

79988

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

POLİ(ARİLEN ETHER)' LER

Yük. Kimyager Kim. Müh. Emel YILDIZ

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

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 26/Mart/1998
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Hüseyin YILDIRIM (YTÜ)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet AKAR (İTÜ)
: Prof. Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK (İÜ)

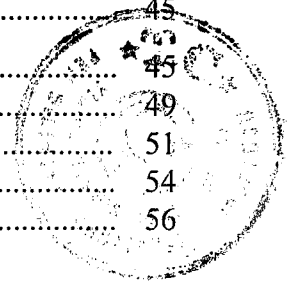
İSTANBUL, 1998



**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMAN İZLENİM MERKEZİ**

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	4
2.1 Aromatik Bileşiklerin Elektrofillerle Reaksiyonları	4
2.1.1 Aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları	4
2.1.1.1 Aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyon mekanizması	4
2.1.1.2 Aromatik bileşiklerin sülfolanması	6
2.1.1.2.1 Halosülfonik asitlerle sülfonasyon reaksiyonu	7
2.1.1.2.2 Sülfonilasyon reaksiyonu	8
2.1.1.3 Friedel Crafts açılasyonu	8
2.2 İmin Sentezi	10
2.3 Polimerizasyon Reaksiyonları	10
2.3.1 Kondenzasyon polimerizasyonu	11
2.3.2 Katılma polimerizasyonu	12
2.4 Poli(Arilen Eter)' ler	13
2.4.1 Poli(arilen eter sülfon)' lar	13
2.4.1.1 Poli(arilen eter sülfon)' ların fiziksel özellikleri	14
2.4.1.2 Poli(arilen eter sülfon)' larda zincir yapısının polimerin fiziksel özelliklerine etkileri	19
2.4.2 Poli(arilen eter keton)' lar	21
2.4.2.1 Poli(arilen eter keton)' ların fiziksel özellikleri	21
2.4.2.2 Poli(arilen eter ketimin)' ler	27
2.4.3 Poli(arilen eter keton sülfon)' lar	30
2.4.3.1 Poli(arilen eter keton)-poli(arilen eter sülfon) blok kopolimerleri	30
2.4.3.2 Düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon)' lar	32
2.5 Poli(Arilen Eter)' lerin Sentez Yöntemleri	34
2.5.1 Aromatik nükleofilik polikondenzasyon	34
2.5.2 Aromatik elektrofilik polikondenzasyon	42
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	45
3.1.1 Kullanılan çözücüler	49
3.1.2 Kullanılan bisfenoller	51
3.1.3 Kullanılan dihalojenürler	54
3.1.4 Diğer kimyasal maddeler	56



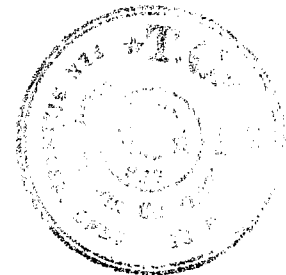
3.2	Monomerlerin Sentezleri	57
3.2.1	1,1'- Bis (4-floro-(N-benzohidroksiliden anilin)) sülfon (FBHAS) sentezi	57
3.2.1.1	4,4'-Dimetildifenil sülfon (DMDFS) sentezi	57
3.2.1.2	4,4' - Dikarboksidifenil sülfon (DKDFS) sentezi	58
3.2.1.3	4,4'-Sülfonil-bis-(benzoil klorür) (SBBK) sentezi	59
3.2.1.4	4,4'-Bis (4-florobenzoil) difenil sülfon (FBDFS) sentezi	59
3.2.1.5	1,1'-Bis(4-floro-(N-benzohidroksiliden anilin)) sülfon (FBHAS) sentezi	60
3.2.2	5-Tersiyer bütül-1,3 bis- (4-florobenzoil) benzen (TBFBB) sentezi	61
3.2.2.1	5-Tersiyer bütül izoftaloil klorür (TBIFK) sentezi	62
3.2.2.2	5-Tersiyer bütül-1,3 bis- (4-florobenzoil) benzen (TBFBB) sentezi	62
3.2.3	5-Tersiyer bütül-1,3 bis- (4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) sentezi	63
3.2.4	1,3-Bis (4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) sentezi	64
3.2.4.1	İzoftaloil klorür (IFK) sentezi	64
3.2.4.2	1,3-Bis (4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) sentezi	65
3.2.5	1,4-Bis (4-florobenzoil) benzen (1,4-FBB) sentezi	66
3.2.5.1	Tereftaloilklorür (TFK) sentezi	66
3.2.5.2	1,4-Bis (4-florobenzoil) benzen (1,4-FBB) sentezi	67
3.2.6	2,6-Bis (4-florobenzoil) naftalen (FBN) sentezi	67
3.2.6.1	2,6-Bis naftalen dikarboksilik asit (NDA) sentezi	68
3.2.6.2	2,6-Bis naftalen dikarboksilik asit klorür (NDAK) Sentezi	68
3.2.6.3	2,6-Bis (4-florobenzoil) naftalen (FBN) sentezi	69
3.2.7	5-Tersiyer bütül-1,3 bis- (4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) sentezi	70
3.3	Polimerlerin Sentezleri	71
3.3.1	Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon) sentezi	71
3.3.1.1	Poli(arilen eter ketimin sülfon) (PAEKetS) sentezi	71
3.3.1.2	Poli(arilen eter keton sülfon) (PAEKS) sentezi	72
3.3.2	Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(arilen eter keton) ve poli(arilen eter sülfon) sentezleri	74
3.4	Karakterizasyon Yöntemleri	76
3.4.1	Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)	76
3.4.2	Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)	77
3.4.3	Kütle spektroskopisi (MS)	77
3.4.4	Elementel analiz (EA)	77
3.4.5	İnce tabaka kromatografisi (TLC)	78
3.4.6	Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	78
3.4.7	Termal gravimetrik analiz (TGA)	78
3.4.8	İntrinsik viskozite ölçümleri	78
3.4.9	İndirgenmiş viskozite ölçümleri	79
3.4.10	Erime noktası ölçümleri	79
3.4.11	Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)	80
3.4.12	X-ışınları difraksiyon spektroskopisi	80

3.4.13	Çekme-kopma mukavemeti ölçümleri	80
3.4.13.1	Şıcak pressde örnek hazırlama	80
3.4.13.2	Sabit nem ortamının hazırlanması	81
3.4.14	Su absorplama kapasitesi	82
3.4.15	Aluminyum plakalara yapışma testleri	83
3.4.15.1	Aluminyum plakaların yüzeylerinin temizlenmesi	83
3.4.15.2	Aluminyum plakaların polimerik filmlerle yapıştırılmaları	83
4.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	85
4.1	Monomer Sentezleri ve Karakterizasyonları	85
4.1.1	1,1'-Bis (4-floro (n-benzohidroksiliden anilin)) sülfon sentezi ve karakterizasyonu	85
4.1.2	5-Tersiyer bütıl-1,3-bis (4-florobenzoil) benzen sentezi ve karakterizasyonu	103
4.1.3	5-Tersiyer bütıl-1,3-bis (4-klorobenzoil) benzen sentezi ve karakterizasyonu	108
4.1.4	5-Tersiyer bütıl-1,3-bis (4-hidroksibenzoil) benzen Sentezi ve karakterizasyonu	110
4.1.5	1,3- Bis (4-florobenzoil) benzen sentezi ve karakterizasyonu	119
4.1.6	1,4- Bis (4-florobenzoil) benzen sentezi ve karakterizasyonu	124
4.1.7	2,6-Bis (4-florobenzoil) naftalen sentezi ve karakterizasyonu	129
4.2	Poli(Arilen Eter) Sentezleri ve Karakterizasyonları	132
4.2.1	Düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon) sentezi ve karakterizasyonu	132
4.2.1.1	Poli(arilen eter ketimin sülfon) sentezi ve karakterizasyonu	138
4.2.1.2	Düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon) sentezi ve karakterizasyonu	151
4.2.2	Tersiyer bütıl grupları içeren poli(arilen eter) sentezi ve karakterizasyonu	158
4.2.2.1	TBFBB esaslı poli(arilen eter) sentezi ve karakterizasyonu	158
4.2.2.2	TBKBB esaslı poli(arilen eter) sentezi ve karakterizasyonu	176
4.2.2.3	TBHBB esaslı poli(arilen eter) sentezi ve karakterizasyonu	182
4.3	Sonuçlar	198
KAYNAKLAR		204
ÖZGEÇMİŞ		211



KISALTMA LİSTESİ

PAES	Poli(arilen eter sülfon)
PAEK	Poli(arilen eter keton)
PEEK	Poli(eter eter keton)
PEK	Poli(eter keton)
PEKEKK	Poli(eter keton eter keton keton)
PEKK	Poli(eter keton keton)
PAEKS	Poli(arilen eter keton sülfon)
PES	Poli(eter sülfon)
Bis A	4,4'-İzopropiliden difenol
HK	Hidrokinon
BF	4,4'-Dihidroksi bifenil
6F Bis A	4,4'-(Hekzafloroizopropiliden) difenol
HFS	4-Hidroksifenil sülfid
SDF	4,4'-Sülfonil difenol
FF	Fenolftalein
DMDFS	4,4'-Dimetildifenil sülfon
DKDFS	4,4'-Dikarboksidifenil sülfon
SBBK	4,4'-Sülfonil-bis-(benzoil klorür)
FBDfs	4,4'-Bis(4-florobenzoil) difenil sülfon
FBHAS	1,1'-Bis (4-floro-(N-benzohidroksiliden anilin)) sülfon
TBIFCl	5-Tersiyer bütül izoftaloil klorür
TBFBB	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-florobenzoil) benzen
TBKBB	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-klorobenzoil) benzen
IFK	İzoftaloil klorür
1,3-FBB	1,3-Bis(4-florobenzoil) benzen
TFK	Tereftaloil klorür
1,4-FBB	1,4-Bis(4-florobenzoil) benzen
NDA	2,6-Bis naftalen dikarboksilik asit
NDAK	2,6-Bis naftalen dikarboksilik asit klorür
FBN	2,6-Bis(4-florobenzoil) naftalen
TBHBB	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-hidroksibenzoil) benzen
PAEKetS	Poli(arilen eter ketimin sülfon)
NMP	1-Metil-2-pirolidon
DMAc	N, N-dimetil asetamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
MS	Kütle Spektroskopisi
EA	Elementel Analiz
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Poli(aril eter ketimin) sentez mekanizması 28
Şekil 2.2	Poli(aril eter ketimin)' in hidroliz reaksiyonunun mekanizması 29
Şekil 2.3	Amin fonksiyonel gruplu dihalojenür bileşiğinin sentez mekanizması 30
Şekil 2.4	Çapraz bağlanma grupları içeren poli(arilen eter keton) sentez mekanizması 31
Şekil 2.5	PAES - PAEK blok kopolimer sentezinin reaksiyon mekanizması 32
Şekil 2.6	Düzenli ardışık poli(arilen sülfon eter keton) sentezinin reaksiyon mekanizması 34
Şekil 2.7	Düzenli ardışık Poli(arilen sülfon eter keton)' da baş-kuyruk ve baş-baş yapısı 35
Şekil 2.8	Polieterifikasyon metodu ile polisülfon sentezinin reaksiyon mekanizması 36
Şekil 2.9	Polisülfon sentezinde bir model reaksiyon mekanizması 37
Şekil 2.10	PEEK sentezinin reaksiyon mekanizması 39
Şekil 2.11	PEK sentezinin reaksiyon mekanizması 40
Şekil 2.12	Kendisi ile polikondenzasyon reaksiyonu ile PEK sentezinin mekanizması 41
Şekil 2.13	Silillenmiş bisfenol metodu ile polisülfon sentezinin mekanizması 41
Şekil 2.14	Silillenmiş bisfenol metodu ile PAEK sentezinin mekanizması 42
Şekil 2.15	Polisülfonilasyon metodu ile PES sentezi 43
Şekil 2.16	Friedel Crafts Asilasyonu metodu ile PEKK sentezi 44
Şekil 3.1	Çözücülerin saflaştırılmasında kullanılan destilasyon düzeneği 51
Şekil 3.2	Poli(arilen eter ketimin sülfon) sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği 72
Şekil 3.3	Poli(arilen eter keton) ve poli(arilen eter sülfon) sentezlerinde kullanılan reaksiyon düzeneği..... 75
Şekil 3.4	Polimerlerin mekanik özelliklerinin saptandığı dogbone' un şematik görünüşü 81
Şekil 3.5	Yapıştırma test plakalarının şematik görünüşü 84
Şekil 4.1	FBHAS sentez mekanizması 86
Şekil 4.2	4,4'-Dimetildifenil sülfon (DMDFS) FTIR spektrumu 87
Şekil 4.3	4,4'-Dimetildifenil sülfon (DMDFS) ¹ H-NMR spektrumu 88
Şekil 4.4	4,4'-Dimetildifenil sülfon (DMDFS) kütle spektrumu 89
Şekil 4.5	4,4'-Dikarboksidifenil sülfon (DKDFS) FTIR spektrumu 91
Şekil 4.6	4,4'-Dikarboksidifenil sülfon (DKDFS) ¹ H-NMR spektrumu 92
Şekil 4.7	4,4'-Dikarboksidifenil sülfon (DKDFS) kütle spektrumu 93
Şekil 4.8	4,4'-Bis(4-florobenzoil) difenil sülfon (FBDFS) FTIR spektrumu 96
Şekil 4.9	4,4'-Bis(4-florobenzoil) difenil sülfon (FBDFS) ¹ H-NMR spektrumu 97
Şekil 4.10	4,4'-Bis(4-florobenzoil) difenil sülfon (FBDFS) kütle spektrumu 98

Şekil 4.11	1,1'-Bis (4-floro-(N-benzohidroksiliden anilin)) sülfon (FBHAS) FTIR spektrumu	100
Şekil 4.12	1,1'-Bis (4-floro-(N-benzohidroksiliden anilin)) sülfon (FBHAS) ¹ H-NMR spektrumu	101
Şekil 4.13	1,1'-Bis (4-floro-(N-benzohidroksiliden anilin)) sülfon (FBHAS) kütle spektrumu	102
Şekil 4.14	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-florobenzoil) benzen (TBFBB) sentez mekanizması	103
Şekil 4.15	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-florobenzoil) benzen (TBFBB) FTIR spektrumu	105
Şekil 4.16	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-florobenzoil) benzen (TBFBB) ¹ H-NMR spektrumu	106
Şekil 4.17	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-florobenzoil) benzen (TBFBB) kütle spektrumu	107
Şekil 4.18	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) sentez mekanizması	108
Şekil 4.19	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) FTIR spektrumu	111
Şekil 4.20	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) ¹ H-NMR spektrumu	112
Şekil 4.21	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) kütle spektrumu	113
Şekil 4.22	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) sentez mekanizması	114
Şekil 4.23	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) FTIR spektrumu	116
Şekil 4.24	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) ¹ H-NMR spektrumu	117
Şekil 4.25	5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) kütle spektrumu	118
Şekil 4.26	1,3-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) sentez mekanizması	119
Şekil 4.27	1,3-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) FTIR spektrumu	121
Şekil 4.28	1,3-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) ¹ H-NMR spektrumu	122
Şekil 4.29	1,3-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) kütle spektrumu	123
Şekil 4.30	1,4-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,4-FBB) sentez mekanizması	124
Şekil 4.31	1,4-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,4-FBB) FTIR spektrumu	126
Şekil 4.32	1,4-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,4-FBB) ¹ H-NMR spektrumu	127
Şekil 4.33	1,4-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,4-FBB) kütle spektrumu	128
Şekil 4.34	2,6-Bis(4-florobenzoil) naftalen (FBN) sentez mekanizması	129
Şekil 4.35	2,6-Bis naftalen dikarboksilik asit (NDA) FTIR spektrumu	130
Şekil 4.36	2,6-Bis(4-florobenzoil) naftalen (FBN) FTIR spektrumu	133
Şekil 4.37	2,6-Bis(4-florobenzoil) naftalen (FBN) ¹ H-NMR spektrumu	134
Şekil 4.38	2,6-Bis(4-florobenzoil) naftalen (FBN) kütle spektrumu	135
Şekil 4.39	Poli(arilen eter ketimin sülfon) sentezinin reaksiyon mekanizması	139
Şekil 4.40	Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların yapıları	140
Şekil 4.41	HK esaslı poli(arilen eter ketimin sülfon) (Λ) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların () TGA termogramları	143

Şekil 4.42	DHBP esaslı poli(arilen eter ketimin sülfon) (Δ) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların () TGA termogramları	143
Şekil 4.43	Bis A esaslı poli(arilen eter ketimin sülfon) (Δ) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların () TGA termogramları	144
Şekil 4.44	6F Bis A esaslı poli(arilen eter ketimin sülfon) (Δ) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların () TGA termogramları	144
Şekil 4.45	HFS esaslı poli(arilen eter ketimin sülfon) (Δ) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların () TGA termogramları	145
Şekil 4.46	HK esaslı poli(arilen eter ketimin sülfon) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların FTIR spektrumları	146
Şekil 4.47	DHBP esaslı poli(arilen eter ketimin sülfon) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların FTIR spektrumları	147
Şekil 4.48	Bis A esaslı poli(arilen eter ketimin sülfon) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların FTIR spektrumları	148
Şekil 4.49	6F Bis A esaslı poli(arilen eter ketimin sülfon) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların FTIR spektrumları	149
Şekil 4.50	HFS esaslı poli(arilen eter ketimin sülfon) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların FTIR spektrumları	150
Şekil 4.51	Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların X-ışınları difraksiyon spektrumları	151
Şekil 4.52	Poli(arilen eter ketimin sülfon)' un hidroliz reaksiyonu mekanizması	151
Şekil 4.53	Poli(arilen eter keton sülfon)' ların yapıları	153
Şekil 4.54	Poli(arilen eter keton sülfon)' ların X-ışınları difraksiyon spektrumları	157
Şekil 4.55	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin sentez mekanizması	159
Şekil 4.56	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin yapıları	161
Şekil 4.57-1	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin TGA termogramları (: TBFBB/HK, ♦: TBFBB/DHBF, *: TBFBB/Bis A o: TBFBB/6F Bis A)	164
Şekil 4.57-2	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin TGA termogramları (: TBFBB/HFS, ♦: TBFBB/SDF, : TBFBB/FF)	165
Şekil 4.58	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin X-ışınları difraksiyon spektrumları	166
Şekil 4.59	TBFBB/HK esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	169
Şekil 4.60	TBFBB/DHBP esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	170
Şekil 4.61	TBFBB/Bis A esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	171
Şekil 4.62	TBFBB/6F Bis A esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	172
Şekil 4.63	TBFBB/HFS esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	173
Şekil 4.64	TBFBB/SDF esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	174
Şekil 4.65	TBFBB/FF esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	175
Şekil 4.66	TBKBB esaslı poli(arilen eter)' in sentez mekanizması	177
Şekil 4.67	Aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonunda $S_{RN}1$ mekanizması	178
Şekil 4.68	Aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonunun S_NAr mekanizması	179
Şekil 4.69	Karbonil grubu ile aktive edilmiş bis (aril klorür)lerin	

	bisfenolatlar ile polimerizasyon reaksiyon mekanizması	179
Şekil 4.70	TBFBB/Bis A ve TBKBB/Bis A polimerlerin TGA termogramları (: TBFBB/Bis A, ♦: TBKBB/Bis A)	182
Şekil 4.71	TBKBB/Bis A polimerinin FTIR spektrumu	183
Şekil 4.72	TBHBB esaslı poli(arilen eter) sentezi mekanizması	184
Şekil 4.73	TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin yapıları	185
Şekil 4.74	TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin TGA termogramları (: TBHBB/TBFBB, ♦: TBHBB/1,3-FBB, *: TBHBB/1,4-FBB, o: TBHBB/FBN, : TBHBB/BBF)	188
Şekil 4.75	TBHBB esaslı Poli(arilen eter)' lerin X-ışınları difraksiyon spektrumları	190
Şekil 4.76	TBHBB/TBFBB esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	193
Şekil 4.77	TBHBB/1,3-FBB esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	194
Şekil 4.78	TBHBB/1,4-FBB esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	195
Şekil 4.79	TBHBB/FBN esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	196
Şekil 4.80	TBHBB/BBF esaslı poli(arilen eter) FTIR spektrumu	197



