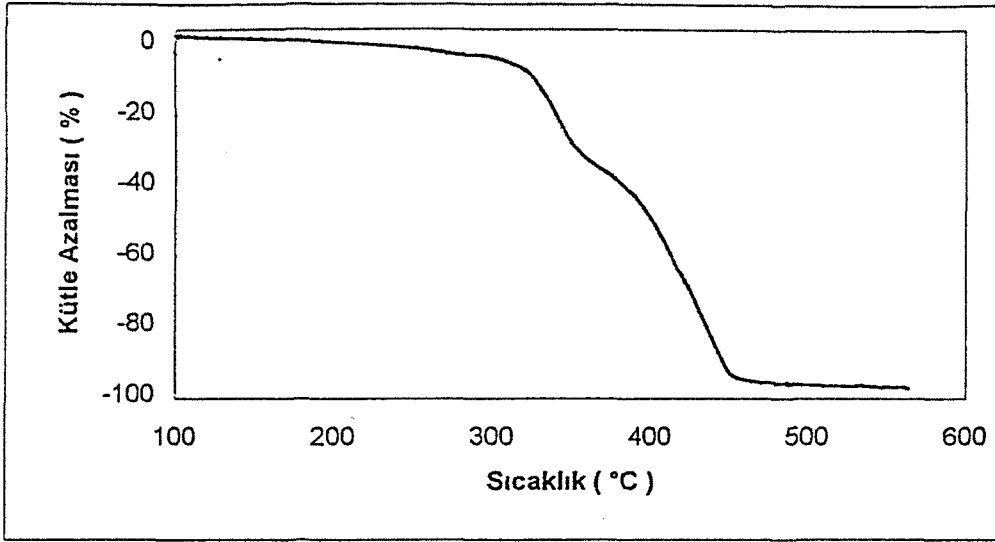


(b)

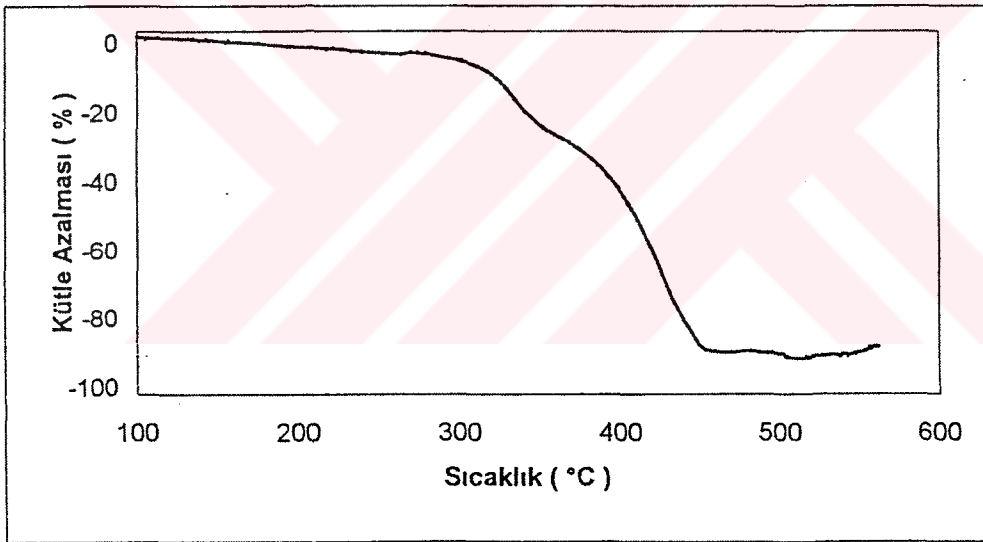
Şekil 6.6 Değişik aktivatörler kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin kütle azalması-sıcaklık grafikleri

a) CPTDI-DFMD

b) CPHMDI



(a)



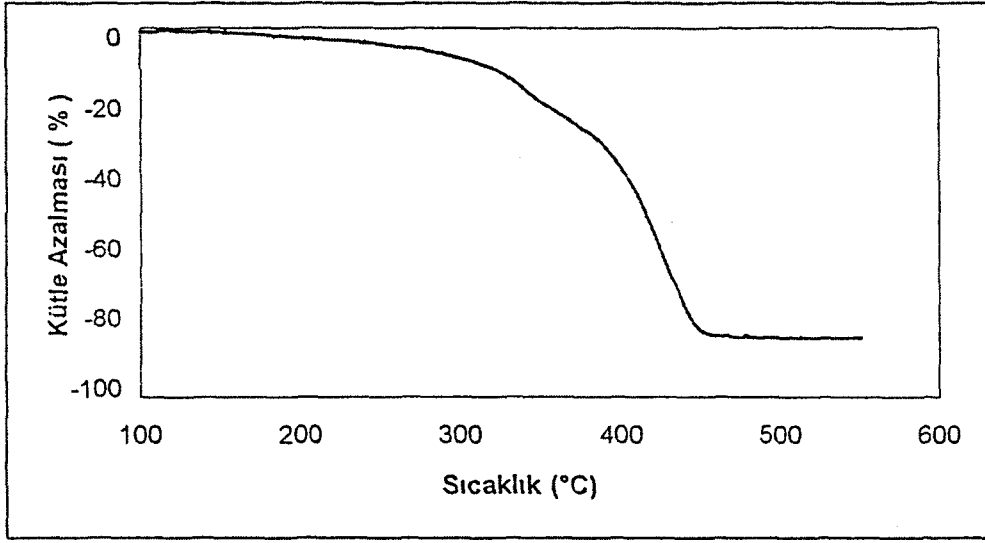
(b)

Şekil 6.7 Değişik aktivatörler kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin kütle azalması-sıcaklık grafikleri