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1	Ticari olarak kullanılan Poli(arilen eter sülfon)' lar 15
Çizelge 2.2	Udel polisülfonun fiziksel özellikleri 17
Çizelge 2.3	Poli(arilen eter sülfon)' ların camısı geçiş sıcaklıkları 18
Çizelge 2.4	Kullanılan bisfenoldeki fonksiyonel grupların Poli(arilen eter sülfon)'ların camısı geçiş sıcaklıklarına (T_g) etkileri 20
Çizelge 2.5	Ticari olarak kullanılan bazı Poli(arilen eter keton)' lar 23
Çizelge 2.6	PEEK' un fiziksel özellikleri 24
Çizelge 2.7	Bisfenoldeki fonksiyonel grupların PAEK' ların camısı geçiş sıcaklıklarına (T_g) etkileri 26
Çizelge 2.8	PEEK' un termal özellikleri 27
Çizelge 3.1	Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların hazırlanma koşulları 73
Çizelge 3.2	Poli(arilen eter keton sülfon)' ların hazırlanma koşulları 74
Çizelge 3.3	TBFBB ve TBKBB esaslı Poli(arilen eter sülfon) ve Poli(arilen eter keton)' ların hazırlanma koşulları 76
Çizelge 3.4	TBHBB esaslı poli(arilen eter keton)' ların hazırlanma koşulları 77
Çizelge 3.5	Hazırlanan dogbone' ların ASTM D 638M-91a 'ya göre boyutlandırılması (T: Et kalınlığı, mm) 82
Çizelge 4.1	Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların camısı geçiş sıcaklıkları 141
Çizelge 4.2	Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri 141
Çizelge 4.3	Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların M_w , M_n ve M_w/M_n değerleri 142
Çizelge 4.4	Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların termooksidatif stabilite değerleri 145
Çizelge 4.5	Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların çözünürlükleri 151
Çizelge 4.6	Poli(arilen eter keton sülfon)' ların camısı geçiş sıcaklıkları 154
Çizelge 4.7	Poli(arilen eter keton sülfon)' ların intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri 154
Çizelge 4.8	Poli(arilen eter keton sülfon)' ların M_w , M_n ve M_w/M_n değerleri 155
Çizelge 4.9	Poli(arilen eter keton sülfon)' ların termooksidatif stabilite değerleri 156
Çizelge 4.10	Poli(arilen eter keton sülfon)' ların çözünürlükleri 156
Çizelge 4.11	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin camısı geçiş sıcaklıkları 161
Çizelge 4.12	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri 162
Çizelge 4.13	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin M_w , M_n ve M_w/M_n değerleri 163
Çizelge 4.14	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin termooksidatif kararlılıkları 164
Çizelge 4.15	Poli(arilen eter)' lerin çözünürlükleri 165
Çizelge 4.16	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin kesme dayanım (shear strength) değerleri 167
Çizelge 4.17	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin su absorplama kapasiteleri 168
Çizelge 4.18	TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin mekanik özellikleri 168
Çizelge 4.19	TBKBB esaslı poli(arilen eter)' in karakterizasyon sonuçları 181
Çizelge 4.20	TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin camısı geçiş sıcaklıkları 186

Çizelge 4.21	TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri	187
Çizelge 4.22	TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin M_w , M_n ve M_w/M_n değerleri	187
Çizelge 4.23	TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin termooksidatif stabilite değerleri	188
Çizelge 4.24	Poli(arilen eter)' lerin çözünürlükleri	189
Çizelge 4.25	TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin kesme dayanım (shear strength) değerleri	189
Çizelge 4.26	TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin su absorplama kapasiteleri	191
Çizelge 4.27	TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin mekanik özellikleri	191



ÖNSÖZ

Bu çalışma, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Araştırma Bölümünde “İleri Teknoloji Malzemeleri, Yüksek Performanslı Mühendislik Plastikleri” projesi kapsamında bir alt proje olarak yürütülmüş olup, maddi olarak TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Bana bu imkanı sağlayan TÜBİTAK-MAM yönetimine,

Doktora tez danışmanım olmayı kabul edip, çalışmalarımın her aşamasında yönlendirici ve destek verici katkıları için hocam Doç. Dr. Hüseyin Yıldırım’ a,

Akademik kariyer yapmam konusunda beni her zaman teşvik eden, çalışmalarım süresince deneyimleri ışığında yönlendirici, destek verici katkılarda bulunan ve bu araştırma projesinde büyük emeği bulunan hocam, grup başkanım, değerli çalışma arkadaşım Doç. Dr. Attila Güngör’ e,

Başta bu çalışma olmak üzere, yaptığım tüm çalışmalardaki bilimsel katkıları, gösterdiği yakın ilgi ve gayret verici destekleri nedeniyle Prof. Dr. Abdülkadir Kuyulu’ ya,

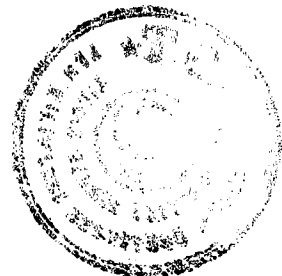
Gerek mesleki ve teknik, gerek manevi açıdan her zaman büyük desteklerini gördüğüm, bana huzurlu bir çalışma ortamı yaratan başta değerli arkadaşlarım Dr. Hande Güçlü, Dr. Özdemir Özarslan, Tülay Yılmaz, Zekayi Korlu, Mustafa Candemir ve Yeşim Karabulut olmak üzere Kimya Mühendisliği Bölümünün tüm bölüm başkan ve çalışanlarına, Yük. Müh. İsa Araz’ a, Enstrumental Analiz Laboratuvarları çalışanlarına,

Bu çalışma kapsamında sentezlediğim polimerlerin mekanik özelliklerinin saptanmasında değerli katkılarda bulunan Arçelik A. Ş.’ den Mustafa Sezer ve Hatice Yılmaz’ a

Tüm eğitim, mesleki ve özel yaşantım boyunca bana maddi ve manevi büyük destek veren sevgili annem, babam ve kardeşime

Teşekkürü bir borç bilirim.

Emel Yıldız
1998



ÖZET

Günümüzde yeni ve üstün özellikli malzemelere olan ihtiyaç ve buna cevap verebilecek malzeme arayışları, sanayinin her alanında yoğun bir biçimde devam etmektedir. Bu alanda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının hedefi, üstün özelliklere sahip yeni malzemelerin üretimine imkan verecek farklı kimyasal yapılardaki monomer ve polimerlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonuna yöneliktir.

Bu çalışmada, işlenebilir, çözünebilir yeni poli(arilen eter)' lerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu amaçla, polimer ana zincirinde keton ve sülfon grupları ardışık düzenli olarak yer alan yeni poli(arilen eter keton sülfon)' ların sentezine imkan verecek olan yeni bir dihalojenür monomeri olan 1,1'-bis (4-floro-(n-benzohidroksiliden anilin)) sülfon sentezlenmiştir. Bu monomer ve ticari olarak bulunan hidrokinon, 4,4'-dihidroksi bifenil, 4,4'-izopropiliden difenol, 4,4'-(hekzafloro izopropiliden) difenol, 4-hidroksifenil sülfid gibi bisfenollerden çıkılarak aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(arilen eter ketimin sülfon)' lar sentezlenmiş, bunların zayıf asidik ortamda hidroliz edilmesiyle, düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon)' lar hazırlanmıştır.

Elde edilen polimerlerin intrinsik ve indirgenmiş viskozite ölçümleri, çözünürlük, FTIR Spektrofotometrik inceleme, camısı geçiş sıcaklığı, termooksidatif kararlılık ve X-ışınları difraksiyon spektrofotometrik yöntemlerle karakterizasyonları yapılmıştır.

Çözünebilir ve işlenebilir yeni poli(arilen eter)' leri hazırlayabilmek amacıyla, 5-terciyer bütül (4-florobenzoil) benzen (TBFBB), 5-terciyer bütül (4-klorobenzoil) benzen (TBKBB), 5-terciyer bütül (4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) monomerleri sentezlenmiştir. Bu monomerlerden, TBFBB ve ticari olarak bulunan hidrokinon, 4,4'-dihidroksi bifenil, 4,4'-izopropiliden difenol, 4,4'-(hekzafloroizopropiliden) difenol, 4-hidroksifenil sülfid, 4,4'-sülfonil difenol, fenoltalein gibi bisfenollerden çıkılarak aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile yedi adet, yeni poli(arilen eter) sentezlenmiştir. Ayrıca, aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonunda aktive olmuş dihalojenürlerin etkisini incelemek amacıyla sentezlenmiş olan TBKBB monomeri ve 4,4'-izopropiliden difenol' dan çıkılarak, aynı koşullarda poli(arilen eter) sentezlenmiş ve ayrılan grup etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu çalışmada, yeni bir bisfenol monomeri olan TBHBB ve 5-terciyer bütül (4-florobenzoil) benzen, 1,3-bis(4-florobenzoil) benzen, 1,4-bis(4-floro benzoil) benzen, 2,6-bis (4-florobenzoil) naftalen ve 4,4'-diflorobenzofenon gibi çeşitli dihalojenür bileşiklerinden çıkılarak aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile beş adet, yeni poli(arilen eter keton) sentezlenmiştir.

Hazırlanan poli(arilen eter)' lerin, intrinsik ve indirgenmiş viskozite ölçümleri, çözünürlük, FTIR Spektrofotometrik inceleme, camısı geçiş sıcaklığı, termooksidatif kararlılık, X-ışınları difraksiyon spektrofotometrik inceleme, alüminyum yüzeye yapışma, çekme kopma mukavemeti ve su absorplama kapasitesi gibi yöntemler kullanılarak fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.



ABSTRACT

During the last two decades, in parallel to the demands from the industry, material performance specifications are continuously upgraded and new criteria are added. The growing need for new and high performance materials has triggered the search for materials that will fulfill the standards. The research and development activities in this field are mostly geared to the design, synthesis and characterization of new monomers and polymers of different chemical structures which will meet the requirements and enable the production of new high performance materials.

The objective of this study was synthesizing and characterization of new, processable, tractable, soluble and thermoplastic poly(arylene ether)s. To accomplish this goal, a new aromatic bishalide monomer, namely 1,1'-bis (4-fluoro-(n-benzohydroxyldiene aniline)) sulfone, which will enable the synthesis of perfectly alternating poly(arylene ether ketone sulfone)s, was synthesized. The bishalide monomer having ketimine units, was then used in the synthesis of poly(arylene ether ketimine sulfone)s via aromatic nucleophilic polycondensation route using commercially available bisphenols, hydroquinone, 4,4'-dihydroxy biphenyl, 4,4'-isopropylidene diphenol, 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphenol, 4-hydroxyphenyl sulphide. Then, poly(arylene ether ketimine sulfone)s were hydrolized under mild acidic conditions in order to obtain perfectly alternating poly(arylene ether ketone sulfone)s. The intrinsic and reduced viscosities, solubility, glass transition temperature, thermooxidative stability and WAXD techniques were used for characterizations of polymers.

Also, in order to obtain processable, soluble thermoplastic poly(arylene ether)s, three monomers namely, 5-tert butyl (4-fluorobenzoyl) benzene (TBFBB), 5-tert butyl (4-chlorobenzoyl) benzene (TBKBB), 5-tert butyl (4-hydroxybenzoyl) benzene (TBHBB) were synthesized and characterized. One of these monomers, TBFBB was then used in the synthesis of poly(arylene ether)s by aromatic nucleophilic polycondensation route using commercially available bisphenols, hydroquinone, 4,4'-dihydroxy biphenyl, 4,4'-isopropylidene diphenol, 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphenol, 4-hydroxyphenyl sulphide, 4,4'-sulfonyl diphenol, phenolphthalein.

In order to examine the living group effects on aromatic nucleophilic polycondensation, TBKBB and Bisphenol A was reacted in same polymerization conditions, then the characterization results of TBFBB/Bis A and TBKBB/Bis A polymers were compared.

The third monomer was then used in the synthesis of poly(arylene ether)s by aromatic nucleophilic polycondensation route using aromatic bishalides namely, 1,3-bis(4-fluorobenzoyl) benzene, 1,4-bis(4-fluoro benzoyl) benzene, 2,6-bis (4-fluoro benzoyl) naphthalene ve 4,4'-difluorobenzophenone. The FTIR spectra, intrinsic and reduced viscosities, solubility, glass transition temperature, thermooxidative stability, X-ray diffraction spectroscopic, shear strength, stress strain properties and water absorption techniques were used for characterizations of polymers.

1. GİRİŞ

Günümüzde termoplastiklerin önemi, poli(arilen eter sülfon), poli(arilen eter keton), poliimid, poliamid gibi yüksek ısıya dayanıklı mühendislik termoplastikleri üzerine gerçekleştirilen araştırma ve geliştirme çalışmalarındaki yoğun artışa paralel olarak güngeçtikce artmaktadır. Sanayiden gelen istekler doğrultusunda, malzeme performansındaki değerler sürekli olarak iyileştirilmekte ve malzemelere yeni özellikler kazandırılmaktadır.

Teknoloji alanında ileri durumda bulunan ülkelerde, ileri teknoloji malzemeleri alanında yapılan araştırma ve geliştirme çalışmalarının hedefi, üstün özellikli yeni termoplastiklerin üretimine imkan verecek yeni monomer ve polimerlerin tasarımı, sentezi ve karakterizasyonuna yöneliktir.

İleri teknoloji malzemeleri, yüksek performanslı mühendislik termoplastikleri arasında yer alan poli(arilen eter)' ler, yüksek sıcaklıklarda gösterdikleri boyutsal kararlılık, üstün mekanik ve elektriksel özellikler, termal oksidasyon ve yüksek enerjili ışınlarla karşı olan dirençleri nedeniyle sivil ve askeri amaçlı uzay-havacılık, elektronik ve otomotiv sanayilerinde, kompozit malzemelerde polimer matriksi olarak metal ve kompozitlerin yapıştırılmalarında yapıştırıcı sistem ve kaplama malzemesi olarak, yarı iletken uygulamalarında önemli uygulama alanları bulmuştur.

Poli(arilen eter) ana başlığı altında yer alan poli(arilen eter sülfon)' lar, termal dayanımları çok yüksek, kimyasal maddelere karşı dayanıklı, çözünabilir, amorf yapılı polimerlerdir. Tüm bu üstün özelliklerinin yanı sıra, mekanik özellikleri poli(arilen eter keton)' lara oranla daha düşüktür.

Kristalin yapıdaki poli(arilen eter keton)' lar ise, yüksek ısılarda gösterdikleri boyutsal kararlılık, kimyasal maddelere karşı dirençleri ve üstün mekanik özelliklere sahip olmaları nedeniyle uzay-havacılık sanayilerinde kullanılan kompozit malzemelerin hazırlanmasında matriks reçine olarak kullanılmaktadır. Erime noktalarının çok yüksek ve az çözünür olmaları nedeniyle işlenmeleri özel teknikler gerektirmektedir.

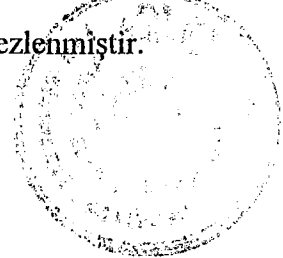


Poli(arilen eter keton) ve poli(arilen eter sülfon)' ların bilinen üstün özelliklerini bozmadan, buna karşın arzu edilmeyen özelliklerini iyileştirmek amacına yönelik araştırmalar hızla devam etmektedir.

Bu çalışmada, işlenebilir, çözünebilir ve termoplastik yeni poli(arilen eter keton), poli(arilen eter sülfon) ve polimer ana zincirinde düzenli ardışık keton ve sülfon grupları içeren poli(arilen eter keton sülfon)' ların sentezi ve karakterizasyonları amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon) sentezine imkan verecek, ketimin fonksiyonel gruplar içeren, yeni bir aromatik dihalojenür monomeri, 1,1'-bis (4-floro-(N-benzohidroksiliden anilin)) sülfon (FBHAS) sentezlenmiştir. Bu monomer ve ticari olarak bulunan hidrokinon (HK), 4,4'-dihidroksi bifenil (DHBF), 4,4'-izopropiliden difenol (Bis A), 4,4'-(hekzafloroizopropiliden) difenol (6F BisA), 4-hidroksifenil sülfid (HFS) gibi bisfenollerden çıkılarak aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(arilen eter ketimin sülfon)' lar sentezlenmiştir. Elde edilen ketimin fonksiyonel gruplu polimerler, zayıf asidik ortamda hidroliz edilerek, düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon)' lar sentezlenmiştir.

Elde edilen poli(arilen eter ketimin sülfon) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların intrinsik ve indirgenmiş viskozite ölçümleri, çözünürlük, FTIR Spektrofotometrik inceleme, camşı geçiş sıcaklığı, termooksidatif kararlılık ve X-ışınları difraksiyon spektrofotometrik yöntemler kullanılarak fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

Çözünebilir ve işlenebilir yeni poli(arilen eter)' lerin sentezi doğrultusunda, tersiyer bütill grupları içeren üç tane monomer, 5-tersiyer bütill (4-florobenzoil) benzen (TBFBB), 5-tersiyer bütill (4-klorobenzoil) benzen (TBKBB), 5-tersiyer bütill (4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu monomerlerden, TBFBB ve ticari olarak bulunan hidrokinon (HK), 4,4'-dihidroksi bifenil (DHBF), 4,4'-izopropiliden difenol (Bis A), 4,4'-(hekzafloroizopropiliden) difenol (6F BisA), 4-hidroksifenil sülfid (HFS), 4,4'- sülfonil difenol (SDF), fenoltalein (FF) gibi bisfenollerden çıkılarak aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile yeni poli(arilen eter)' ler sentezlenmiştir.



Ayrıca, sentezlenen monomerlerden TBKBB ve 4,4'-izopropiliden difenol (Bis A)' dan çıkılarak, aynı koşullarda poli(arilen eter keton) sentezlenmiş ve TBFBB ve bisfenol A esaslı, TBKBB/Bis A ile aynı yapıya sahip polimerin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılarak, aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonunda dihalojenür monomerinden ayrılan grup etkisi incelenmiştir.

Sentezlenen üçüncü monomer olan TBHBB ve 5-terciyer bütül (4-florobenzoil) benzen (TBFBB), 1,3-bis(4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB), 1,4-bis(4-floro benzoil) benzen (1,4-FBB), 2,6-bis (4-florobenzoil) naftalen (FBN) ve 4,4'-diflorobenzofenon (FBF) gibi çeşitli dihalojenür bileşiklerinden çıkılarak aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile yeni poli(arilen eter keton)' lar sentezlenmiştir.

Elde edilen terciyer bütül grupları içeren poli(arilen eter)' lerin, intrinsik ve indirgenmiş viskozite ölçümleri, çözünürlük, FTIR Spektrofotometrik inceleme, camsı geçiş sıcaklığı, termooksidatif kararlılık, X-ışınları difraksiyon spektrofotometrik inceleme, alüminyum yüzeye yapışma, çekme kopma mukavemeti ve su absorplama kapasitesi gibi metodlar kullanılarak fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1 Aromatik Bileşiklerin Elektrofillerle Reaksiyonları

2.1.1 Aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları

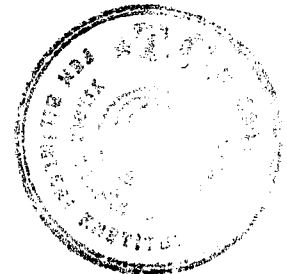
Aromatik bileşiklerin en karakteristik reaksiyonlarından biri, bu bileşiklerin elektrofilik reaktifler ile reaksiyonları sonucu oluşan aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlarda hücum eden grup artı yüklü bir iyon veya bir dipolün artı yüklü ucu olabilir. Ayrılan grup ise elektron çiftini bırakarak ayrılmalıdır (2.1). Elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında, ayrılan grupların en önemlileri, dış yörüngelerini tamamlamak için gereken elektron çiftleri olmadan varolabilen zayıf Lewis asitleridir (Solomons, 1978).



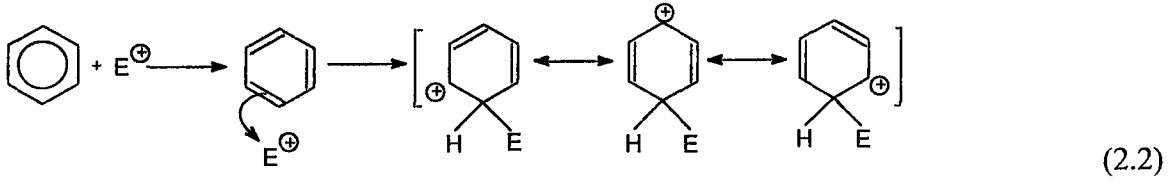
2.1.1.1 Aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyon mekanizması

Benzen, π elektronları nedeniyle elektrofilik saldırılardan kolaylıkla etkilenir. Benzenin dış kabuğundaki 6π elektronu nedeniyle özel bir kararlılığa sahiptir ve bu nedenle bir elektrofilik saldırı karşısında, katılma reaksiyonu yerine sübstitüsyon reaksiyonu verir. Benzenin π sistemine elektrofillerin saldırısı sonucu, σ kompleksi veya arenyum iyonu olarak tanımlanan bir delokalize karbokatyon oluşur.

Birinci adımda; elektrofil, benzen halkasının bir karbonuna σ bağı oluşturmak için π sisteminin iki elektronunu kullanır. Kompleks oluşumu sırasında bir karbon sp^3 hibritleşir ve σ kompleksinin geriye kalan dört π elektronu, kalan beş sp^2 karbonuna delokalize olur (2.2).



1. Adım:



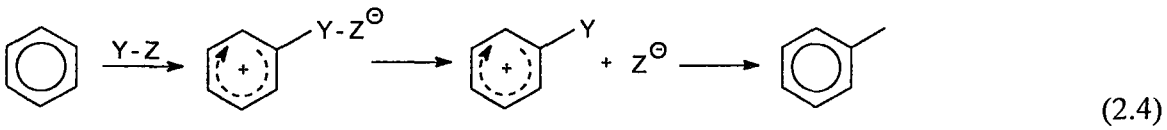
2. Adım:



İkinci adımda; σ kompleksi, elektrofil taşıyan karbondan bir proton ayırır. Bu protonu karbona bağlayan iki elektron π sisteminin bir parçası olur. Elektrofil taşıyan karbon sp^2 hibritleşmiş olur ve tümüyle dolu 6 delokalize π elektronlu bir benzen türevi oluşturur (2.3).

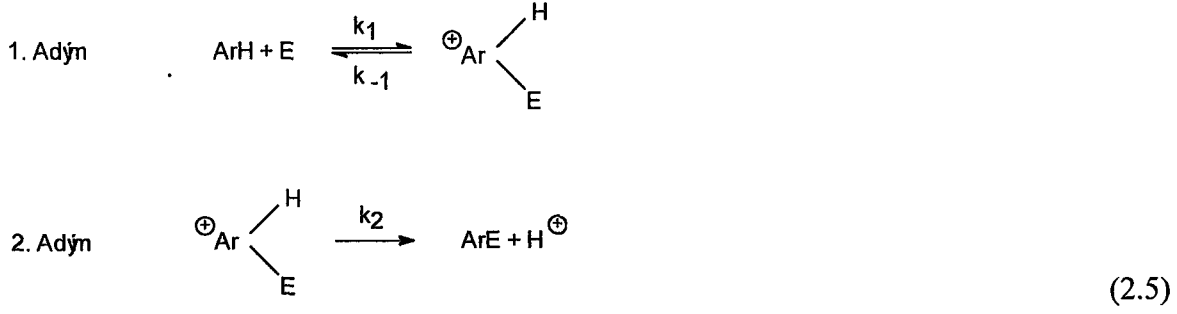
Aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonunda, σ kompleksinin oluştuğu adım, reaksiyon hızını belirleyici kademedir ve ikinci adım, birinci adıma göre daha hızlı gerçekleşir. Reaksiyon ikinci mertebededir.

Eğer hücum eden grup bir dipolse, ara ürün eksi yüklüdür (2.4).



σ Kompleksinin oluşum mekanizması aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Solomons, 1978, March, 1992).

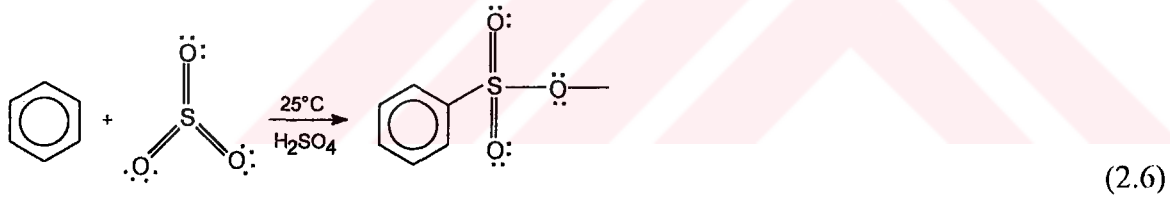




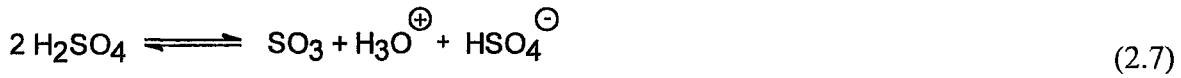
2.1.1.2 Aromatik bileşiklerin sülfolanması

Aromatik bileşiklerin sülfonik asit türevleri, sülfonasyon reaksiyonu ile elde edilirler. Sülfolama reaktifi olarak genellikle derişik H_2SO_4 , dumanlı H_2SO_4 , SO_3 ve ClSO_2OH kullanılır (Solomons, 1978).

Benzen, oda sıcaklığında dumanlı H_2SO_4 ile reaksiyona girerek benzen sülfonik asit oluşturur (2.6). Bu reaksiyonda elektrofil, SO_3 dür ve derişik H_2SO_4 den, aşağıda gösterilen denge reaksiyonu ile elde edilir (2.7).

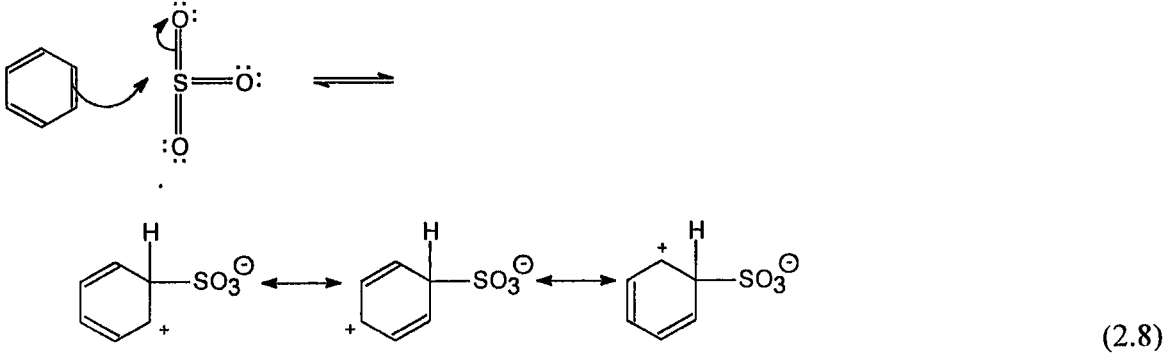


1. Adım:

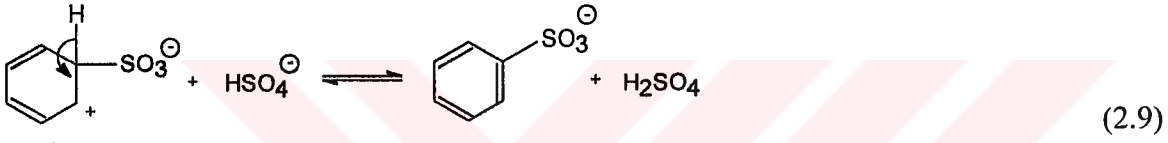


SO_3 ile benzen reaksiyonunun mekanizması aşağıda verilmiştir.

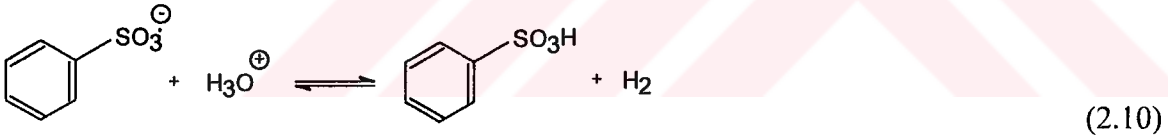
2. Adım:



3. Adım:

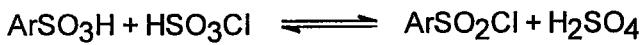
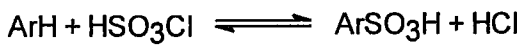


4. Adım:

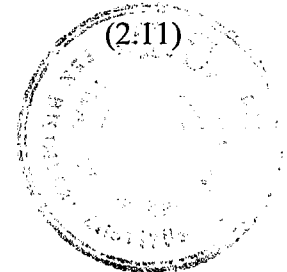


2.1.1.2.1 Halosülfonik asitlerle sülfonasyon reaksiyonu

Aromatik sülfonil klorürler, aromatik bileşiklerin klorosülfonik asit ile halosülfonasyon reaksiyonu sonucu elde edilirler. Klorosülfonik asit, bu reaksiyon koşullarında sülfonik asit, sülfonlar ve sülfonil klorürleri verir (2.11). Bu reaksiyon, bromo ve fluoro sülfonik asitlerle de yürütülmektedir (March, 1992, Taylor, 1990).



(2.11)



2.1.1.2.2 Sülfonilasyon reaksiyonu

Diaril sülfonların hazırlanmasında en sık kullanılan yöntem, aril sülfonil klorürlerin aromatik bileşiklerle Lewis asitleri varlığında verdiği arilsülfonilasyon reaksiyonudur (2.12).



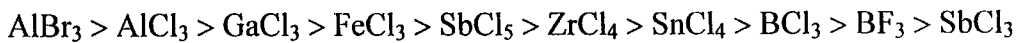
Reaksiyon, karboksilik asit klorürlerin Friedel Crafts reaksiyonu benzeridir. Reaksiyonda kullanılan Lewis asit katalizörlerinin etkinliği $\text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5$ yönünde değişmektedir (Taylor, 1990).

2.1.1.3 Friedel Crafts açılasyonu

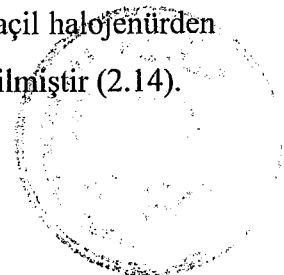
Aril ketonların sentezinde en önemli yöntem olan Friedel Crafts açılasyonu, bir aromatik halkaya açıl grubunun takılması reaksiyonudur (March, 1992, Olah, 1964).

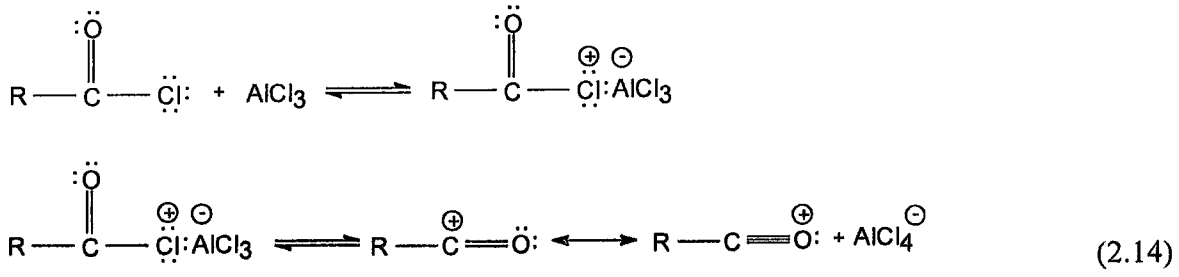


Reaktifler olarak açıl klorürlerden başka karboksilik asitler, anhidritler ve ketinler de kullanılır. R grubu alkil olabildiği gibi aril de olabilir (2.13). RCO grubunun deaktive edici etkisi nedeniyle, halkaya bir grup girdikten sonra reaksiyon yavaşlar. Açıl halojenürleri tümü de kullanılabilmesine karşın, klorürler yaygın olarak kullanılırlar. Halojenürlerin reaktiviteleri, $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ yönünde değişmektedir. Reaksiyonda katalizör olarak Lewis asitler kullanılır. Katalizör reaktivitesi aşağıda verilen sıraya göre azalır (March, 1992, Taylor, 1990).



Friedel Crafts reaksiyonlarında elektrofıl genellikle açilyum iyonudur. Bir açıl halojenürden bir açilyum iyonu oluşur. Açilyum iyonu oluşum mekanizması aşağıda verilmiştir (2.14).

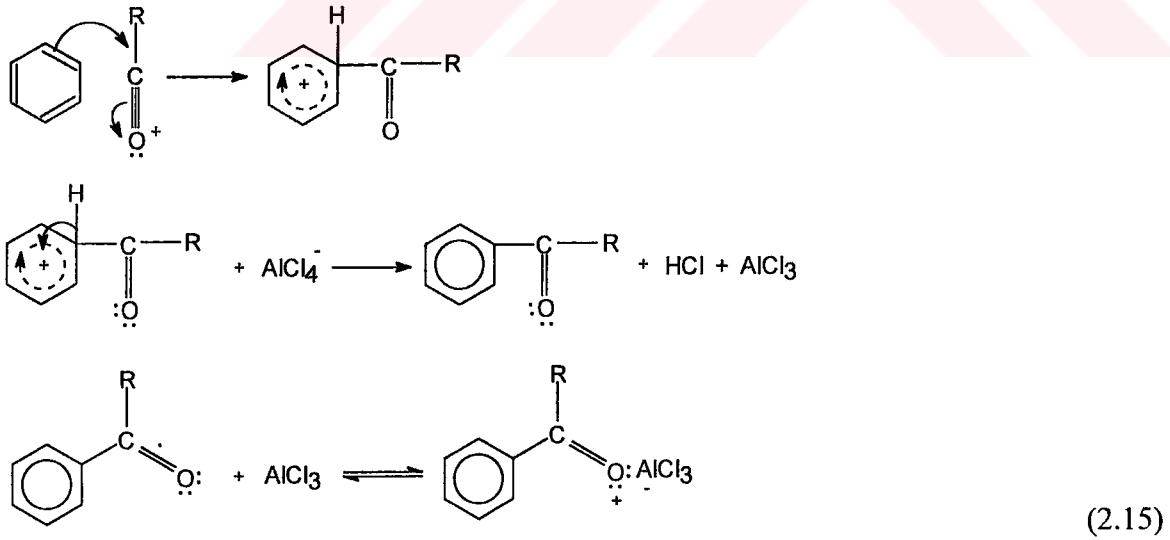


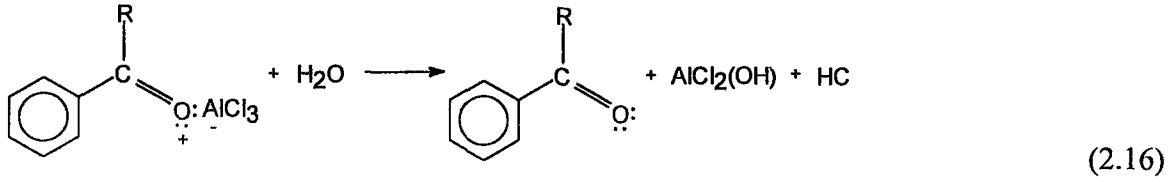


Kullanılan katalizörün ilk molü reaktifin oksijeni ile koordinasyon yapacağından, genellikle 1 mol reaktif için 1 molün biraz üzerinde katalizör kullanılır.