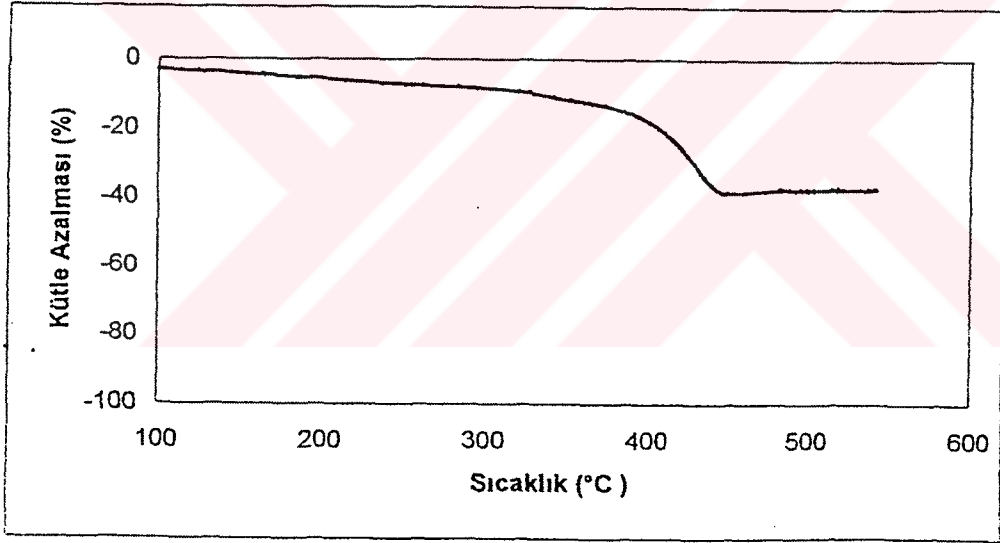
a) CPDFMD-HMDI

b) CPTDI-HMDI





(a)



(b)

Şekil 6.8 Değişik aktivatörler kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin kütle azalması-sıcaklık grafikleri

a) CPDFMD

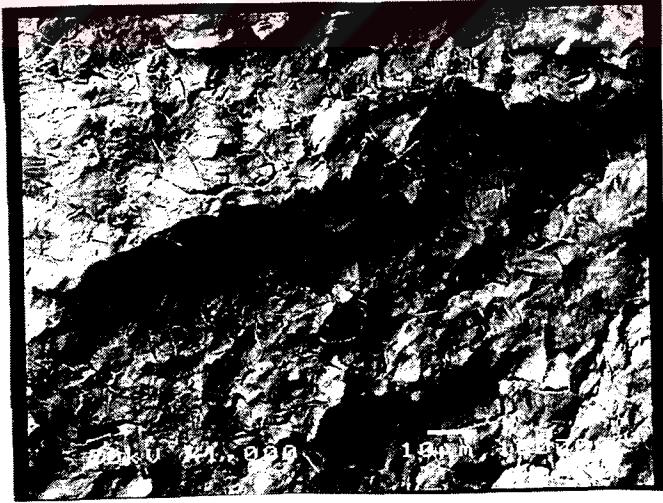
b) CPTDI

### 6.1.1.3 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmesi

Değişik aktivatörler ve bu aktivatörlerin farklı ikili karışımları kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin izod darbe mukavemeti deneyi sonucunda elde edilen kırılma yüzeylerinden çekilen SEM fotoğrafları Şekil 6.9-6.11 de gösterildi.



(a)

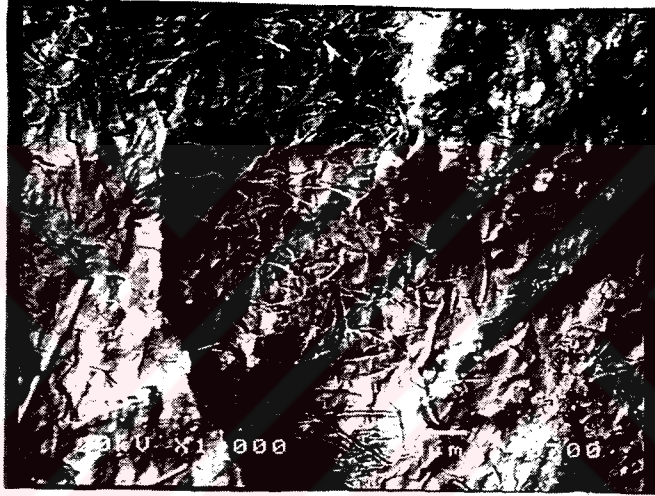


(b)

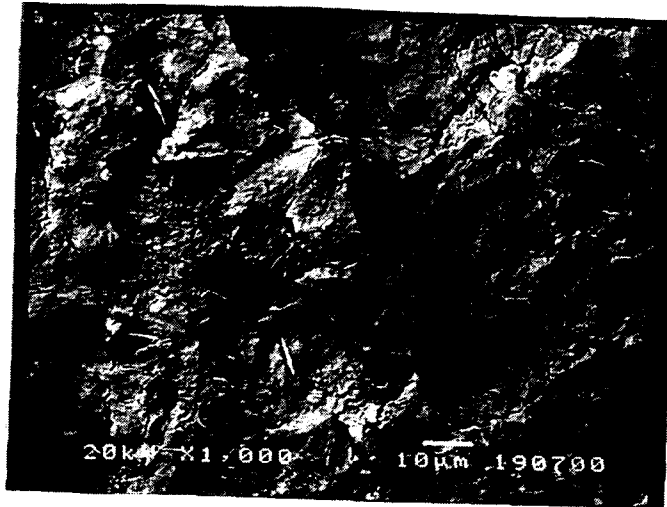
Şekil 6.9 Değişik aktivatörler kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin SEM fotoğrafları a) CPIPDI b) CPTDI-IPDI



(a)

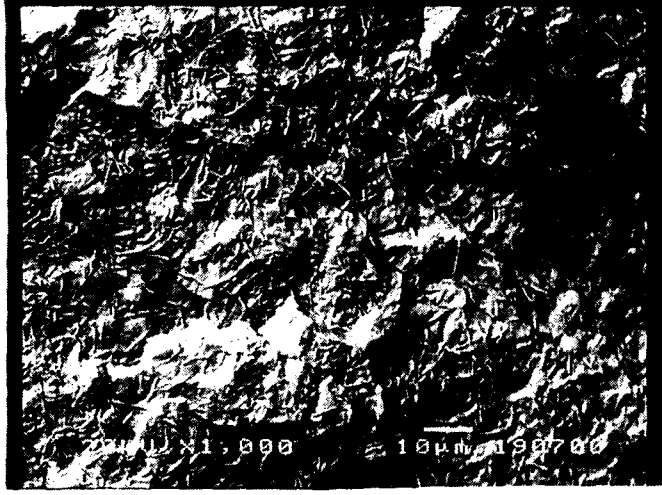


(b)

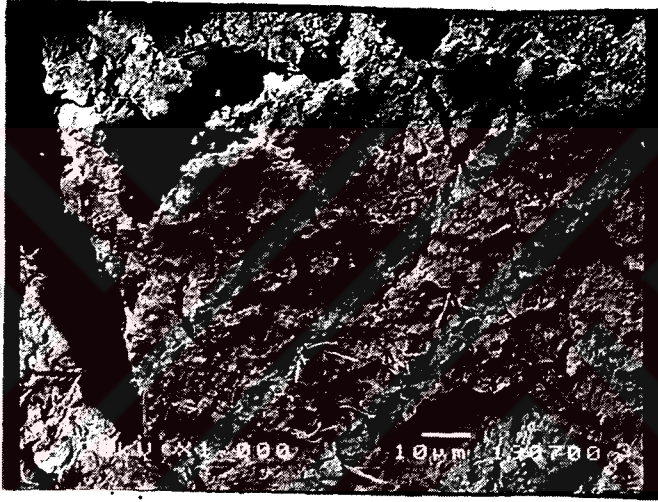


(c)

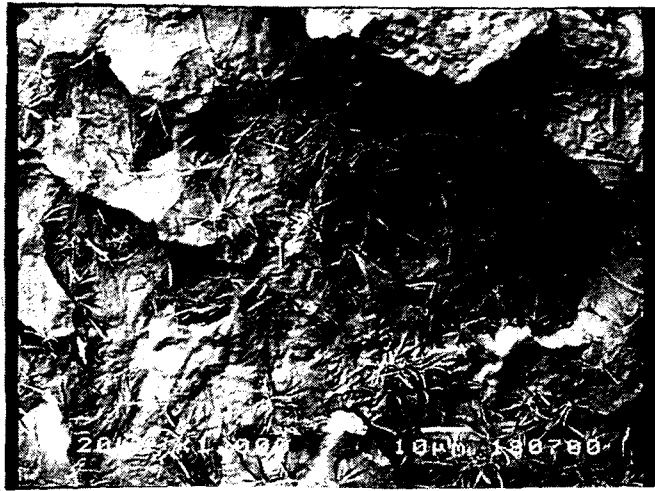
Şekil 6.10 Değişik aktivatörler kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin SEM fotoğrafları a) CPTDI-DFMD b) CPHMDI c) CPDFMD-HMDI



(a)



(b)

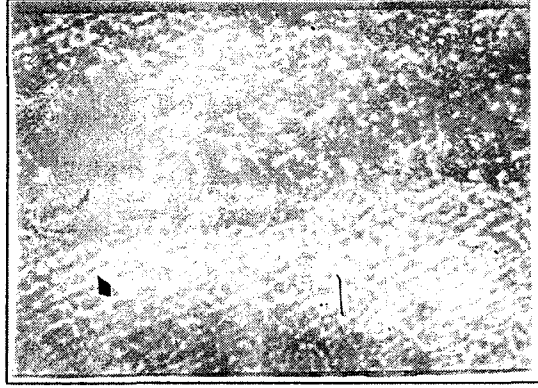


(c)

Şekil 6.11 Değişik aktivatörler kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin SEM fotoğrafları a) CPTDI-HMDI b) CPDFMD c) CPTDI

#### 6.1.1.4 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin ışık mikroskobu ile incelenmesi

Hekzametilen diizosiyanat aktivatörü kullanılarak sentezlenen döküm poliamid (CPHMDI) örneğinin kristal yapısının belirlenmesi için, yüzeyinde yapılan ön işlemlerden sonra ışık mikroskobundan alınan yüzey fotoğrafı Şekil 6.12 de gösterildi.



Şekil 6.12 CPHMDI örneğinin ışık mikroskobundan elde edilen fotoğraf

#### 6.1.2 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin mekanik özellikleri

##### 6.1.2.1 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin sertlik ve izod darbe mukavemetleri

Değişik aktivatörler ve bu aktivatörlerin farklı ikili karışımları kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin sertlik ve izod darbe mukavemetleri Çizelge 6.4 de gösterildi.

Çizelge 6.4 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin sertlik ve izod darbe mukavemetleri

Döküm Poliamidler	Sertlik Shore D		İzod Darbe Mukavemeti (kJ.m <sup>-2</sup> )	
CPIPDI	80.00	(0.756) <sup>a</sup>	33.78	(3.220) <sup>b</sup>
CPTDI-IPDI	80.75	(0.463) <sup>a</sup>	18.97	(0.560) <sup>b</sup>
CPTDI-DFMD	80.50	(0.535) <sup>a</sup>	22.32	(0.075) <sup>b</sup>
CPHMDI	80.50	(0.535) <sup>a</sup>	39.12	(5.425) <sup>b</sup>
CPDFMD-HMDI	80.25	(0.463) <sup>a</sup>	31.06	(1.901) <sup>b</sup>
CPTDI-HMDI	80.25	(0.463) <sup>a</sup>	33.27	(1.116) <sup>b</sup>
CPDFMD	80.00	(0.000) <sup>a</sup>	32.54	(4.064) <sup>b</sup>
CPTDI	72.00	(0.535) <sup>a</sup>	kırılmadı	