Friedel Crafts açılasyonunun mekanizması tam olarak anlaşılamamasına karşın, şartlara göre iki mekanizmadan biriyle yürüdüğü kabul edilmektedir. Birçok durumlarda, hücum eden grup serbest haldeki veya iyon çifti halindeki açıl katyonudur (2.15).

Mekanizmanın son adımında, alüminyum klorür keton ile kompleks oluşturur. Reaksiyon tamamlandığında, oluşan kompleksin su ile muamelesi sonucunda keton oluşur (2.16) (Solomons, 1978, March, 1992).



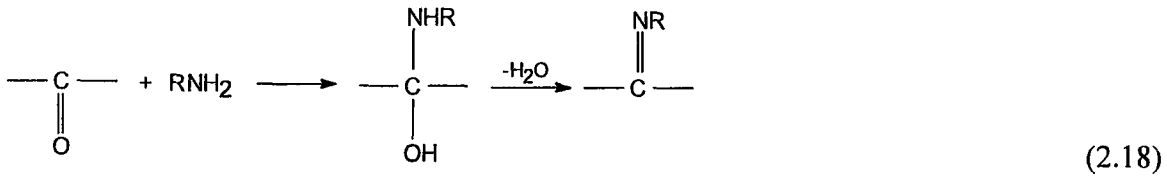


2.2 İmin Sentezi

Primer, sekonder ve tersiyer aminler aldehitlerle ve ketonlarla katılma reaksiyonu vererek farklı tür ürünler oluşturur. Primer aminler, ketonlarla katılma reaksiyonu vererek iminleri oluşturur (2.17).



Azotun hidrojene saldırarak oluşturduğu iminin aksine, bu aminler izolasyon için oldukça stabildir. Buna karşın, karbon veya azot üzerinde en az bir aril grubunun varlığı söz konusu olmadığı durumlarda kolaylıkla bozunurlar. Bir aril grubu varlığında, oluşan bileşik oldukça karardır. Bu tür bileşikler genellikle Schiff bazları olarak isimlendirilirler ve bu reaksiyon Schiff bazlarının sentezi için en ideal reaksiyondur. Söz konusu reaksiyon geridönüşsüz bir reaksiyondur ve reaksiyon verimi oldukça yüksektir (2.18). Reaksiyonun ilk adımında oluşan n-süstitue hemiaminaller su kaybederek kararlı Schiff bazlarını oluşturur (March, 1992).



2.3 Polimerizasyon Reaksiyonları

Polimerizasyon reaksiyonları, monomer adı verilen küçük yapı birimlerinin bir araya gelerek polimer adı verilen ve yapısı içinde yinelenen birimler bulunan büyük molekülleri oluşturdukları reaksiyonlardır. Yapısında bir çeşit yinelenen birim bulunan polimerler



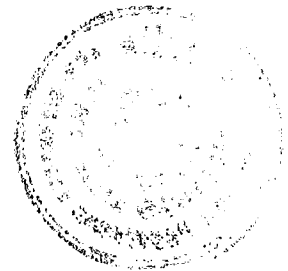
homopolimer, iki çeşit bulunanlar kopolimer, daha fazla bulunanlar ise terpolimer olarak adlandırılır.

Polimerlerin yapılarına göre, Kondenzasyon Polimerizasyonu ve Katılma Polimerizasyonu olarak iki ana grupta sınıflandırılmaları, ilk olarak 1929' da Carothers tarafından yapılmıştır. Daha sonra 1953' de Flory tarafından, mekanizmalarına göre Basamaklı Polimerizasyon Reaksiyonları ve Zincir Polimerizasyon Reaksiyonları olarak sınıflandırılmışlardır (Billmeyer, 1971).

2.3.1 Kondenzasyon polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyon reaksiyonlarına basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Polikondenzasyon reaksiyonlarında, $-OH$, $-COOH$, $-F$ (Cl), $-NH_2$, $-COCl$ gibi fonksiyonel gruplar içeren monomerler kondenzasyon reaksiyonuna girerek, su, metanol, amonyak, hidrojen klorür veya karbon dioksit gibi küçük bir molekül kaybı ile polimer moleküllerini meydana getirirler. Polimerdeki yinelenen birim, reaksiyona giren monomerlerin kondenzasyon ürünüdür. Oluşan polimerin özelliği, reaksiyona giren monomerlerin fonksiyonalitesine bağlıdır. Fonksiyonalite, monomer molekülü başına fonksiyonel grup sayısıdır. Fonksiyonalite ikiden küçükse düşük molekül ağırlıklı kondenzasyon ürünü, ikiye eşitse lineer polimer, ikiden büyükse çapraz bağlı ağ yapısında polimerler elde edilir. Kondenzasyon polimerizasyonunun genel özellikleri aşağıda verilmiştir.

- 1- Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona girebilir.
- 2- Monomer daha reaksiyonun başlangıcında tükenir.
- 3- Reaksiyon süresince polimer molekülünün ağırlığı sürekli artar.
- 4- Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gerekir.
- 5- Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur (Baysal, 1981; Odian, 1970).



2.3.2 Katılma polimerizasyonu

Kondenzasyon reaksiyonlarında polimer elde etmek için fonksiyonalitenin en az iki olması gerekir. Katılma polimerizasyonu reaksiyonlarında ise durum farklıdır. Uzun polimer zincirleri, henüz reaksiyonun başlangıcında çifte bağların veya gerilimli halkaların açılması ile oluşur. Reaksiyonlar zincir reaksiyonları mekanizması ile yürütürler. Polimerdeki yinelenen birim monomerle aynıdır. Monomerler genellikle vinil monomerleridir. Polimerizasyon reaksiyonu, çifte bağların açılarak oluşan aktif merkezin yeni monomerler katması esasına dayanır.

Aktif merkez bir anyon veya katyon olabildiği gibi serbest radikalde olabilir. Serbest radikaller, genellikle başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden bir radikal verir. Çok kısa süre içinde çok sayıda monomer molekülü büyütmekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülleri oluşur.

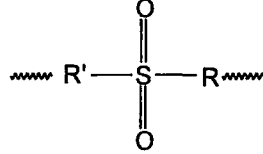
Katılma polimerizasyonunun genel özellikleri:

- 1- Monomerler sadece büyüme reaksiyonunda tek tek zincire katılırlar.
- 2- Monomer konsantrasyonu giderek azalır.
- 3- Makromoleküller bir anda oluşurlar. Polimerin molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir.
- 4- Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar fakat molekül ağırlığı reaksiyon süresince pek az değişir.
- 5- Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek polimer ve çok az oranda (10^{-8} i kadar) büyütmekte olan radikal zincirleri bulunur (Baysal, 1981; Billmeyer, 1971; Odian, 1970).

2.4 Poli(arilen eter)' ler

2.4.1 Poli(arilen eter sülfon)' lar

Polisülfon, poli(etersülfon) ve poli(arilsülfon)' ların genel tanımı olan sülfon polimerleri, ana zincirinde;



tekrarlanan birimi içeren, yüksek performanslı mühendislik polimerleridir. Hem aromatik, hem de alifatik yapıda olabilen polisülfonlar ilk olarak, 1965 yılında Union Carbide Corporation tarafından Bakalit Polisülfonu ismi altında üretilmeye başlanmıştır. Günümüzde, ilk defa Union Carbide Corp. tarafından piyasaya çıkarılan ve daha sonra Amaco tarafından satın alınan Udel ticari isimli polisülfon, en yaygın olarak kullanılan polisülfondur (Johnson, 1978). 1967 yılında 3M Company, Astrel 360 poli(aril sülfon)' u piyasaya çıkarmıştır. Günümüzde bu polimerin üretimi ve pazarlanması Carborandum Company tarafından yapılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bir diğer sülfon polimeri, 1977 yılında ICI Ltd. tarafından üretimine başlanmış olan Victrex poli(eter sülfon)' dur (Jones, 1977). Bu sınıfta yer alan bir diğer polimer ise 1978 yılında Union Carbide Corp. tarafından piyasaya çıkarılan Radel ticari isimli poli(fenilsülfon)' dur (Johnson, 1978).

Bu polimerlerin yapıları Çizelge 2.1' de verilmiştir. Her bir polimerin en karakteristik özelliği, diarilsülfon grubu içermesidir. Kükürt atomunun en yüksek derecede oksidasyon konumunda oluşu ve para pozisyonunda olan sülfon grubunun yüksek rezonans etkisinin bir sonucu olarak bu polimerler, oldukça üstün oksidasyon dayanımına ve termal kararlılığa sahiptirler. Bu polimerlerin ana zincirindeki diğer gruplar, polimere istenilen ilave özellikler kazandırır. Udel polisülfondaki izopropiliden grubu, polimere erimiş halde işlenebilirlik özelliği kazandırır. Eter bağları, bağlı olduğu zincirdeki grupların dönmesini, böylece bu tip



polimerlerin tokluğunun iyileştirilmesini sağlar. Yüksek darbe dayanımı (high strength) ve elastiklik (modulus) özellikleri, polimer ana zincirindeki fenil halkalarının varlığının bir sonucudur. Polimerin neme, asidik ve bazik ortamlara dayanıklılığı polimerdeki tüm bağların hidrolitik kararlılığından kaynaklanmaktadır (Mark et al, 1982).

Polisülfonlar genellikle sert ve sağlam, şeffaf, ısıya dayanıklı, endüstriyel termoplastik işleme metodları ile işlenebilen termoplastiklerdir ve camsı geçiş sıcaklıkları 180-250 °C arasındadır. Yukarıda açıklanan özelliklerinin yanı sıra bu tip polimerler 150-200 °C sıcaklık aralığında sürekli olarak kullanılmaya elverişlidir (Mark et al, 1969) .

2.4.1.1 Poli(arilen eter sülfon)' ların fiziksel özellikleri

Poli(arilen eter sülfon) (PAES)' lar; ısısal ve oksidatif kararlılıkları, yüksek sıcaklıklarda sert zincir yapılarını koruyabilmeleri gibi özellikleri ile tanımlanırlar. Bu özellikler, polimer ana zincirindeki kimyasal bağların çok dayanıklı oluşundan ve içerdiği difenil sülfon grubunun karakteristik davranışlarından kaynaklanmaktadır. Bu grup aromatik yapıda olup yüksek rezonans derecesine sahiptir. Bu nedenle, ısı veya iyonize radyasyon formundan fazla miktardaki bağlı enerji zincir bölünmesi olmaksızın harcanabilir veya çapraz bağlanma oluşur. Rezonansın bir sonucu olarak, difenil sülfon grubunu oluşturan atomlar, uzaysal konfigürasyonda kararlıdır (Elvers et al, 1992).

Fizikokimyasal özellikler

Poli (arilen eter sülfon)' lar polar yapıdadır ve çözünürlükleri bu yapıya bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu polimerler, dimetilsülfoksit (DMSO), dimetilformamid (DMF), n-metilpirolidon (NMP), dimetilasetamit (DMAc) gibi dipolar aprotik çözücülerde, diklormetan, klorobenzen, kloroform gibi klorlu çözücülerde kolaylıkla çözünmektedir.



Çizelge 2.1 Ticari olarak kullanılan poli(arilen eter sülfon)' lar

Ticari ismi	Yapısı	Üreticisi	T _g (°C)
Udel Polisülfon		Union Carbide Corp.	190
Astrel 360 Poliarilsülfon		Carborundum Company	290
Victrex Polietersülfon		ICI Americas, Inc.	223
Radel Polifenilsülfon		Union Carbide Corp.	190

Polisülfonlar az miktarda su absorblamalarına rağmen, bu durum polimerin boyutlarını ve mekanik özelliklerini etkilemez. Hidrolize oldukça dayanıklı polimerlerdir. Seyreltik asit ve bazlara karşı kararlıdır, ancak derişik sülfirik asit ve nitrik asit ile muamele edildiklerinde bozunurlar. PAES' lar, sulu mineral asitlere, bazlara ve tuzlara karşı üstün çevresel germe-çatlama (environmental stress cracking) dayanımı (ESCR) gösterirler. Yağa, alkollere, deterjanlara, sulu klor çözeltisine ve alifatik hidrokarbonlara olan dayanımları da oldukça yüksektir. Buna karşın genellikle polar ve klorlu organik çözücüler, aromatik hidrokarbonlar poli(arilen eter sülfon)larda, özellikle yüksek sıcaklıklarda, germe-çatlamalarına (stress cracks) neden olurlar. PAES' ların çözücülere karşı olan dayanımları, polimer sistemi içindeki kristalin bileşenlerinin varlığı ile artar (Wu, 1987).

PAES' ların çoğunun, 200 °C ın altında β ve γ ışınlarına dayanıklı oldukları bulunmuştur. Alifatik izopropiliden birimi içeren polisülfonlar daha az kararlıdır ve düşük sıcaklıklarda homolitik parçalanma mekanizması üzerinden metan açığa çıkararak bozunurlar. PAES' lar UV ışınlarına karşı da sınırlı bir dayanım gösterirler. Bu tür uygulamalar için karbon siyahı ile stabilize edilmiş malzemelerin kullanılması önerilmektedir (Brown et al, 1979).

Birçok çözücülerde kolaylıkla çözünebilir olmaları nedeniyle polisülfonların molekül ağırlıkları çeşitli yöntemlerle saptanabilmektedir. Bunun için en yaygın yöntem jel geçirgenlik kromatografisi yöntemidir. Ticari polisülfonların molekül ağırlığı sayı ortalaması onbinler (40.000-50.000) mertebesindedir. Udel polisülfonun bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.2' de verilmiştir (Elvers et al, 1992).

Termal özellikleri

PAES' ların büyük çoğunluğu amorf (camsı) polimerlerdir. +150 -180 °C servis koşullarında kullanılabilen sert, şekil verilebilen (ductile) malzemelerdir. Tüm aromatik PAES' ların yumuşama davranışları, geniş bir aralıkta değişen ve tekrarlanan birimlere bağlı olan camsı geçiş sıcaklıkları ile saptanır. Polimerdeki tekrarlanan birimlere göre camsı geçiş



Çizelge 2.2 Udel polisülfonun fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Renk	Amber
Berraklık	Geçirgen, %5 belirsizlik
Refraktif index	1.633
Koku	Yok
Yoğunluk, g/cm ³	1.24
Camsı geçiş sıcaklığı (T _g), °C	190
Su absorpsiyonu, % ağı.	0.3

sıcaklıklarındaki değişim Çizelge 2.3' de görülmektedir. Polimer zincirinde yer alan aromatik halkalar, zincirin sertliğini, eter bağları ise zincirin esnekliğini artırır. Polimer ana zincirinde tekrarlanan birimdeki sülfonil gruplarının eter bağlarına olan oranındaki artış, T_g 'yi arttırmaktadır.

Ayrıca bifenil gruplarının varlığı da zincir sertliğini ve T_g 'yi önemli boyutlarda arttırmaktadır (örneğin Radel R) (Wu, 1987). Polimer ana zincirindeki kuvvetli bağlar nedeniyle polisülfonların ısısal (termal) kararlılığı oldukça yüksek olup bunun sonucu olarak da işleme sırasında 400 °C'ın altındaki sıcaklıklarda kararlıdır. Udel polisülfondaki alifatik izopropiliden grubu nedeniyle polimerin ısısal bozunma (termooksidatif) kararlılığı, tümüyle aromatik polisülfonlara göre daha azdır. Bu nedenle T_g sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda sürekli kullanımları kısıtlıdır.

Mekanik özellikleri

Polisülfonların yüksek darbe dayanımı (high strength) ve kolaylıkla şekil verilebilme (ductility) özellikleri nedeniyle, bunlardan imal edilmiş malzemeler son derece dayanıklı ve darbelere karşı dirençlidirler. Ayrıca, polisülfon zincirindeki polar grupların varlığı, polimere oldukça yüksek bükülme (flexural) modulus özelliği de kazandırır.

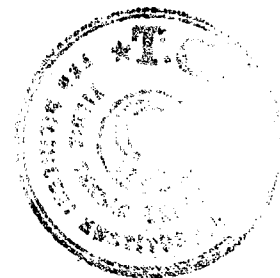


Çizelge 2.3 Bazı önemli poli(arilen eter sülfon)' ların camsı geçiş sıcaklıkları

Tekrarlanan birim	T _g (°C)
	210
	230
	230
	265
	280
	290

Polisülfon, dayanıklılık özelliğini oda sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda da korur. Örneğin -65.5 °C'deki gerilme dayanımı 100 ft-lb / in² dir. Polisülfon, 190 °C'deki temel geçiş sıcaklığına (T_g) ek olarak -100 °C civarında düşük bir ikinci mertebe geçiş sıcaklığına (T_g) sahiptir. Camsı polimerlerin oda sıcaklığında üstün mekanik özellikleri sahip olmaları, düşük sıcaklıklardaki bu geçişin bir sonucudur (McKetta, 1992).

Polisülfonlar; polikarbonat, polyester ve polieterimidlere oranla son derece üstün hidrolitik kararlılığa sahiptirler ve otoklav içinde 140 °C'de 1000 tekrarlanan işlem uygulandığında, mekanik özelliklerinde önemli bir değişiklik gözlenmez (Robeson, 1983).

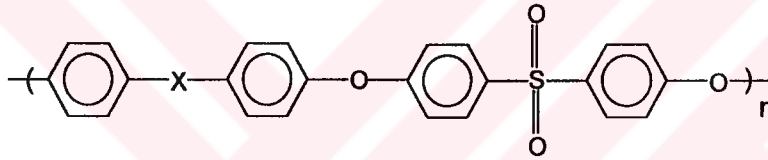


Elektriksel özellikleri

Polisülfonlar çok değişik ortam koşullarında üstün elektriksel özelliklerini koruyabilmektedir. Buna örnek olarak, 176.6 °C sıcaklıkta 1.5 yıl süresince kullanılırsa elektriksel özellikleri fazla değişmemektedir. Geniş sıcaklık aralığında (0-180 °C) düşük ve sabit yüksek frekanslarda (1-10 GHz) dielektrik sabitinin (3.0-3.5) ve dağılma kayıp (dissipation) faktörünün (0.001-0.01) civarında olmaları, mikrodalga fırın kapları ve baskı devre kartlarında (printed wiring board) kullanımlarına imkan verir (Elvers et al, 1992).

2.4.1.2 Poli(arilen eter sülfon)' larda zincir yapısının polimerin fiziksel özelliklerine etkileri

Genel formülü;



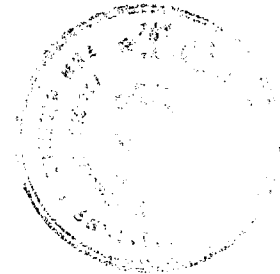
olan PAES' ların fiziksel özellikleri zincir yapısına bağlı olup, polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan monomerlerdeki -X- grupları değiştirilerek incelenmektedir. Polimerin en önemli özelliklerinden biri olan T_g 'nın - X - grupları ile değişimi Çizelge 2.4' de görülmektedir (Wu, 1987).

Örneğin - X - grubu eter, tiyo veya metilen grubu gibi esnek gruplardan biri ise, T_g yaklaşık olarak 180 °C civarındadır. Metilen grubunun hidrojenlerinin, alkil veya aril grupları ile yerdeğiştirmesi sonucunda zincirin esnekliği azalır ve buna bağlı olarak da T_g düşer. Karbonil ve sülfonil gibi, aromatik halkalarla konjugasyona girebilen polar gruplar zincir sertliğini ve dolayısı ile T_g ' yi artırır.



Çizelge 2.4 Kullanılan bisfenoldeki fonksiyonel grupların poli(arilen eter sülfon)' ların camı geçiş sıcaklıklarına (T_g) etkileri

- X -	$T_g(^{\circ}\text{C})$
—S—	175
—O—	180
$\text{—CH}_2\text{—}$	180
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	185
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	200
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—} \end{array}$	205
$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{—C—} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	205
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array}$	205
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{—C—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	220



2.4.2 Poli (arilen eter keton)' lar

1960' lı yıllarda ticari olarak üretilmeye başlayan poli(arilen eter keton) (PAEK)' lar, polimer ana zincirinde eter ve keton bağları içeren polimerlerdir (Goodman et al, 1964). İlk sentezlenen poli(arilen eter keton)' lar Friedel Crafts açılasyon gibi çeşitli aromatik elektrofilik sübstütüsyon reaksiyonları ile sentezlenmekteydi.

Elde edilen polimerlerin çözünürlük problemleri nedeni ile polimerizasyon reaksiyonunun, kuvvetli asidik ortamlarda yapılabilmesi gibi çeşitli modifikasyon çalışmaları yapılmıştır (Iwakura et al, 1968).

Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile ilk poli(arilen eter keton) sentezi 1960' lı yılların sonlarında gerçekleşmiştir (Johnson et al, 1967). Fakat sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıklarının düşük olması sonucu mekanik özellikler gibi bazı fiziksel özellikleri tespit edilememiştir. Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan çözücü ortamları değiştirilerek problemler giderilmeye çalışılmıştır (Attwood et al, 1981). Poli(arilen eter keton)' ları ticari olarak üreten en önemli firma ICI' dır (Vitrex PEEK ve PEK) (Taylor, 1978).

Yüksek sıcaklığa dayanıklı termoplastik bir malzeme olan PEEK' ların, kablo kaplama, enjeksiyon kalıplama, film ve yüksek performanslı kompozit parça üretimlerinde matriks reçine olarak önemli kullanım alanları vardır. PEEK' in tümüyle aromatik yapıda oluşu yüksek sıcaklıklara karşı kararlı olma özelliğini, ayrıca polimerin kristalin yapıda oluşu da organik çözücülere olan dayanımlarını arttırmaktadır (Rose et al, 1977). Ticari olarak kullanılan bazı PAEK' lar Çizelge 2.5' de görülmektedir.

2.4.2.1 Poli(arilen eter keton)' ların fiziksel özellikleri

Fizikokimyasal özellikler



Tümtüyle aromatik yapıdaki PAEK' lar, polimer ana zincirindeki polar gruplar arasındaki kuvvetli bağlar nedeniyle semikristalin yapıdadır. Ticari PAEK' ların birçok arzu edilen özellikleri, polimerin normal işleme koşulları altında kristalinite derecesini arttırma eğiliminde oluşundan kaynaklanmaktadır (Dawson et al, 1980).

PAEK'ların semikristalin morfolojisi, çözücülere karşı son derece dayanıklı oluşları ile yakından ilgilidir. PEEK, bilinen birçok çözücülerde çözünmez. Sadece oda sıcaklığında, kuvvetli asidik ortamlarda (örneğin derişik H_2SO_4 , HF ve triflorometan sülfonik asit) çözünmektedir. Polimer, camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda bazı çözücülerde çözünmektedir (örneğin, difenil sülfon, , benzofenon, 1-kloronaftalen ve bazı yüksek kaynama noktalı esterler) (Elvers et al, 1992).

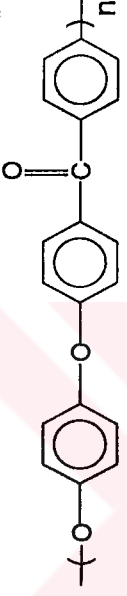
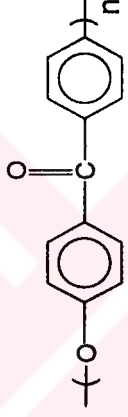
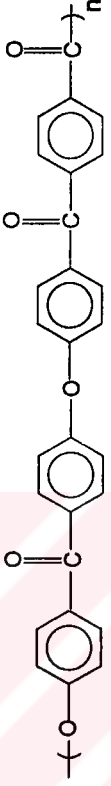
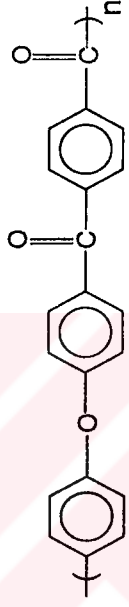
PEEK, az miktarda su absorplar. Ayrıca komşu elektronegatif grupların aktive ettiği bir hidrojen atomu içeren çözücüler ve diklormetanı absorplama eğilimlerinde tespit edilmiştir (Stober et al, 1984).

PAEK' ların bilinen çözücülerde çözünmez oluşları, polimerlerin moleküler ağırlıklarının belirlenmesinde problemlere neden olmaktadır. Derişik H_2SO_4 kullanılarak ışık saçılımı (light scattering) ve viskozimetrik metodlarla molekül ağırlıkları ölçülebilmektedir. Ayrıca bu konuda yüksek sıcaklık jel geçirgenlik kromatografisi metodunun uygulanabilmesi için çalışmalar devam etmektedir (Devaux et al, 1985). Ticari PAEK' ların molekül ağırlığı sayı ortalaması onbinler mertebesindedir.

PAEK' ların sert çubuk şeklinde bir aromatik zincire sahip olmaları nedeniyle iyonize radyasyona ve kimyasallara karşı son derece dayanıklıdır. PEEK' u parçalayabilen reaktifler arasında klor, brom ve derişik HNO_3 en önemlileridir. PAEK' ların derişik H_2SO_4 içinde çözünmeleri, iki eter bağı ile substitue aromatik halkaların monosülfonasyonuna yolaçabilir (Jin et al, 1985).



Çizelge 2.5 Ticari olarak kullanılan bazı poli(arilen eter keton)'lar

Polimer	Üretici	Ticari ismi	Formülü	T _g (°C)	T _m (°C)
Poli(eter eter keton)	ICI	Victrex PEEK		143	343
Poli(eterketon)	ICI	Victrex PEK		155	365
Poli(eterketoneter ketonketon)	BASF	PEKEKK (Ultrapek)		175	375
Poli(eterketonketon)	DuPont	PEKK		156	338

Diğer poliaromatiklerde olduğu gibi PEEK' da UV ışınına karşı dayanıklılığı fazla değildir. Ancak bu problem sadece yoğun güneş ışığı ortamlarında ciddi sonuçlar yaratmakta, bu problemin giderilmesi için de polimer içine uygun pigmentlerin ve katkı maddelerinin ilave edilmesi (örneğin karbon siyahı) önerilmektedir. PEEK' un bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.6' da verilmiştir (Elvers et al, 1992).

Çizelge 2.6 PEEK' in fiziksel özellikleri

Özellik	Değer
Renk	Amber
Berraklık	Şeffaf
Koku	Kokusuz
Spesifik gravite	
Amorf	1.256
Tümüyle kristalin	1.320
Maksimum kristalinite (%)	48
Camsı geçiş sıcaklığı, T_g (°C)	143
Erime noktası, T_m (°C)	334
Su absorpsiyonu % ağı.	0.5

Termal özellikleri

Amorf yapıdaki PEEK' un Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile gerçekleştirilen ısıtma işlemi (annealing) sonucunda 148 °C de T_g , 180 °C de kristalizasyon ekzotermi ve maksimum 334 °C de erime endotermi gözlenmektedir (Blundell et al, 1983). Polimer zincirindeki karbonil gruplarının eter gruplarına oranındaki artış, PAEK' ların T_g ve T_m ' ini arttırmaktadır. Buna örnek olarak, PEK (T_g =160 °C, T_m =365 °C) verilebilir (Elvers et al, 1992).

İzotermal kristalizasyon çalışmaları PEEK' un oldukça hızlı kristallendiğini göstermiştir (Blundell et al, 1983). Normal işleme koşullarında genellikle kristalinite derecesi % 24-35 arasında değişmektedir.

Poli(arilen eter keton)' larda ısıtıl işlemin (annealing) kristalizasyona olan etkilerinin incelenmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir (Ostberg et al, 1987; Wang et al, 1996; Bas et al, 1995; Cebe et al, 1986).

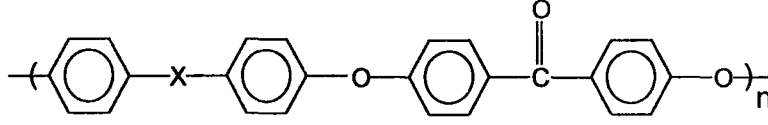
PAEK' ların termal kararlılıkları oldukça yüksektir. Erimiş haldeki PEEK 400 °C de 1 saatlik süre içinde kararlıdır. 300 °C ın üstündeki sıcaklıklarda çapraz bağlanma söz konusu olabildiği için polimerin termo-oksidatif kararlılığı düşer. Polimerdeki bakır içeren safsızlıklar termal parçalanmayı hızlandırmaktadır (Prime et al, 1986).

PAEK sentezinde kullanılan bisfenollerin fonksiyonel gruplarının polimerin camsı geçiş sıcaklıklarına olan etkileri Çizelge 2.7' de verilmiştir (Wu, 1987). Aromatik nükleofilik polikondenzasyon yöntemi ile hazırlanmış PAEK' larda, kullanılan aromatik bisfenol bileşiğinin yapısında -O- gibi esnek grupların varlığı, polimerin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü, buna karşın polimer ana zincirinde kuvvetli elektron çekici karbonil grubunun varlığının yanı sıra, sülfon gibi grupların da yer almasının ise, polimerin camsı geçiş sıcaklığı arttırdığı tespit edilmiştir. PEEK' un termal özellikleri Çizelge 2.8' de verilmiştir.

Mekanik özellikleri

PEEK ve PEK' un yüksek oranda kristalinite göstermeleri nedeniyle eğme ve çekme dayanımları oldukça yüksektir. Bu özellikler, T_g ' nin üstündeki sıcaklıklarda belirgin bir şekilde düşmekte, kristalin erime bölgesine yakın sıcaklıklarda ise arzu edilen değerlere ulaşılmaktadır. Bu nedenle en uygun işleme sıcaklıkları 300-350°C olarak öngörülmektedir. PEEK' un çeşitli koşullarda gerçekleştirilen ısıtıl işlem (annealing) çalışmaları sonucunda, polimerin geçirdiği ısıtıl işlemlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini göstermiştir (Jar et al, 1992).

Çizelge 2.7 Bisfenoldeki fonksiyonel grupların PAEK' ların camsı geçiş sıcaklıklarına etkileri



-X-	T _g (°C)
—O—	150
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	155
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{—C—} \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	175
$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{—C—} \\ \\ \text{CF}_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{—S—} \\ \\ \text{O} \end{array}$	205

PAEK' lar çam ve karbon fiberlerle takviye edilerek mekanik özellikleri ve ısısal kararlılıkları artırılabilir. Ticari olarak kullanılan PAEK' lar oldukça sert ve bu nedenle aşınma dayanımları çok yüksek malzemelerdir.

Elektriksel özellikleri

PEEK çok iyi bir yalıtkan olduğu için hacimsel dirençleri çok yüksektir. Elektromanyetik radyasyon için düşük dağılma (dissipation) faktörüne sahiptir. Bu özelliklerini T_g ' nin üstündeki sıcaklıklarda da korurlar (Elvers et al, 1992). PAEK' ların elektriksel yalıtkanlık özelliklerinin araştırılması üzerine olan çalışmalar devam etmektedir (Kim et al, 1995).

Çizelge 2.8 PEEK' un termal özellikleri

Özellik	Değer
Camsı geçiş sıcaklığı, T_g (°C)	143
Erime noktası, T_m (°C)	334
Max. kristalizasyon sıcaklığı (°C)	
Erimiş hal	256
Katı hal	185
İşleme sıcaklık aralığı (°C)	371-399
400°C de ısısal kararlılık (saat)	>1
Isısal genleşme katsayısı (°C ⁻¹)	5.5×10^{-5}

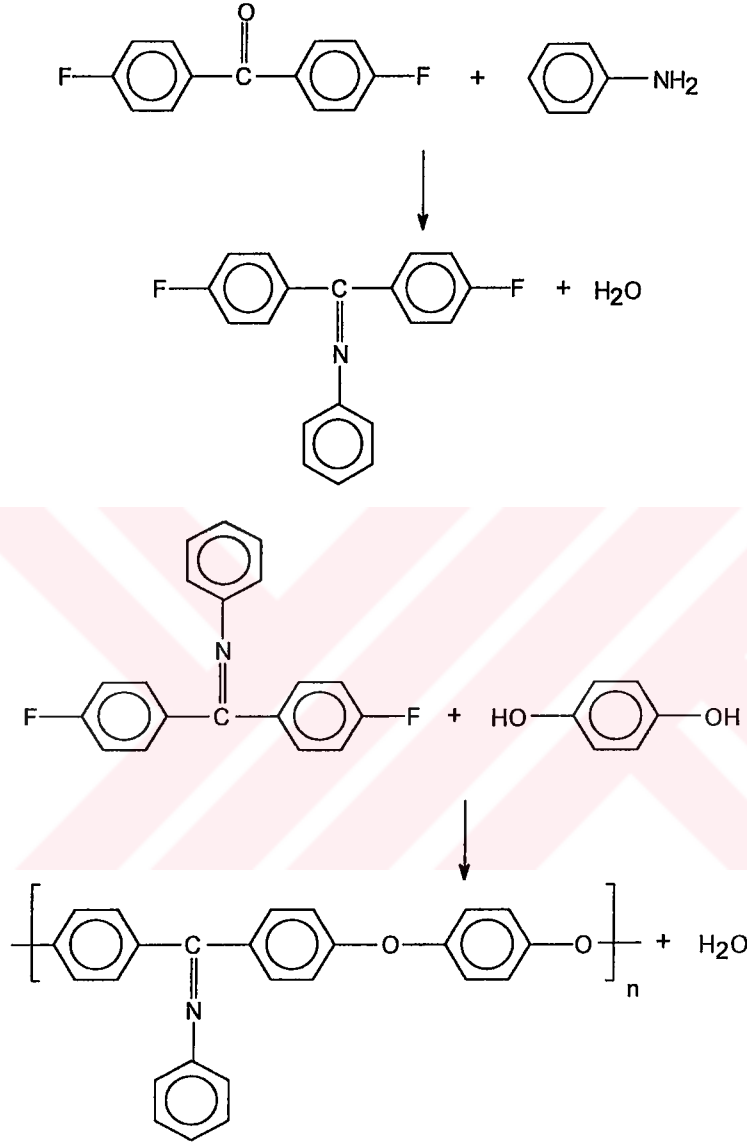
2.4.2.2 Poli(arilen eter ketimin)' ler

Bu kapsamda yapılan çalışmalar, farklı yapılarda ve kolay işlenebilir yeni PAEK' ların sentezine yönelik sürdürülen araştırmaların yanısıra, ticari olarak üretilmekte olan PAEK' ların bilinen en önemli problemlerinden olan çözünmezlik engelinin aşılması konusunu kapsamaktadır. Polimer ana zincirinde yer alan karbonil grupları nedeniyle sert-çubuk (rigid-rod) yapısına sahip olan PAEK' ların çözünürlükleri, polimer yapısına büyük grupların sokulması, polimer zincirinin simetrisinin bozulması ve ana zincir üzerindeki karbonil gruplarının, uygun bir yöntemle bloke edilmesi gibi yöntemlerle arttırılmaya çalışılmaktadır (McGrath et al, 1994).

Yukarıda sayılan yöntemlerden biri olan, polimer ana zincirindeki karbonil gruplarının bloke edilerek inaktif hale sokulmasına yönelik çalışmalar ilk olarak Mohanty ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir.

Bu araştırmanın ilk aşamasında, aromatik dihalojenür monomeri olarak kullandıkları 4,4'-diflorobenzofenon, anilin ile reaksiyona sokularak 4,4'-diflorobenzofenon-N-fenilimin

sentezlenmiş ve bu monomerin hidrokinon ile aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda, PAEK' un amorf yapıdaki ketimin fonksiyonel grublu ara ürünü elde edilmiştir. Reaksiyonun sentez mekanizması Şekil 2.1' de görülmektedir.