(<sup>a</sup>) Sertlik Shore D değerleri için standart sapma değerleri

(<sup>b</sup>) İzod darbe mukavemeti değerleri için standart sapma değerleri

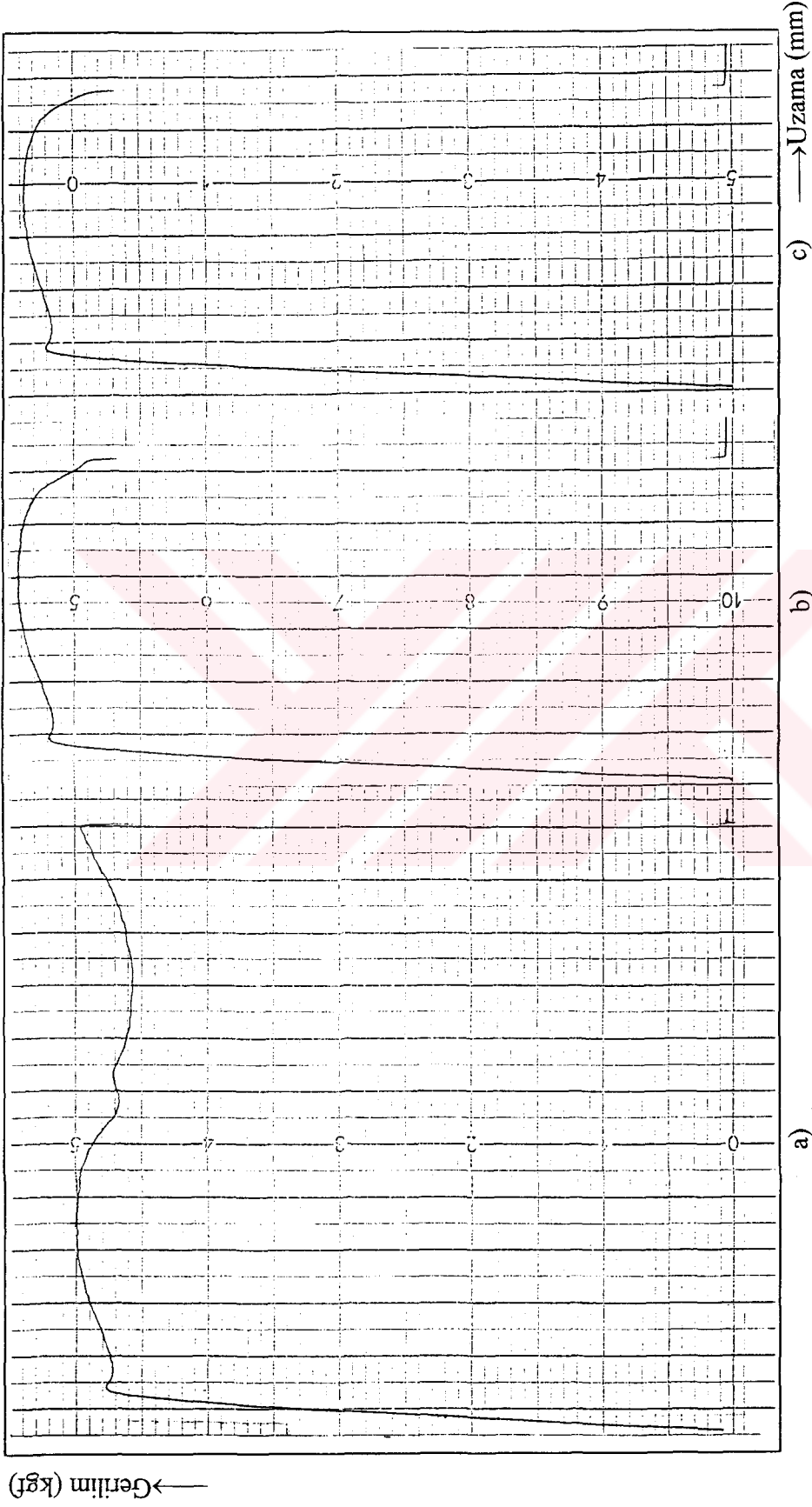
### 6.1.2.2 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin çekme özellikleri

Değişik aktivatörler ve bu aktivatörlerin farklı ikili karışımları kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin çekme özellikleri Çizelge 6.5 te gösterildi. Örneklerin gerilme-uzama grafikleri Şekil 6.13-6.16 da gösterildi.

Çizelge 6.5 Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin çekme özellikleri

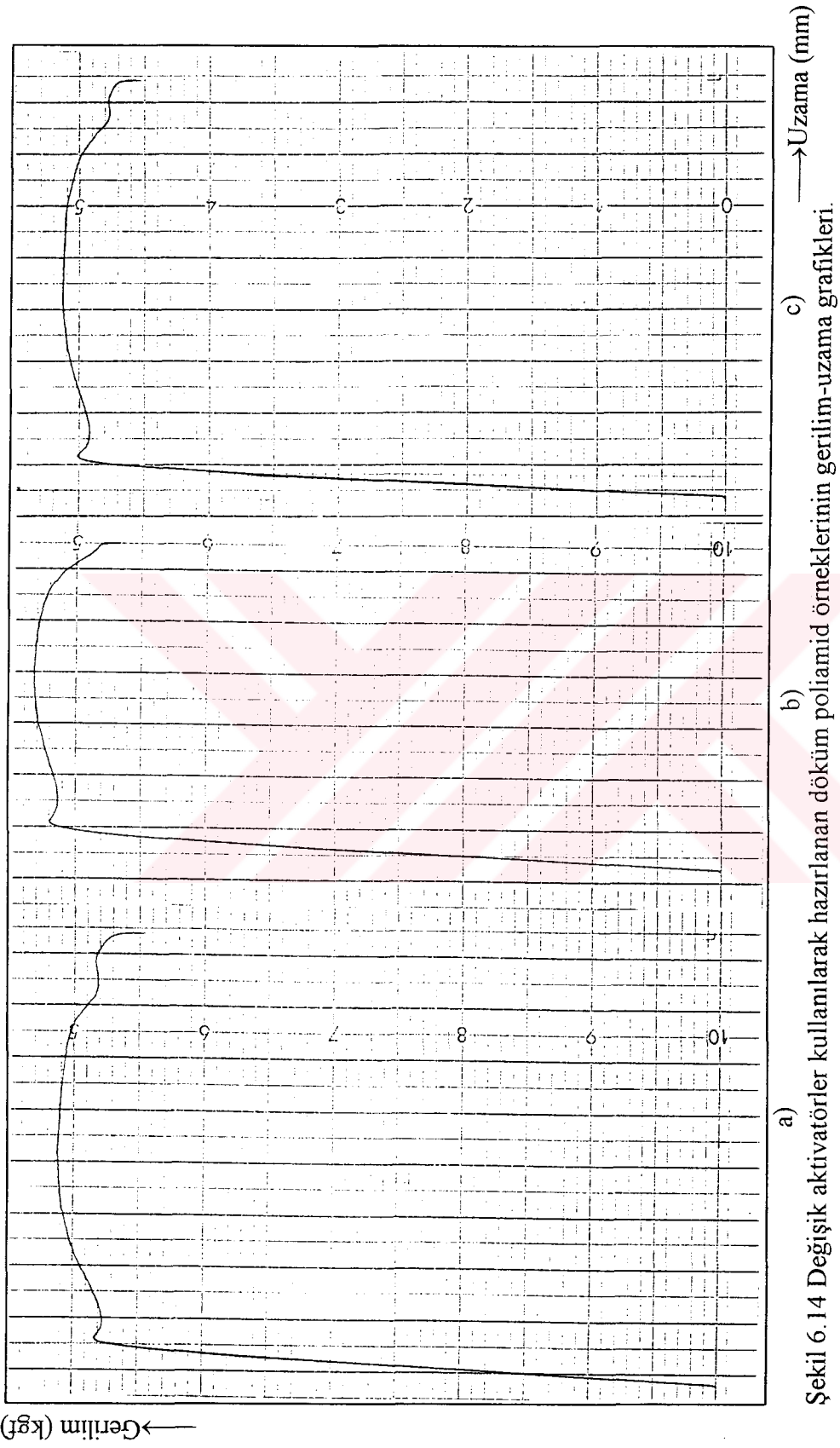
Döküm Poliamidler	Akma Mukavemeti (MPa)		Kopma Mukavemeti (Mpa)		Akma Noktasındaki % Uzama		Kopma Noktasındaki % Uzama		Elastiklik Modeli (MPa)	
CPIPDI	47.9	(0.85) <sup>a</sup>	43.6	(1.45) <sup>b</sup>	14.4	(4.8) <sup>c</sup>	138.0	(1.2) <sup>d</sup>	54.5	(5.45) <sup>e</sup>
CPTDI-IPDI	51.4	(0.40) <sup>a</sup>	46.5	(0.60) <sup>b</sup>	16.2	(6.6) <sup>c</sup>	81.0	(7.8) <sup>d</sup>	62.0	(15.60) <sup>e</sup>
CPTDI-DFMD	51.5	(0.30) <sup>a</sup>	46.0	(0.10) <sup>b</sup>	10.2	(0.6) <sup>c</sup>	72.9	(3.9) <sup>d</sup>	67.7	(5.85) <sup>e</sup>
CPHMDI	47.7	(0.16) <sup>a</sup>	44.7	(0.80) <sup>b</sup>	9.6	(0.0) <sup>c</sup>	107.4	(4.2) <sup>d</sup>	61.9	(4.10) <sup>e</sup>
CPDFMD-HMDI	50.6	(0.40) <sup>a</sup>	45.1	(0.80) <sup>b</sup>	10.8	(0.0) <sup>c</sup>	66.6	(9.0) <sup>d</sup>	65.1	(0.50) <sup>e</sup>
CPTDI-HMDI	51.1	(1.85) <sup>a</sup>	44.9	(0.60) <sup>b</sup>	10.2	(0.6) <sup>c</sup>	79.8	(17.4) <sup>d</sup>	75.9	(11.90) <sup>e</sup>
CPDFMD	49.6	(1.40) <sup>a</sup>	44.6	(1.10) <sup>b</sup>	10.8	(0.0) <sup>c</sup>	80.4	(1.2) <sup>d</sup>	58.8	(5.15) <sup>e</sup>
CPTDI	39.7	(3.30) <sup>a</sup>	39.8	(0.60) <sup>b</sup>	37.2	(3.6) <sup>c</sup>	297.9	(35.7) <sup>d</sup>	28.2	(1.00) <sup>e</sup>