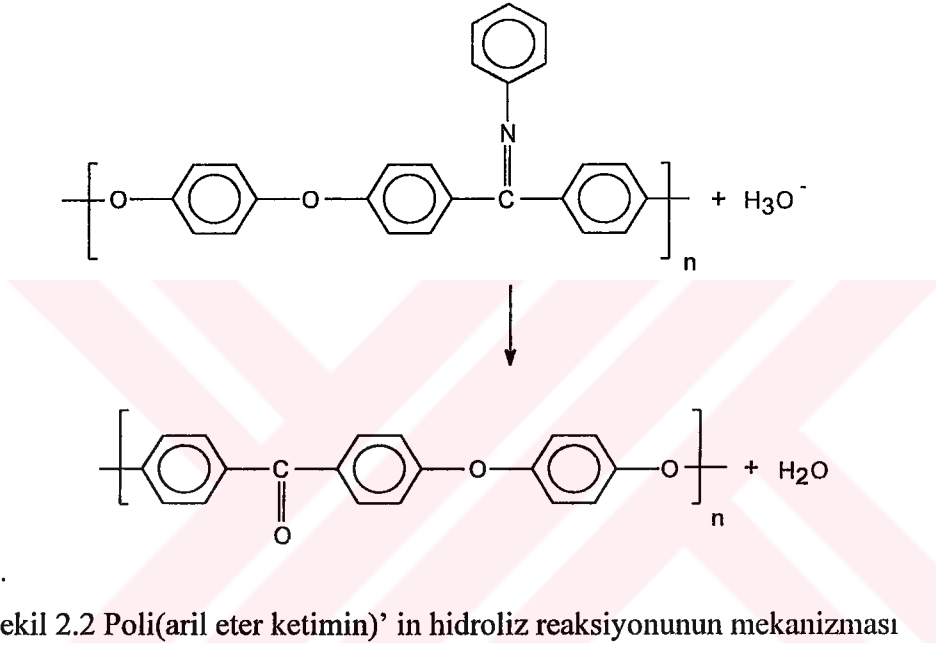


Şekil 2.1 Poli(aril eter ketimin) sentez mekanizması

Çalışmanın ikinci aşamasında, sentezlenen poli(aril eter eter ketimin), zayıf asidik koşullar altında hidroliz edilerek PAEK elde edilmiştir (Mohanty et al, 1987). PAEK' un sert-çubuk



(rigid-rod) yapısı nedeniyle, polimerizasyon reaksiyonu sırasında, oluşan polimer molekülü belirli bir molekül ağırlığına erişince çökmekte, bu nedenle polimerde zincir uzaması yeterince gerçekleşmemekte ve oluşan polimerin molekül ağırlığı düşük olmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonunda kullanılan aromatik dihalojenür monomerinin ketimin fonksiyonel grubu içermesi ile oluşan polimer molekülünün çökmesi engellenmiş ve sentezlenen poli(aril eter ketimin)' in hidroliz reaksiyonu sonucunda elde edilen PAEK' un molekül ağırlığı arttırılmıştır (Mohanty et al, 1987). Hidroliz reaksiyonunun mekanizması Şekil 2.2' de görülmektedir.

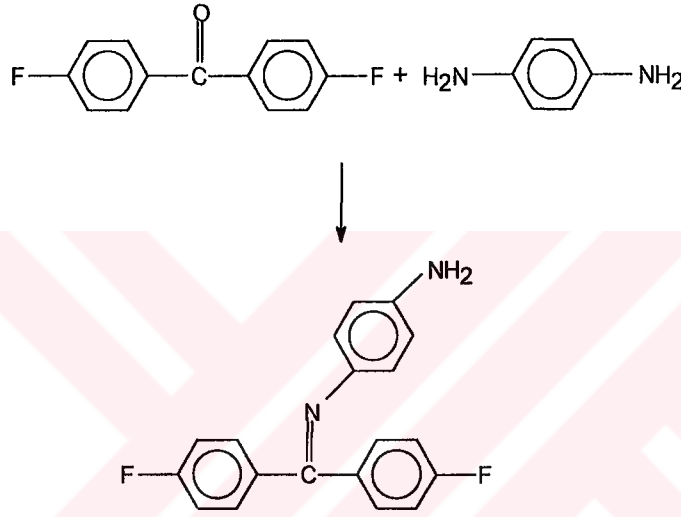


Mohanty ve çalışma arkadaşlarının bu çalışmalarının bir başka uygulaması niteliğindeki bir diğer çalışmaları da PAEK' ların aromatik diaminlerle çapraz bağlanma reaksiyonlarına yöneliktir. PAEK sentezinde kullandıkları dihalojenür monomeri olan 4,4'-diflorobenzofenonu 4,4'-diaminobenzen ile reaksiyona sokarak, monomerdeki karbonil grubunu ketimin fonksiyonel grubuna dönüştürmüşlerdir. Amin fonksiyonel gruplu dihalojenür monomerinin sentez mekanizması Şekil 2.3' de görülmektedir. Çalışmanın ikinci aşamasında, amin fonksiyonel grubu içeren bu yeni monomeri belirli oranlarda kullanarak sentezlenen PAEK' un çapraz bağlanma reaksiyonlarına çalışmışlardır (Mohanty et al,1992). Çapraz bağlanabilen gruplar içeren poli(arilen eter keton) sentez mekanizması Şekil 2.4' de görülmektedir.



2.4.3 Poli(arilen eter keton sülfon)' lar

Semi kristalin yapıya sahip PAEK' lar ve yüksek T_g ' ye sahip PAES' lar üzerine yapılan araştırmalar, bu iki tip termoplastik mühendislik polimerlerinin üstün özelliklerini taşıyan yeni homo ve kopolimerlerin sentezini gündeme getirmiştir. Gerek PAEK ve PAES bloklarından oluşan kopolimerler, gerekse polimer ana zincirinde sülfon, keton ve eter grupları içeren homopolimerlerin sentezleri üzerine yapılan araştırmalar güngeçtikce artmaktadır. Henüz bu tür homo ve kopolimerler ticari olarak üretilmeye başlanmamıştır.



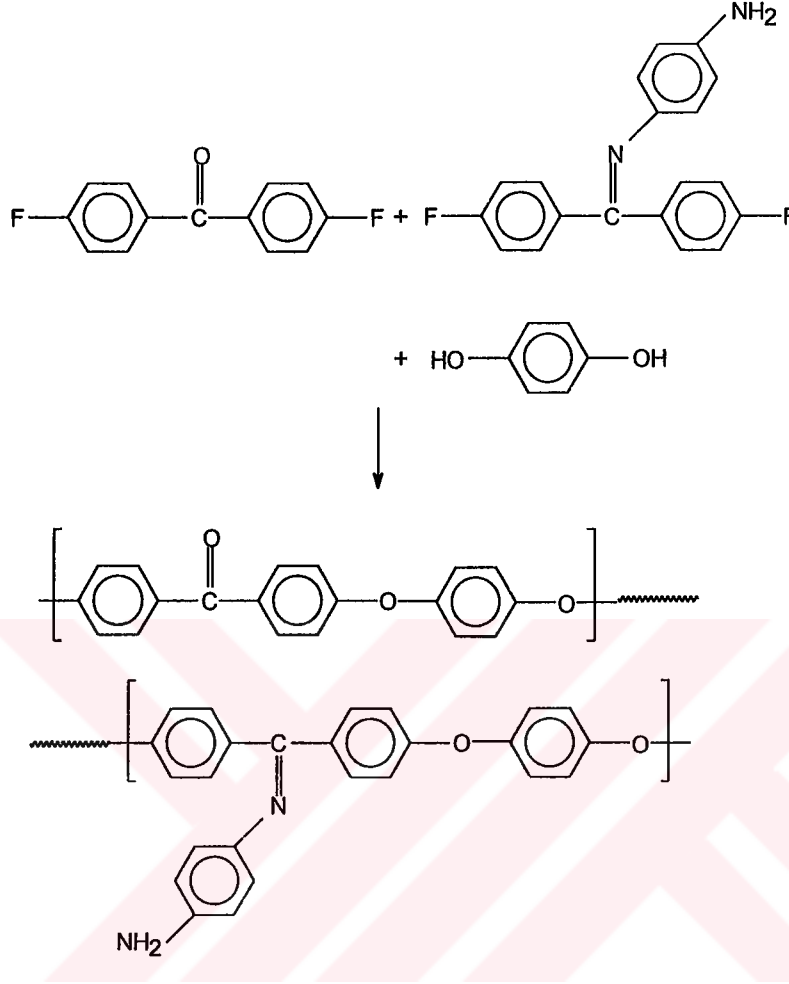
Şekil 2.3 Amin fonksiyonel gruplu dihalojentür bileşiğinin sentez mekanizması

2.4.3.1 Poli(arilen eter keton)-poli (arilen eter sülfon) blok kopolimerleri

Polimerdeki semi kristalin PAEK bloklarının aralarına amorf yapıdaki PAES segmentlerinin sokulması ile çok çeşitli yapılarda, yeni blok kopolimerlerinin sentezlenebilmesine imkan vermektedir (Arzak et al, 1991). PAEK-PAES blok kopolimerlerinin T_g ' leri 200 °C civarındadır. Ayrıca sürekli kullanım sıcaklıkları 180 °C, işlenme sıcaklıkları ise < 400 °C dır (Wu et al, 1989). Çözücülere karşı dayanımları çok yüksektir ve klasik işlenme teknikleri ile



işlenebilmektedirler. Elde edilen blok kopolimerin özellikleri, zincirde yer alan blokların uzunluğu ile ilintilidir (Carrier et al, 1992).

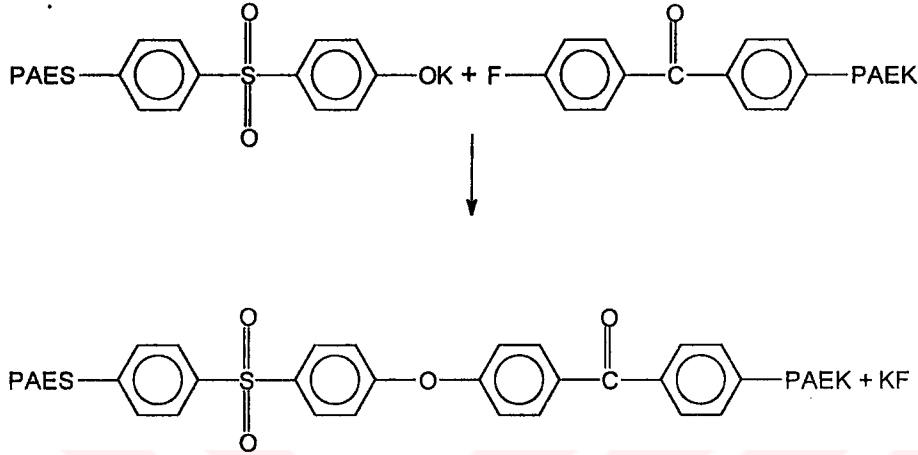


Şekil 2.4 Çapraz bağlanma grupları içeren poli(arilen eter keton) sentez mekanizması

PAEK-PAES blok kopolimerleri, elektrofilik polikondenzasyon reaksiyonunun yanısıra aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile de sentezlenmektedir. Her bir bloğun sentezi sonucunda, PAES ve PAEK zincirleri bir aromatik halojen grubu ile sonlanmakta, bu uç gruplar güçlü elektron çekici grup ile aktive edilmektedir. Bu zincir uç grupları reaksiyon süresince reaktif olarak kalmaktadır. Aktif haldeki aromatik halojen uç grubu, bir bisfenol ile reaksiyona girmekte ve zincir bir fenolik grupla sonlanmaktadır. Bu fenolik zincir ucu, aktif haldeki diğer bloğun aromatik halojen zincir ucu ile reaksiyona girmekte ve PAEK ile PAES



blokları arasında eter bağı oluşmaktadır (Cao et al, 1994). Reaksiyon mekanizması Şekil 2.5' de görülmektedir. Bu yöntem kullanılarak monomer/oligomer ve oligomer /oligomer sentezleri üzerine çok çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Botkin et al, 1993; Cao et al, 1994, Charlier et al, 1995).



Şekil 2.5 PAES - PAEK blok kopolimer sentezinin reaksiyon mekanizması

PAES/PAEK blok kopolimerlerin poliamid, poliimid ve karbon elyafı gibi çeşitli takviye edici maddelerle kompozitlerinin hazırlanması üzerine yoğun çalışmalar devam etmektedir (Cao et al, 1996).

2.4.3.2 Düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon)' lar

Ana zincirinde düzenli ardışık sülfon, keton ve eter grupları içeren homo polimerlerin sentezine yönelik araştırmalar güngeçtikçe önem kazanmaktadır .

Bu amaçla Han ve çalışma arkadaşları, sentezledikleri keton, eter ve sülfon grupları içeren bir dihalojenür bileşiğini değişik yapılarıdaki aromatik diollerle reaksiyona sokarak polimer ana zincirinde düzenli ardışık olarak dizilmiş sülfon, eter, keton grupları içeren PAEKS' lar sentezlemişlerdir. Sentez mekanizması Şekil 2.6' da görülmektedir (Han et al, 1995). Elde



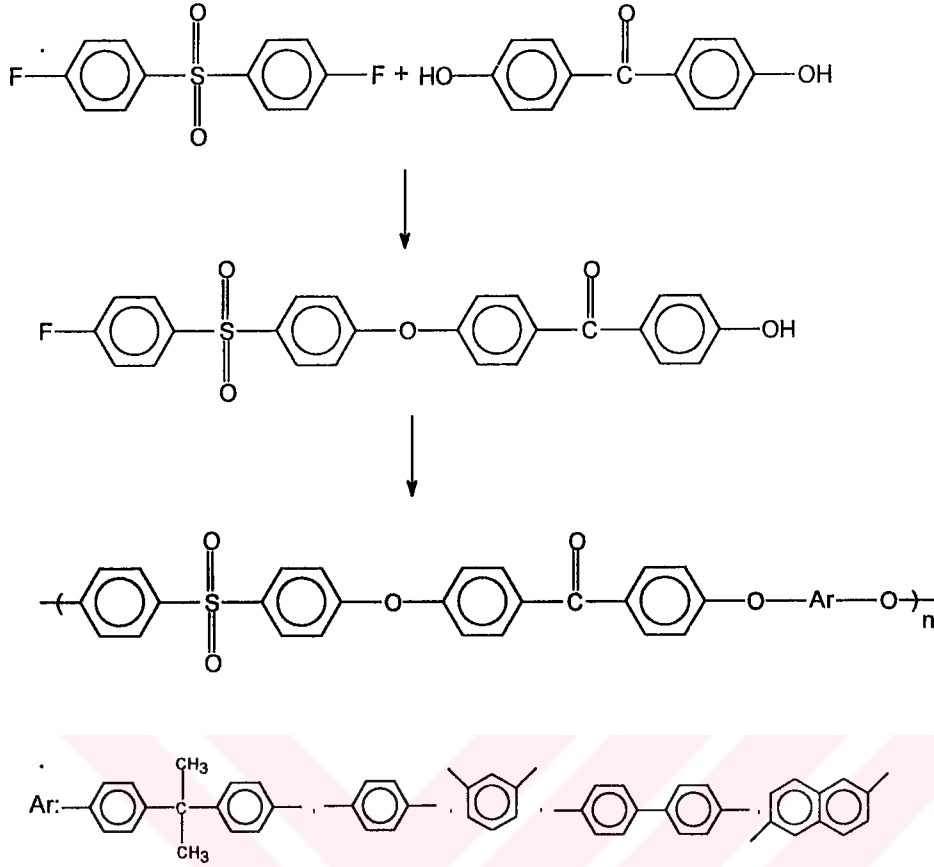
edilen polimerlerin yapısal analizleri sonucunda, kullanılan monomerin asimetrik yapısından dolayı polimerlerin iki farklı konformasyonda (A: baş-kuyruk, B: baş-baş) rastgele olarak dağıldıkları saptanmıştır. Elde edilen polimerlerin zincir yapıları Şekil 2.7' de görülmektedir.

Hazırlanan polimerlerin X-ışınları difraktogramlarından, amorf yapıda oldukları gözlenmiştir. Ayrıca bu gözlem, DSC sonuçları ile de doğrulanmıştır. Bu çalışmada sentezlenen polimerlerin T_g ' leri 167 - 206 °C arasında değişmektedir. Ayrıca polimerlerde gerçekleştirilen termal gravimetrik analizler sonucunda polimerlerde ısısal kararlılığın 462 - 506 °C arasında değiştiği tespit edilmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen tüm verilerden, sentezlenen poli(arilen keton eter sülfon)' ların termal kararlılıklarının kristalin yapıdaki PEEK' e göre daha düşük olmasına karşın, amorf yapıdaki PES' dan daha yüksek oldukları bulunmuştur.

Düzenli ardışık PAEKS' ların sentezine yönelik bir diğer çalışma Staniland ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, 4, 4'-Dikarboksidifenilsülfon' dan çıkılarak üç aşamada sentezi gerçekleştirilen 4,4'-bis (4-florobenzoil) difenilsülfon monomeri ile hidrokinon'un polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda, polimer ana zincirinde düzenli ardışık keton, sülfon ve eter grupları içeren poli(arilen eter keton sülfon) sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Ancak Staniland ve çalışma arkadaşları elde ettikleri polimerin termal ve viskozimetrik yöntemlerle karakterizasyon çalışmaları sonucunda, hidrokinon esaslı PAEKS' un T_g ' sinin 122 °C, indirgenmiş viskozitesinin ise 0.11 olduğunu saptamışlardır. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda, keton ve sülfon gruplarının elektron çekici özellikleri nedeniyle polimerizasyon sırasında eter bağlarının parçalanmasını aktive edebileceğini, böylelikle polimer ana zincirindeki fonksiyonel grup diziliminin etkilenebileceği yorumunu yapmışlardır (Staniland et al, 1992).



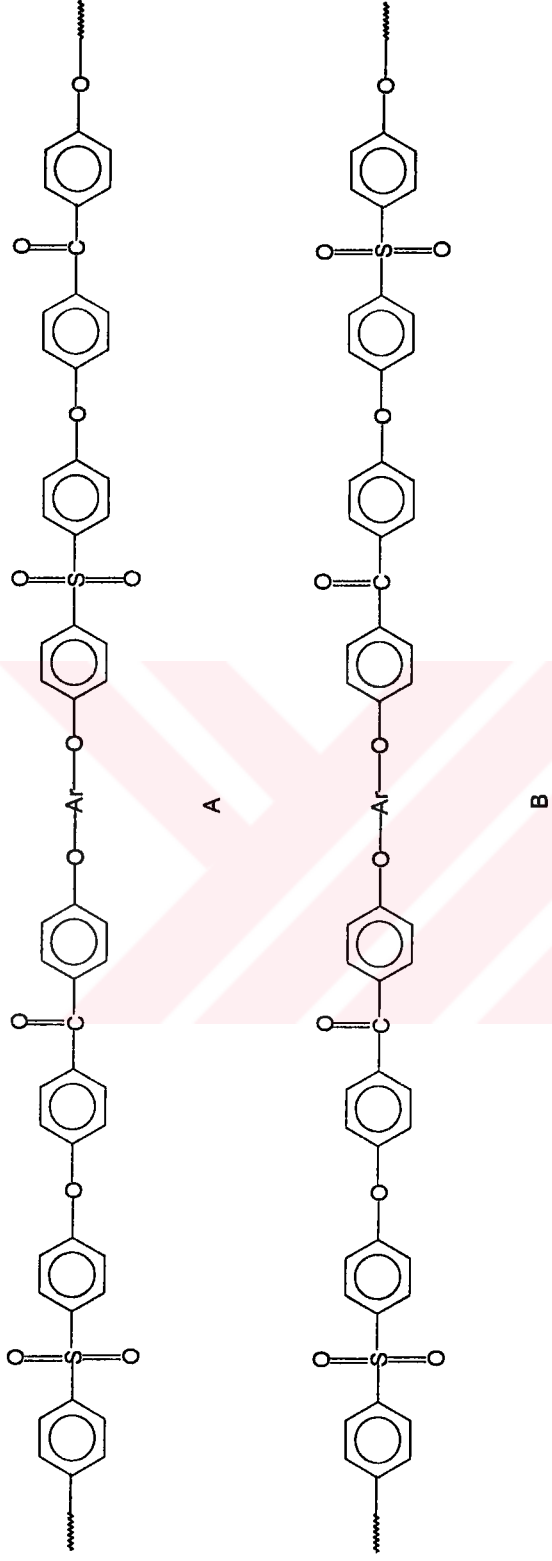


Şekil 2.6 Düzenli ardışık poli(arilen sülfon eter keton) sentezinin reaksiyon mekanizması

2.5 Poli (arilen eter)' lerin Sentez Yöntemleri

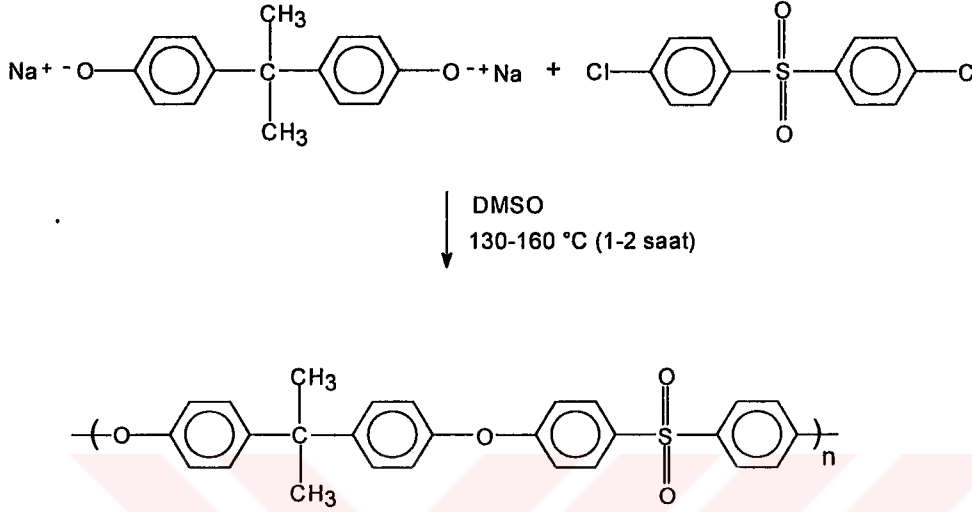
2.5.1 Aromatik nükleofilik polikondenzasyon

Polieterifikasyon olarak da tanımlanan aromatik nükleofilik polikondenzasyon, aktif haldeki aromatik dihalojenür bileşiğinin, aprotik çözücü ortamında bir aromatik bisfenol bileşiğinin dialkali metal tuzu ile reaksiyonu yoluyla gerçekleşmektedir. Bu metodun uygulandığı Udel ticari adı ile bilinen PES sentezi en iyi örnek oluşturur. Burada, bisfenol A' nın sodyum tuzu ile 4,4'-diklorodifenil sülfon' un nükleofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu sonucu polisülfon sentezi gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonun mekanizması Şekil 2.8' de görülmektedir.



Şekil 2. 7 Düzenli ardışık poli(arilen sülfon eter keton)' da baş-kuyruk ve baş-baş yapısı

Polimerizasyon reaksiyonunun hızı, bisfenol tuzunun bazlık derecesi ve dihalojenür bileşiğinin aktif hale geçen grubunun elektron çekme gücüne bağlıdır (Johnson et al, 1967). Sülfonil grubu, dihalojenür bileşiğinin temel grubudur ve halojenür bileşiklerinin fenoksitlerle reaksiyona girebilmesi için aktif hale geçmesinde önemlidir (Attwood et al, 1977; 1, 2).

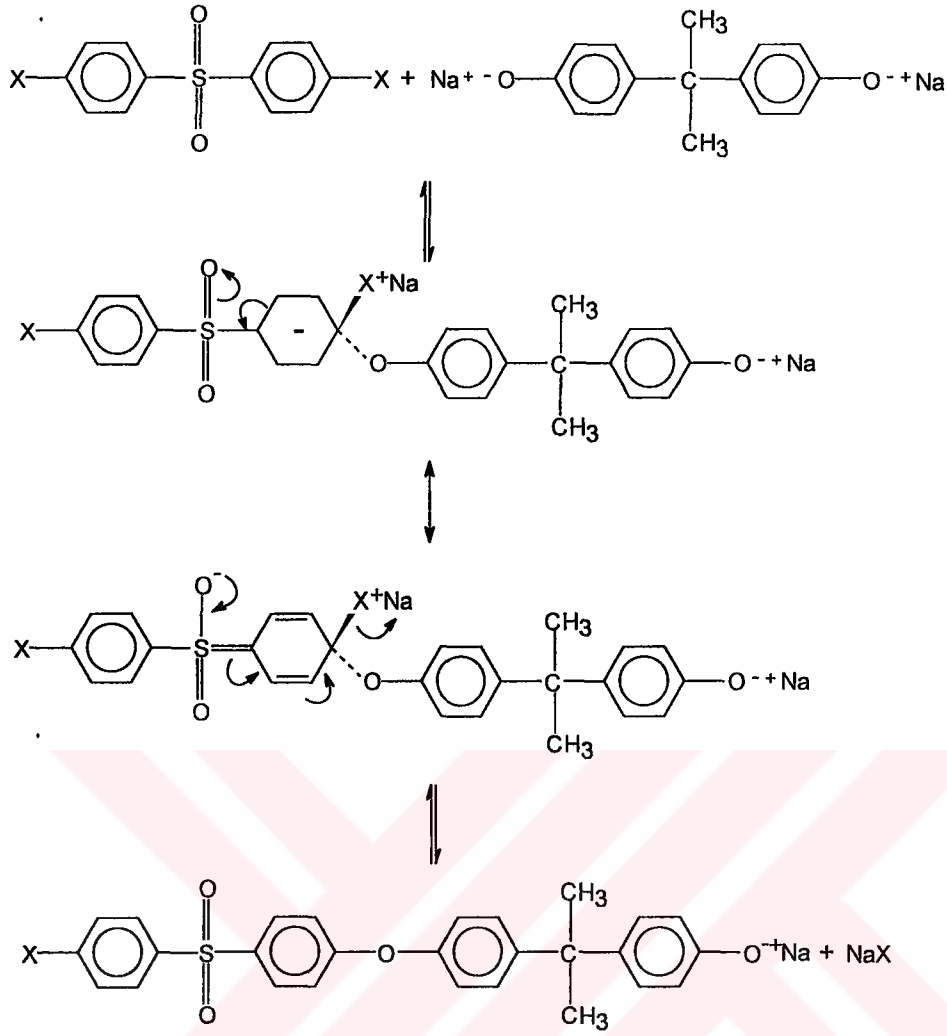


Şekil 2.8 Polieterifikasyon metodu ile polisülfon sentezinin reaksiyon mekanizması

Sülfon gibi güçlü elektron çekici grupları olmayan aromatik dihalojenür bileşikler reaktif değildirler ve bu nedenle yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin sentezine imkan verecek uygun bileşikler olarak kullanılamazlar (Jennings et al, 1967). Bu tip reaksiyonların bir ara kompleks kademesi üzerinden yürüdüğü ve sülfonil gruplarının halkadan bir negatif yük oluşturmaları yoluyla kompleksi stabilize ettikleri kabul edilmektedir (Sykes, 1975; Heppolette et al, 1956).

Reaksiyonun ilk basamağı, hızı belirleyen basamaktır ve reaksiyon ikinci mertebe reaksiyonudur. Bir fenat anyonunun bir mono-halojenodifenil sülfon ile model reaksiyonu için olası mekanizması Şekil 2.9' da görülmektedir. Sülfona doğru olan elektron çekimi, halojenin sülfona orto veya para pozisyonunda bağlandığı durumlar için oldukça etkindir. Fakat meta pozisyonu için bu durum geçerli değildir.





Şekil 2.9 Polisülfon sentezinde bir model reaksiyon mekanizması

Orto-halojen üzerine olan saldırı, muhtemelen sterik engellemeye bağlıdır. Bu nedenle, halojen gruplarının reaktiviteleri; para>orto>meta ve F>Cl>>Br yönünde azaldıkları tahmin edilmektedir (Newton et al, 1972).

Polieterifikasyon metodu ile yüksek molekül ağırlıklı polimer sentezi için uygun bir çözücü seçimi önemli bir parametredir. Genellikle, DMSO, DMAc veya tetrametilen sülfon (sülfolan) gibi dipolar aprotik çözücüler kullanılmaktadır. Polimerlerin yüksek molekül ağırlığına sahip oluşları, dipolar aprotik çözücülerin hızlandırıcı etkisine bağlıdır. Bu çözücüler, katyonları



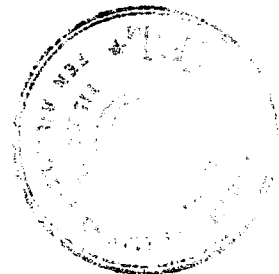
seçici olarak çözdüğü ve böylece reaksiyon sırasında oluşan fenat anyonlarının reaktivitesini arttırdığı kabul edilmektedir. Polar bileşikler, reaksiyon koşulları altında kararlı olmalı ve her iki monomeri ve oluşan polimeri çözebilmelidir (Parker, 1962). Son zamanlarda, aromatik nükleofilik polikondenzasyon yöntemi ile yüksek molekül ağırlıklı PAE sentezinde, N-metil-2-pirolidon (NMP, k.n.=202 °C) ve N-sikloheksil-2-pirolidon (CHP, k.n.=290°C başarı ile kullanılmaktadır (Wu, 1987).

Çözücü olarak NMP veya CHP ve baz olarak potasyum karbonatın kullanıldığı reaksiyon ortamında, bisfenolden fenat anyonları hızlı bir şekilde oluşmaktadır. Bu fenat oluşumu, reaksiyondaki yan ürün olan su oluşumu ile birlikte olmaktadır.

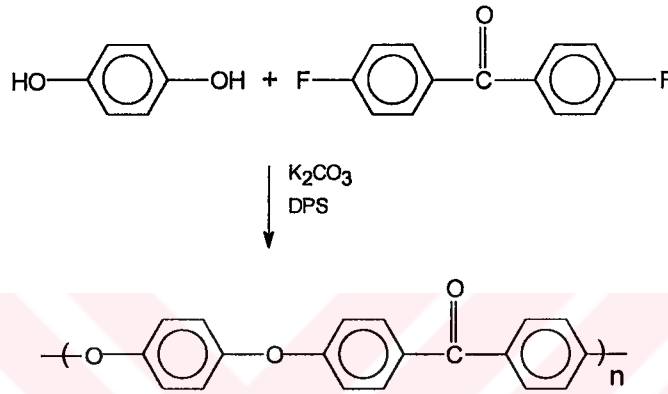
Fenat anyonu ile birlikte oluşan su, polimerizasyondan önce reaksiyon ortamından uzaklaştırılmalıdır. Bu sağlanamaz ise, dehidrate olan fenol tuzunun hidrolizi sonucunda, sodyum veya potasyum hidroksit oluşumu gerçekleşir. Oluşan bu hidroksit, sülfon monomeri ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek, 4-kloro-4'-hidroksidifenil sülfonun monosodyum tuzu oluşur (Shulze et al, 1969). Hidroliz sonucu, komonomerler arasında fonksiyonallitede bir dengesiz oluşmakta ve buna bağlı olarak da, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerin sentezi güçleşmektedir. Dehidrate edici maddelere ilave olarak, ortama toluen ve klorobenzen de ilave edilir. Bu çözücüler, reaksiyon sırasında oluşan su ile azeotrop oluşturarak suyun ortamdan uzaklaşmasına yardımcı olurlar (Johnson et al, 1967; Johnson et al, 1978).

Polieterifikasyon metodu, ilk olarak Farnham ve çalışma arkadaşları tarafından florobenzofenonun aromatik nükleofilik substitüsyon reaksiyonu ile PAEK sentezine uygulanmıştır (Johnson et al, 1967). Bu grup, çözücü olarak dimetil sülfoksit veya sülfolan kullanarak amorf yapıda çok çeşitli PAEK' lar sentezlemiş fakat yüksek molekül ağırlığına ulaşamamışlardır.

Büyüyen polimer zincirini çözelti içinde tutulmasında seçilen çözücünün büyük önemi vardır. Bilinen birçok dipolar aprotik çözücü ortamlarında gerçekleştirilen aromatik yapıda PAEK,



polimerizasyon reaksiyonu sırasında oluşan oligomerlerin kristallenmeleri nedeniyle, oligomer aşamasında çökmekte ve yüksek molekül ağırlığında polimerlerin sentezi güçleşmektedir. Attwood ve çalışma arkadaşları, polimerin erime noktasına yakın bir sıcaklık olan 335 °C de, çözücü olarak difenil sülfon kullanarak yüksek molekül ağırlığına sahip, semikristalin PAEK' lar sentezlemişlerdir (Attwood et al, 1981). Bu metod için verilebilecek en iyi örnek, günümüzde yaygın olarak kullanılan PEEK sentezidir. PEEK sentezinin reaksiyon mekanizması Şekil 2.10' da görülmektedir.



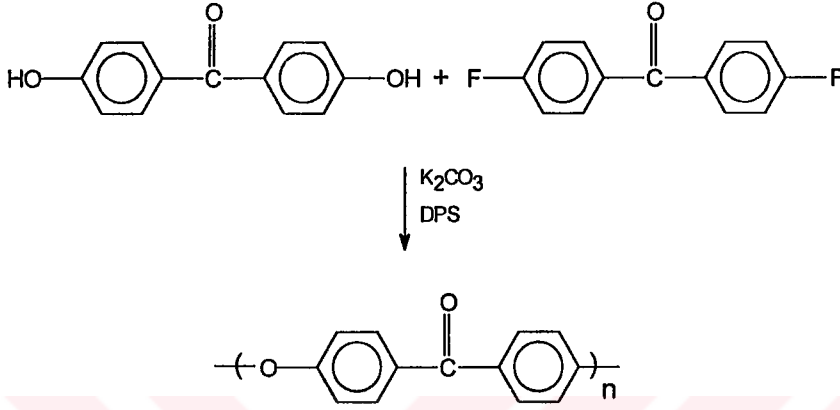
Şekil 2.10 PEEK sentezinin reaksiyon mekanizması

Ticari olarak üretilmekte olan PAEK' ların en önemlilerinden biri olan PEEK, inert bir atmosferde, polimerin erime noktasına yakın bir sıcaklıkta (>300°C) difenil sülfon içinde, alkali-metal karbonat varlığında 1,4-benzendiol' ün (hidrokinon) 4,4'-diflorobenzofenon ile reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir (Rose et al, 1987).

Sentez aşamasından sonra oluşan polimerden difenil sülfon ve inorganik safsızlıklar ayrılmaktadır. Sentez sırasında 4,4'-diflorobenzofenonun bir miktar aşırısı kullanılmakta böylelikle polimeri destabilize edebilen fenoksit ile zincir sonlanmasının önüne geçilmektedir. Kondenzasyon reaksiyonu esnasında oluşan suyun flor gruplarını hidroliz etmesi ve bunun sonucu olarak yüksek molekül ağırlığına ulaşılmasının önlenmesi gibi problemler de, kullanılan çözücünün kaynama noktasının yüksek ve hidrofobik karakterde olması ile aşılmıştır.



Bu metod kullanılarak sentezlenen ticari PAEK' lara bir diğer örnek ICI tarafından üretilmekte olan PEK sentezidir. Yukarıda açıklanan prosedürün izlendiği reaksiyonda 1,4-benzendiol (hidrokinon) yerine 4,4'-dihidroksibenzofenon kullanılmaktadır (Attwood et al, 1981). Polieterifikasyon metodu ile PEK sentez mekanizması Şekil 2.11' de görülmektedir.