( )<sup>a</sup>, ( )<sup>b</sup>, ( )<sup>c</sup>, ( )<sup>d</sup>, ( )<sup>e</sup> sırası ile akma mukavemeti, kopma mukavemeti, akma noktasındaki % uzama, kopma noktasındaki % uzama ve elastiklik modülü değerleri için standart sapma değerleri

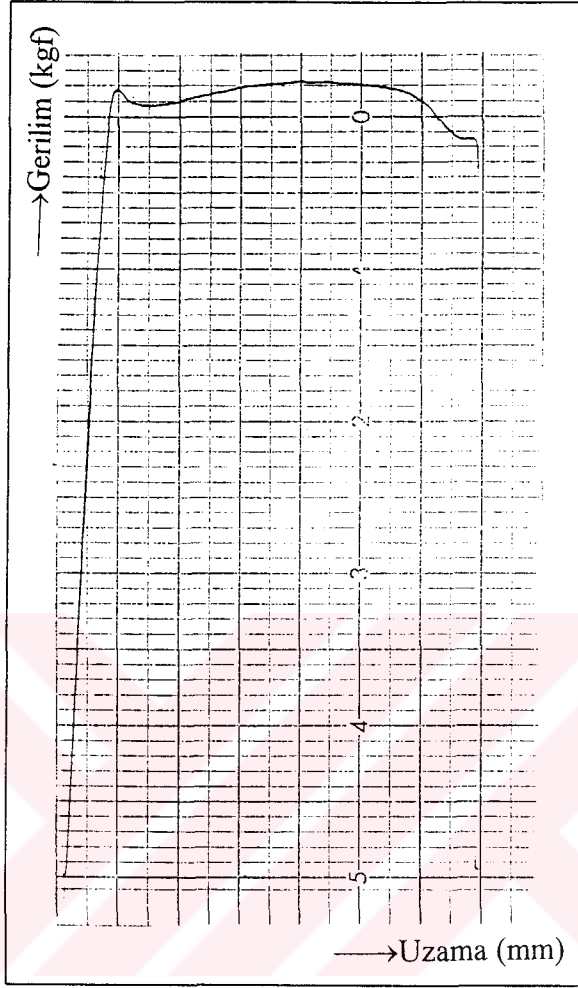


Şekil 6.13 Değişik aktivatörler kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinin gerilim-uzama grafikleri.

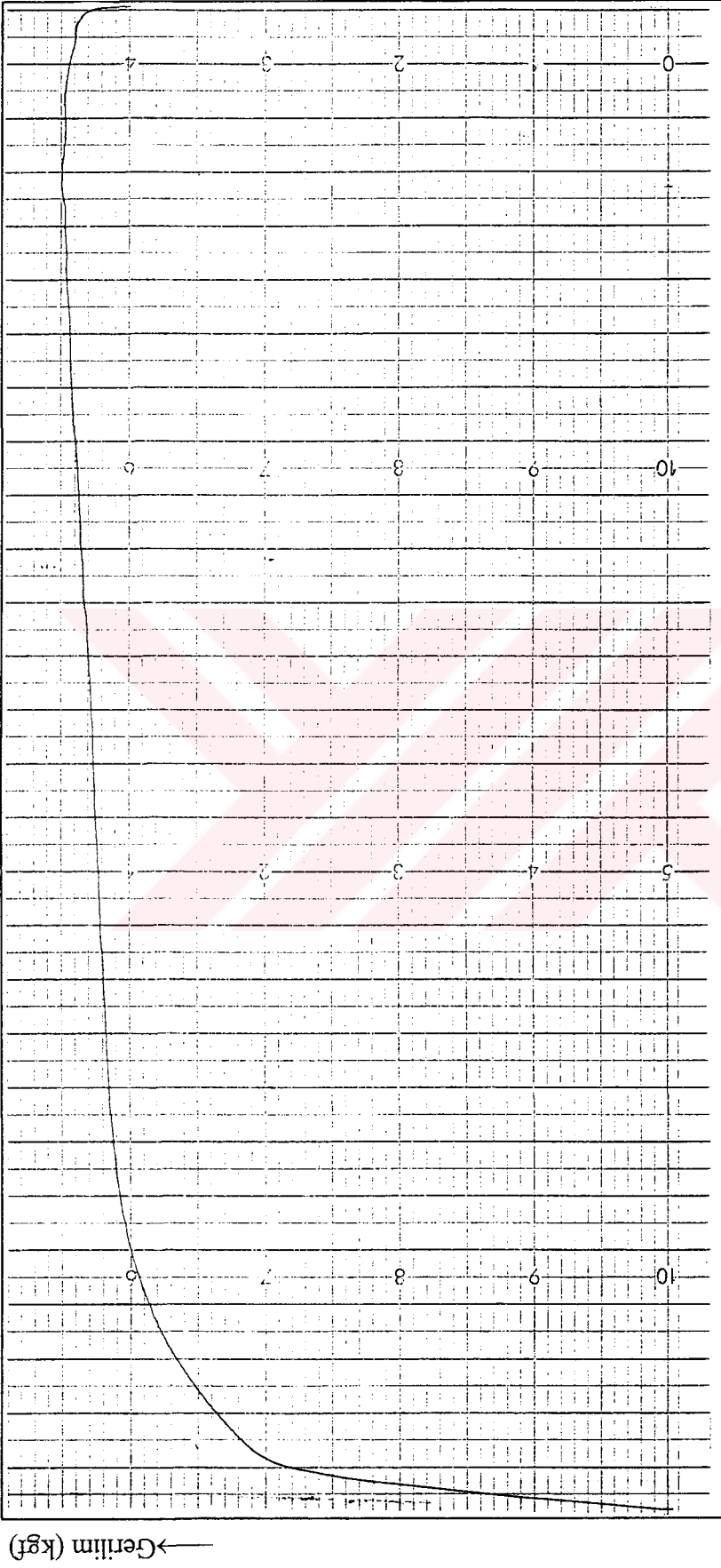
a) CPIPDI b) CPTDI-IPDI c) CPTDI-DFMD







Şekil 6.15 Difenilmetan diizosiyanat aktivatörü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneğinin gerilim-uzama grafiği



Şekil 6.16 Toluene-2,4-diizosiyanat aktivatorü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneğinin gerilim-uzama grafiği.

## 6.2 Tartışma

Bu çalışmada dört değişik aktivatör (TDI, IPDI, HMDI, DFMD) ve bu aktivatörlerin farklı ikili karışımları kullanılarak (TDI-IPDI, TDI-DFMD, DFMD-HMDI, TDI-HMDI) değişik fiziksel, fizikokimyasal ve mekanik özelliklere sahip döküm poliamid örnekleri sentezlendi.

Sentezlenen bu döküm poliamid örneklerinin bazik çözeltide yapılan ekstraksiyon çalışmalarında, IPDI aktivatörü kullanılarak hazırlanan döküm poliamid (CPIPDI) örneği dışında tüm örneklerin hepsinde ağırlık artışı oldu. Bunun nedeni örneklerin ekstrakte edildiği bazik çözelti içerisinde şişme meydana getirmesi ve çözeltiyi bünyesinde tutmasıdır.

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin, molekül ağırlığını belirlemek amacı ile m-krezol çözücüsünde çözündürülmesi sırasında jelleştiği görüldü. Bu jel fraksiyonun oluşması çapraz bağlanmanın varlığını gösterir (Mateva vd., 1996).

İzosiyanat aktivatörleri kullanılarak hazırlanan döküm poliamid örneklerinde reaksiyonun hızlı olduğu görüldü. Alifatik yapıli izosiyanatlardan lineer yapıli olanların yapıya tam olarak katıldığı ve reaksiyonun tam olarak gerçekleştiği görüldü (Çizelge 6.1). Ancak siklik yapı içeren alifatik yapıli izosiyanat aktivatörünün (IPDI), yapıya tam olarak katılmadığı ve reaksiyonun tam olarak gerçekleşmediği ağırlık kaybından açıkça görülmektedir (Çizelge 6.1).

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin yoğunluk analizi sonuçları, endüstriyel olarak üretilen döküm poliamid örneğinin (CPTDI) yoğunluğundan daha yüksek olduğu görüldü. Bunun nedeni, sentezlenen döküm poliamid örneklerinin kristalliğinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim döküm poliamid örneklerinin DSC de alınan kristallik değerlerinden de bu durum açıkça görülmektedir (Çizelge 6.2).

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin su absorpsiyonu değerleri, , endüstriyel olarak üretilen döküm poliamid örneğinin (CPTDI) su absorpsiyonu değerinden daha düşüktür. Su absorpsiyonu değerinin düşük olması avantajdır. Döküm poliamidlerinde su absorpsiyon değeri ne kadar az ise mekanik özelliklerin kaybı o kadar az olur. Çapraz bağlı Naylan-6 polimerleri, zincirdeki kısmi üç boyutlu dallanmalar nedeni ile çok yüksek su ve yağ direnci gösterirler (Mateva ve Petrov, 1999).

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin DSC ile yapılan inceleme sonuçlarına göre, endüstriyel olarak üretilen döküm poliamid örneğinden (CPTDI) daha yüksek kristalliğe sahip oldukları, fakat erime sıcaklıkları arasında çok fazla farklılık olmadığı görüldü. Oysa TDI

aktivatörü diğer aktivatörler ile (TDI-IPDI, TDI-DFMD, TDI-HMDI) birlikte kullanılarak hazırlanan döküm poliamidlerinin kristalliklerinin daha yüksek olduğu ve dolayısı ile erime sıcaklıkları ve erime entalpilerinin arttığı gözlemlendi. Erime sıcaklıkları ve erime entalpilerinin değerleri kullanılan aktivatörlerin yapısına ve  $\epsilon$ -kaprolaktamın dönüşümüne bağlıdır (Chen ve Chen, 1993).

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin sıcaklıkla toplam kütle azalması değerlerinin, endüstriyel olarak üretilen döküm poliamid örneğinin (CPTDI) sıcaklık-kütle azalması değerinden daha fazla olduğu görüldü. Bu beklenen bir sonuçtur. Çünkü endüstride sentezlenen döküm poliamidde (CPTDI) aromatik yapı hakimdir. Aromatik yapılarının ısı dayanıklılığı daha yüksektir (Lin vd., 1991; Desai ve Pandya, 1993). Bu sonuç CPTDI-DFMD'de de açıkça görüldü. Ayrıca siklik alifatik yapı içeren döküm poliamid örneği (CPIPDI) ve siklik alifatik yapı ile aromatik yapıyı birlikte içeren döküm poliamid örneği (CPTDI-IPDI), alifatik yapı içeren döküm poliamid örneğine göre (CPHMDI) daha dayanıklı olduğu sonucunu ortaya koydu.

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin izod darbe mukavemeti deneyi sonucunda kırılma yüzeylerinden elde edilen SEM fotoğraflarında, gevrek kırılma olduğu saptandı. Bu gevrek kırılmanın sebebi örneklerdeki kristalliğin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca örneklerin hemen hemen hepsinde, mikro boşluklar gözlemlendi. Yapıdaki bu mikro boşluklar döküm tekniğinden kaynaklanır.

Hekzametilen diizosiyanat aktivatörü kullanılarak sentezlenen döküm poliamid (CPHMDI) örneğinin kristal yapısının belirlenmesi amacı ile ışık mikroskobunda alınan yüzey fotoğrafından yapılan inceleme sonucuna göre yapının homojen mikro kristal yapıda olduğu gözlemlendi.

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin sertlik değerlerinin, endüstriyel olarak üretilen döküm poliamid örneğinin (CPTDI) sertlik değerinden daha yüksek olduğu, darbe mukavemeti değerlerinin ise daha düşük olduğu görüldü. Bunun nedeni sentezlenen döküm poliamid örneklerinin kristallik değerlerinin yüksek olmasından kaynaklanır. Elde edilen bu değerler literatürdeki değerler ile uyumludur (Stehlicek vd., 1991).

CPHMDI poliamid örneğinin izod darbe mukavemet değerinin diğerlerine göre yüksek çıkmasının nedeni, HMDI aktivatöründeki metilen gruplarının yapıya esneklik kazandırması ile açıklanabilir. CPTDI-IPDI ve CPTDI-DFMD örneklerinin izod darbe mukavemet değerleri, CPTDI, CPIPDI ve CPDFMD örneklerinin izod darbe mukavemet değerlerinden

düşük olması muhtemelen TDI-IPDI ve TDI-DFMD aktivatör karışımlarının yüksek sıcaklıklarda birbirleri ile daha kolay yan reaksiyonlar oluşturmasıdır. CPDFMD-HMDI ve CPTDI-HMDI örneklerinde ise bu durum gözlenmedi. DFMD-HMDI ve TDI-HMDI aktivatör karışımlarının yüksek sıcaklıklarda birbirleri ile daha az yan reaksiyon oluşturması ile açıklanabilir.

Sentezlenen döküm poliamid örneklerinin çekme özelliklerinin sonuçlarına göre akma ve kopma mukavemet değerlerinin, endüstriyel olarak sentezlenen döküm poliamid (CPTDI) örneğinin akma ve kopma mukavemet değerlerinden daha yüksek, kopma uzama değerlerinin ise daha düşük olduğu görüldü. Bu değerlerin izod darbe mukavemet sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü.

### 6.3 Öneriler

Literatürde döküm poliamidler ile ilgili detaylı çalışma yapılmamıştır. Mevcut yapılan çalışmalar patentler adı altında yayınlanmış ve detayda açıklanmamıştır. Patentlerin dışında sentezlenen döküm poliamidler ile ilgili yayınlarda ise yapı ile ilgili ayrıntılı çalışmalar verilmemektedir.

Bu çalışmada SEM, DSC, TG-DTA, ışık mikroskobu ile yapılar aydınlatılmaya çalışıldı.

Gelecekte silikon tetra izosiyanatın diğer izosiyanatlarla ikili karışımları kullanılarak sentezlenecek döküm poliamid örneklerinin fiziksel, fizikokimyasal ve mekanik özelliklerinin, incelenmesi ve bu bulguların karşılaştırılması önemli olacağı kanaatindeyiz. Önümüzdeki günlerde bu çalışmalara başlamayı planlamaktayız.

**KAYNAKLAR**

- Baysal, B., (1981), Polimer Kimyası, ODTÜ, Ankara. 1:1-21, 6:231-235, 6:243-251.
- Billmeyer, F.W., (1971), Textbook of Polymer Science, 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley-Interscience, NY, 3:62-90, 5:141-154, 8:255-257.
- Burnett, G.M., Hay, J.N., Mac Arthur, A.J., (1966), "Polymerization of Caprolactam", The Chemistry of Polymerization Processes, Monograph 20, Society of Chemical Industry, London, 139-156.
- Chang, W.L., Frisch, K.C. ve Ashida, K., (1989a), "Nylon 6/polyisocyanurate Interpenetrating Polymer Network (IPNs)", J.Polm.Sci.:Part A: Poly.Chem., 27, 3619-3635.
- Chang, W.L., Frisch, K.C. ve Ashida, K., (1989b), "Anionic Polymerization of Star-Shaped Nylon 6 with a Trifunctional Initiator", J.Poly. Sci.:Part A:Polm. Chem., 27., 3637-3649.
- Chen, Y. ve Chen, S.A., (1993), "Bulk Anionic Copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam in the Presence of Macroactivators Derived from Polypropylene Glycol", J.App.Poly.Sci., 47, 1721-1729.
- Cowie, J.M.G., (1973), Polymers:Chemistry and Physics of Modern Materials, London, 1:1-19, 10:184-198, 12:231-232.
- David, D.J. ve Staley, H.B., (1969), Analytical Chemistry of Polyurethanes, High Polymer Series 16, Part 3, Interscience, NY.
- Desai, M.R., Pandya, M.V. ve Shah, C.S., (1992), "Effect of Initiator Structure on Physical and Thermal Properties of Nylon-6", 29, 137-144.
- Desai, M.R. ve Pandya, M.V., (1993), "Thermal Behaviour of Nylon 6 Synthesized Using Urethane-Based Initiator System" Poly. Int. 32, 319-324.
- Flory, P.J., (1953), Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, London, 37-40.
- Hay, J.N., (1967), "The Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam : Initiation by Water", J. Polymer Sci., B5, 577-582.
- Hazer, B., (1993), Polimer Teknolojisi, KTÜ Basımevi, Trabzon, 6:136-146.
- Kagiya, T., Kishimoto, H., Narisawa, S. ve Fukui, K., (1965), "Polymerization of N-Methyl-( $\beta$ -Propiolactam with Ionic Catalysts", J. Polymer Sci., A3, 145-152.
- Khanna, Y.P. ve Kuhn, W.P., (1997), "Measurement of Crystalline Index in Nylons by DSC: Complexities and Recommendations", J.Poly.Sci:Part B: Poly.Phys., 35, 2219-2231.
- Kim, K.J., Kim, Y.Y., Yoon, B.S. ve Yoon, K.J., (1995), "Mechanism and Kinetics of Adiabatic Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam in the Presence of Various Activators", J. Appl. Poly. Sci., 57, 1347-1358.
- Kim, K.J., Hong, D.S. ve Tripathy, A.R., (1997), "Kinetics of Adiabatic Anionic Copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam in the Presence of Various Activators", J.Appl.Polym. Sci., 66, 1195-1207.
- Kohan, M.I., (1995), Nylon Plastics Handbook, Hanser Publishers, NY, 1:2-11, 8:190-290.

- Lee, H., Stoffey, D. ve Neville, K., (1967), *New Linear Polymers*, McGraw-Hill, NY, 131-167.
- Lenz, R.W., (1967), *Organic Chemistry of Synthetic High Polymers*, Interscience Publishers, NY, 1:1-19, 4:101-118.
- Lin, D.J., Ottino, J.M. ve Thomas, E.L., (1985), "A Kinetic Study of the Activated Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam", *Polym. Engineer. Sci.*, 25, (18), 1155-1163.
- Lin, M.F., Wang, H.H., ve Lin, C.A., (1991) "The Block Copolymer of Nylon 6 with Wholly Rigid Poly(m-phenyleneisophthalamide)", *J. Materials Sci. Let.*, 10, 1052-1055.
- Mark, H.F., Mcketta, J.J., Othmer, F.D., (1968), *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, Second Ed., 16, 102-103.
- Mateva, R. ve Delev, O., (1995), "Anionic Polymerization of Lactams in Presence of Activating and Alloying Additives", *Polym. J.*, 27, (5), 449-460.
- Mateva, R., Delev, O. ve Kaschieva, E., (1995), "Structure of Poly( $\epsilon$ -Caprolactam) Obtained in Anionic Bulk Polymerization", *J. Appl. Poly. Sci.*, 58, 2333-2343.
- Mateva, R., Mateev, M. ve Delev, O., (1996), "Structure and Properties of Polyamid 6 Modified by N-trialkylsilylcaprolactam", *Acta Polymer.*, 47, 188-192.
- Mateva, R., Delev, O. ve Rousseva, S., (1997), "Structure of Poly-w-Dodecalactam Obtained in Bulk by an Anionic Mechanism", *Eur. Polym. J.*, 33, 1377-1382.
- Mateva, R. ve Petrov, P. (1999), "On the Activating Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam in Bulk Caused by Bis Carbamyl Derivatives", *Eur. Poly. J.*, 35, 325-333.
- Mougin, N., Veith, C.A., Cohen, R.E. ve Gnanou, Y., (1992), "Anionic Polymerization of Lactams in Presence of Metal Dialkoxyaluminum Hydrides: Presentation of a New Mechanism", *Macromolecules*, 25, 2004-2016.
- Nielsen, L.E., (1974), *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, NY, 1:5-11, 2:43-47, 5:308-313, 6:363-369.
- Novakova, V., Sobotik, R., Matenova, J. ve Roda, J., (1990), "polymerization of Lactams, 87<sup>a</sup> Block Copolymers of Poly( $\epsilon$ -Caprolactam) and Polybutadiene Prepared by Anionic Polymerization. Part I: Preparation and Properties", *Die. Angewandte Makro.Chem.*, 237, 123-141.
- Odian, G., (1970), *Principles of Polymerization*, 2<sup>nd</sup> Ed., Mc-Graw Hill, Inc., NY, 1-12.
- Pişkin, E., (1987), *Polimer Teknolojisine Giriş*, İstanbul, 2:17-40, 3:40-56.
- Puffr, R. ve Vladimirov, N., (1993), "Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam, 63, Catalysis by Potassium-Graphite Intercalate", *Macromol. Chem.*, 194, 1765-1771.
- Russo, S. ve Imperato, A., (1995), "The Fast Activation of  $\epsilon$ -Caprolactam Polymerization in Quasiadiabatic Conditions", *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 3297-3303.
- Savaşçı, Ö.T., Uyanık, N. ve Akovalı, G. (1998), *Ana Hatları ile Plastikler ve Plastik Teknolojisi*, İstanbul, 5:251-284.
- Sobotik, R., Srubar, R. ve Roda, J., (1997), "Polymerization of Lactams, 88<sup>a</sup> Copolymers poly( $\epsilon$ -Caprolactam)-block-Polybutadiene Prepared by Anionic Polymerization, Part III.

- Model Polymerizations Initiated with Potassium Salt of  $\epsilon$ -Caprolactam and Accelerated with Isocyanates and their Derivatives”, *Macromol. Chem. Phys.*, 198, 1147-1163.
- Sweeny, W. ve Zimmerman, J., (1969), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Ed. Bikales, N.M., J.Wiley ve Sons, NY, 10, 463-464, 483-583.
- Stehlicek, J., Chauhan, G.S. ve Znasikova, M., (1992), “Preparation of Polymeric Initiators of the Anionic Polymerization of Lactams from Polyetherdiols”, *J. Appl. Poly. Sci.*, 46, 2169-2175.
- Stehlicek, J., Lednicky, J.B., Baldrian, J. ve Sebanda, J., (1991), “On the Synthesis of Poly( $\epsilon$ -Caprolactam)-Poly(Butadiene-co-Acrylonitrile) Block Copolymers for the Reaction Injection Molding Process”, *Poly. Eng. Sci.*, 31, 6, 422-431.
- Şenvar, C., (1986), *Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller*, İstanbul 8:289-290.
- TS 702, (Şubat 1969), “Plastikler Su Absorpsiyonu Tayini”, TSE, Ankara.
- TS 1398, (Nisan 1973), “Plastikler Çekme Özelliklerinin Tayini”, TSE, Ankara.
- TS 1818, (Nisan 1993), “Plastikler-Yoğunluk ve Bağlı Yoğunluk Tayini”, TSE, Ankara.
- TS 1005, (Ocak 1994), “Plastikler İzod Darbe Mukavemetinin Tayini”, TSE, Ankara.
- Udipi, K., Dave, R.S., Kruse, R.L. ve Stebbins, L.R., (1997), “Polyamides from Lactams Via Anionic Ring-opening Polymerization : 1. Chemistry and Some Recent Findings”, *Polymer*, 38, (4), 927-938.
- Ueda, K., Yamada, K., Nakai, M., Matsuda, T., Hosoda, M. ve Tai, K., (1996), “Synthesis of High Molecular Weight Nylon 6 by Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam”, *Poly. J.*, 28, (5), 446-451.
- Yaşar, H., (1992), *Plastikler Dünyası*, TMMOB Ankara, 24-25, 1:40-66.
- Yeh, J.L., Kuo, J.F. ve Chen, C.Y., (1993), “Adiabatic Anionic Polymerization of Caprolactam in the Presence of N-Acylated Caprolactam Macroactivator : Kinetic Study”, *J.Appl.Poly.Sci.*, 50, 1671-1681.



**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	05.07.1968	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1979-1985	Bağcılar Lisesi
Lisans	1985-1990	Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1990-1992	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü
Doktora	1992-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı

**Çalıştığı Kurumlar**

1993- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi