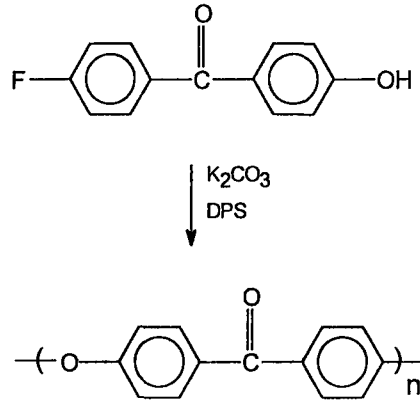


Şekil 2.11 PEK sentezinin reaksiyon mekanizması

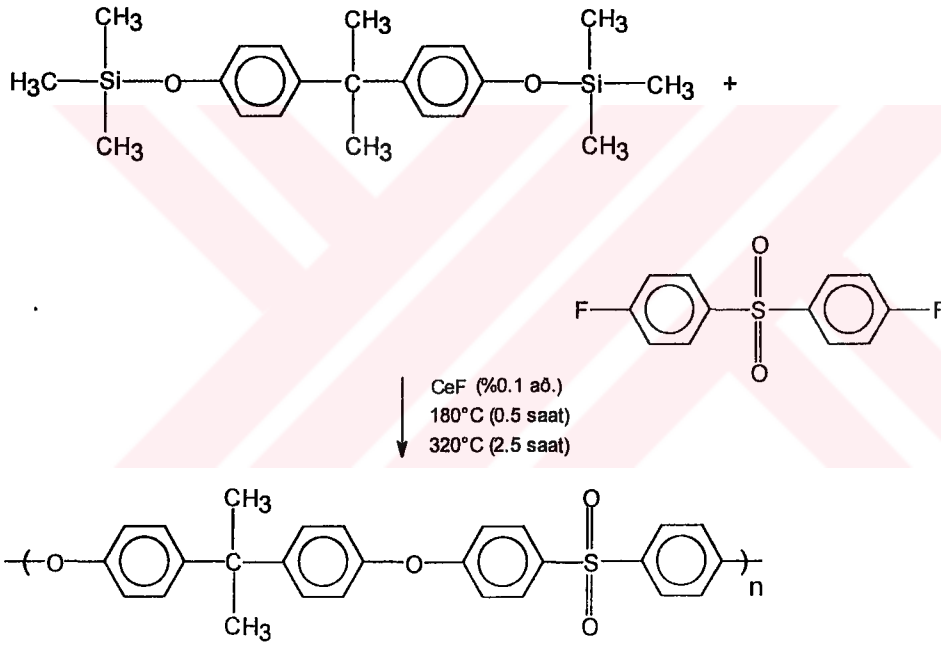
Tek monomerin kullanıldığı PEK sentezi dallanma gibi yan reaksiyonlara neden olabilmekte (monomerin flor grubuna orto konumdaki bir protonun abstraksiyonu ile karbanyon oluşumu) bu da oluşan polimerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle iki monomerin kullanıldığı sentez yöntemi tercih edilmektedir. Kendisi ile polikondenzasyon (self polycondensation) reaksiyonu ile PEK sentezinin mekanizması Şekil 2.12' de görülmektedir.

Kricheldorf ve Bier, katalizör olarak sezyum florür kullanılarak 180-320 °C 'de çeşitli silillenmiş bisfenoller ile 4,4'-diflorodifenil sülfon'un bulk polikondenzasyonu konusunda çalışmalar yapmışlardır (Kricheldorf et al, 1983). Bu çalışmada, sentez sırasında transterifikasyonun oluşmadığını ve elde edilen polimerin inherent vizkozitesinin 1.4-1.7 arasında değiştiğini gösterilmiştir. Silillenmiş bisfenol metodu ile polisülfon sentezi Şekil 2.13'de görülmektedir.





Şekil 2.12 Kendisi ile polikondenzasyon reaksiyonu ile PEK sentezinin mekanizması

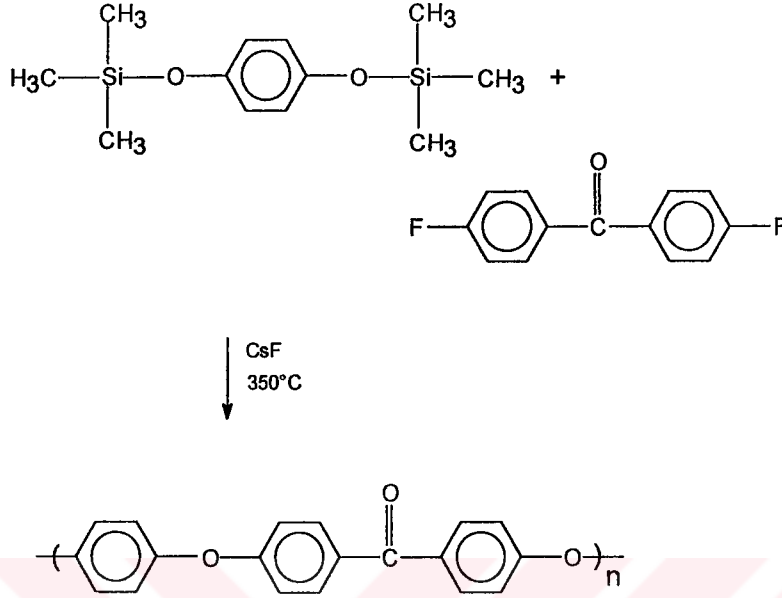


Şekil 2.13 Silillenmiş bisfenol metodu ile polisülfon sentezinin mekanizması

Bu metod kullanılarak 4,4'-diflorobenzofenon ile sillilenmiş bisfenollerin 220-320 °C de katalizör olarak sezyum florür kullanılarak bulk polikondenzasyonu ile PAEK' ların sentezi gerçekleştirilmektedir. Bu sentetik metotta çözücü kullanılmadığı için çözücünün neden olduğu problemler aşılmakta böylece yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde



edilebilmektedir. Sillillenmiş bisfenoller ile PAEK sentez mekanizması Şekil 2.14' de görülmektedir (Kricheldorf et al, 1983; Kricheldorf et al, 1984).



Şekil 2.14 Silillenmiş bisfenol metodu ile PAEK sentezinin mekanizması

2.5.2 Aromatik elektrofilik polikondenzasyon

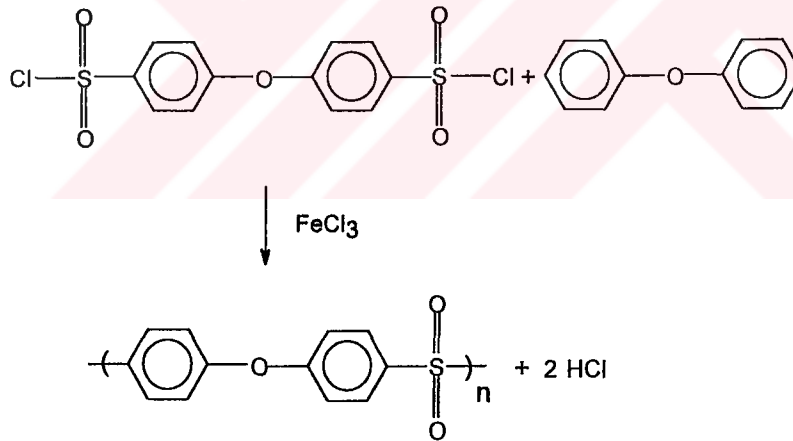
PES sentezinde alternatif bir diğer metod olan aromatik elektrofilik polikondenzasyon yöntemi (polisülfonilasyon), 3M ve ICI tarafından aynı zamanlarda birbirlerinden bağımsız olarak geliştirilmiştir ve elektrofilik aromatik yerdeğiştirme reaksiyonu üzerinden gerçekleşir (Wu, 1987). Monomerdeki aromatik halka, aryl sülfonilyum katyonunun saldırısına uğrar. Söz konusu mekanizma, Friedel-Crafts asetilasyon reaksiyon mekanizmasına benzer yapıdadır.

Sülfonilasyon metodunun polimerizasyon reaksiyonlarına uygulanmasındaki farklılık; asetilasyon reaksiyonu için ekimolar miktarlarda alüminyum klorür veya diğer kuvvetli Lewis asitleri gerekir oysa sülfonilasyon reaksiyonu sadece katalitik miktarlarda FeCl_3 , SbCl_5 veya InCl_3 ile gerçekleşir. Reaksiyonu gerçekleştiren reaktif grup, sülfonil klorürün katalitik miktardaki Friedel Crafts katalizörü ile etkileşimi sonucu oluşur. Polimerden katalizörün

ayrılması problemi ve muhtemel yan reaksiyonların minimize edilmesi gibi konulara çözüm sağlayacak uygun katalizör, FeCl_3 , SbCl_5 veya InCl_3 arasından seçilir (Rose, 1968).

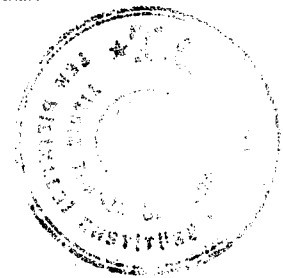
Polisülfonilasyon metodu ile PES sentezi Şekil 2.15' de görülmektedir. Polisülfonilasyon metodu, polieterifikasyon metoduna göre daha karmaşıktır. Bazı durumlarda, elektrofilik katılma ile aktif hale geçen halkada polisülfonilasyon gerçekleşir. Disülfonilasyon yoluyla, olası zincir dallanmaları üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Cudby et al, 1968; Cudby et al, 1965). Buna ilave olarak, az miktarda siklik oligomerlerin varlığı da ortaya çıkarılmıştır. Dallanma derecesi azdır ve bu durum, polimerin bulk özelliklerini etkilemez. Zincir dallanması ve eter bölünmesi, uygun bir polikondenzasyon sisteminin seçilmesi ile minimize edilebilir.

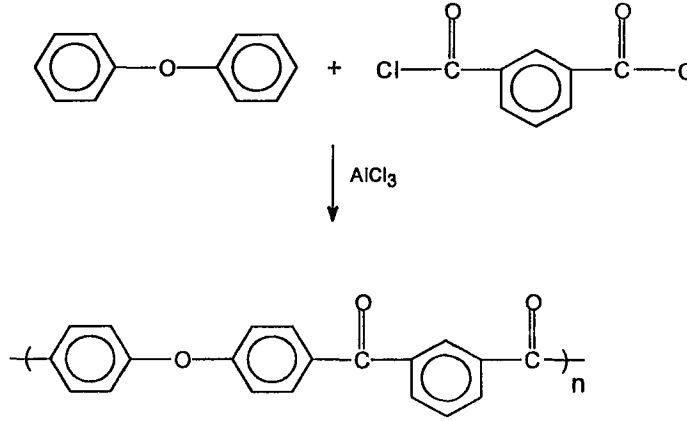
Aromatik elektrofilik polikondenzasyon yöntemi kullanılarak PAEK sentezleri (poliaçilasyon) gerçekleştirilmektedir. Poliaçilasyon metodu ile ilk, tümüyle aromatik PAEK sentezi Bonner tarafından gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.15 Polisülfonilasyon metodu ile PES sentezi

Bonner, çözücü olarak nitrobenzen ve katalizör olarak alüminyum klorür kullanarak difenil eter ve izoftaloil klorürün Friedel-Crafts asilasyonu ile düşük molekül ağırlıklı polimer elde etmiştir (Wu, 1987). Reaksiyonun mekanizması Şekil 2.16' da görülmektedir.





Şekil 2.16 Friedel Crafts asilasyonu metodu ile PEKK sentezi

Friedel-Crafts reaksiyonu, Goodman tarafından daha başarılı bir şekilde uygulanmış ve bu çalışma grubu, çözücü olarak metilen klorür kullanarak 4-fenoksi benzoil klorür'ün self kondenzasyonunu gerçekleştirmiştir (Goodman et al, 1964). Aromatik ve alifatik birimlerin her ikisini de içeren ilk PEK, Schwarch ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Wu, 1987). Polifosforik asit (PPA) içinde 2-karboksi-4'-metil benzofenon'un self kondenzasyonu ile molekül ağırlığı düşük olmayan polimer sentezlenmiştir. Iwakura ve çalışma grubu tarafından, büyümekte olan PAEK zincirini çözelti içinde çözünmüş halde tutan PPA içinde 4-fenoksi benzoik asidin self polikondenzasyon reaksiyonu başarı ile sonuçlandırılmıştır. Elde edilen polimer bilinen çözücüler içinde çözünmediği ve inherent vizkozitesinin PPA içinde 0.5 olduğu bulunmuştur (Iwakura et al, 1968). Bu durum, bir problemi ortaya çıkarmıştır. Aromatik keton polimerlerin birçok bilinen çözücülerde çözünmemeleri nedeniyle, polimer zincirinin büyümesi sınırlı olarak kalmakta ve bu nedenle düşük molekül ağırlığına sahip polimerler elde edilmektedir. Aromatik yapıda, yüksek molekül ağırlığına sahip PAEK sentezi, birçok bilinen çözücü içinde gerçekleşmemektedir. Buna karşın, Marks böyle bir sistem için sıvı HF' in oldukça etkin asit çözücü sistemi olduğunu göstermiştir. Bu sistemde karbonil gruplarının protonasyonu sonucu PAEK çözünmektedir (Mark, 1969). Yüksek molekül ağırlığına sahip, çözünebilir ve işlenebilir poli(arilen eter keton) sentezlemek için, kullanılan katalizörün cinsi ve miktarı, reaksiyon sıcaklığı, monomer oranı ve polimer konsantrasyonu gibi reaksiyon koşullarının optimize edilmesi gereklidir (Sakaguchi et al, 1993).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Klorosülfonik asit

Alındığı Yer	: Merck A.G.
Kapalı formülü	: ClSO_3H
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 116.52
Kaynama Noktası (°C)	: 151-152 /755 mmHg
Saflık (%)	: 98
Yoğunluk (g/cm ³)	: 1.753
Saflaştırma işlemi	: Saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Fosfor oksiklorür

Alındığı Yer	: Merck A.G.
Kapalı formülü	: POCl_3
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 153.33
Kaynama Noktası (°C)	: 105-107 / 760 mmHg
Saflık (%)	: 99
Yoğunluk (g/cm ³)	: 1.67
Saflaştırma işlemi	: Saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Potasyum permanganat

Alındığı Yer	: Merck A.G.
Kapalı formülü	: KMnO_4
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 158.04
Saflık (%)	: 99
Saflaştırma işlemi	: Saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Tiyonil klorür

Alındığı Yer	: Merck A.G.
Kapalı formülü	: SOCl_2
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 118.97
Kaynama Noktası (°C)	: 76 / 760 mmHg
Safılık (%)	: 99
Yoğunluk (g/cm ³)	: 1.64
Saflaştırma işlemi	: Saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Florobenzen

Alındığı Yer	: Mallinckrodt
Kapalı formülü	: $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 96.11
Kaynama Noktası (°C)	: 85 / 760 mmHg
Safılık (%)	: 99.5
Yoğunluk (g/cm ³)	: 1.03
Saflaştırma işlemi	: Saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Klorobenzen

Alındığı Yer	: Merck A.G.
Kapalı formülü	: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 112.56
Kaynama Noktası (°C)	: 132 / 760 mmHg
Safılık (%)	: 99
Yoğunluk (g/cm ³)	: 1.107
Saflaştırma işlemi	: Saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Alüminyum klorür

Alındığı Yer	: Merck A.G.
--------------	--------------

Kapalı formülü	: AlCl_3
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 133.34
Safılık (%)	: >98
Saflaştırma işlemi	: Saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Anilin

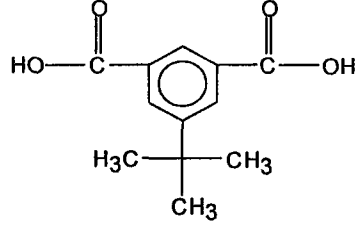
Alındığı Yer	: Merck A.G.
Kapalı formülü	: $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 93.13
Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	: 184 / 760 mmHg
Safılık (%)	: 99
Yoğunluk (g/cm^3)	: 1.02
Saflaştırma işlemi	: 3 $^{\circ}\text{A}$ Moleküler sieve üzerinden kurutularak kullanıldı.

Sodyum alüminyum silikat (molecular sieve)

Alındığı Yer	: Merck A.G.
Boşluk çapı (nm)	: 0.5
Dış çapı (mm)	: 2
Saflaştırma işlemi	: 300 $^{\circ}\text{C}$ ' de kurutularak kullanıldı.

5-Tersiyer bütıl izoftalik asit

Alındığı Yer	: Amaco
Kapalı formülü	: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 222.13
Safılık (%)	: 99
Açık formülü	:



Saflaştırma işlemi :Saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Benzen-1,4-dikarboksilik asit (Tereftalik asit)

Alındığı Yer : Aldrich

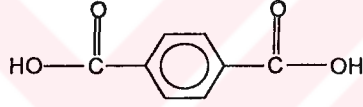
Kapalı formülü : $C_8H_6O_4$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 166.14

Erime Noktası ($^{\circ}C$) : >300

Safılık (%) : >99

Açık formülü :



Saflaştırma işlemi :Saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Benzen-1,3-dikarboksilik asit (İzofталik asit)

Alındığı Yer : Aldrich

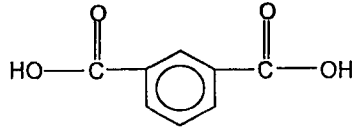
Kapalı formülü : $C_8H_6O_4$

Molekül Ağırlığı (g/mol) :166.14

Erime Noktası ($^{\circ}C$) : >300

Safılık (%) : 99

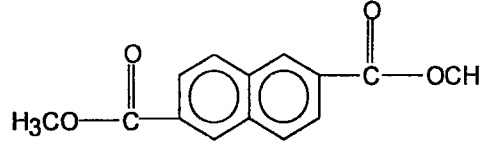
Açık formülü :



Saflaştırma işlemi :Saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.

Naftalen dikarboksilikasit dimetil ester

Alındığı Yer	: Amaco
Kapalı formülü	: $C_{14}H_{12}O_4$
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 244.24
Safılık (%)	: 99
Açık Formülü	:



Saflaştırma işlemi	: Saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanıldı.
--------------------	--

3.1.1 Kullanılan çözücüler**1-Metil-2-pirolidon (NMP)**

Alındığı Yer	: Aldrich
Kapalı formülü	: C_5H_9NO
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 99.13
Kaynama Noktası (°C)	: 205 / 760 mmHg
Safılık (%)	: >99
Yoğunluk (g/cm ³)	: 1.033

Saflaştırma işlemi : NMP, 12 saat süre ile septumlu bir balon içerisinde, kuru azot atmosferi altında, P_2O_5 ile karıştırılarak kurutuldu. Daha sonra vakum altında, Şekil 3.1' de görülen düzenek kullanılarak destile edildi. Saflaştırılan NMP, septumlu bir balon içerisinde, azot atmosferi altında saklandı.

N, N-Dimetil asetamid (DMAc)

Alındığı Yer	: Aldrich
Kapalı formülü	: $CH_3CON(CH_3)_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 87.12
Kaynama Noktası (°C)	: 164.5-166 / 760 mmHg
Safılık (%)	: 99
Yoğunluk (g/cm ³)	: 0.937
Saflaştırma işlemi	: DMAc, 12 saat süre ile septumlu bir balon içerisinde, kuru azot atmosferi altında, P ₂ O ₅ ile karıştırılarak kurutuldu. Daha sonra vakum altında, Şekil 3.1' de görülen düzenek kullanılarak destile edildi. Saflaştırılan DMAc, septumlu bir balon içerisinde, azot atmosferi altında saklandı.

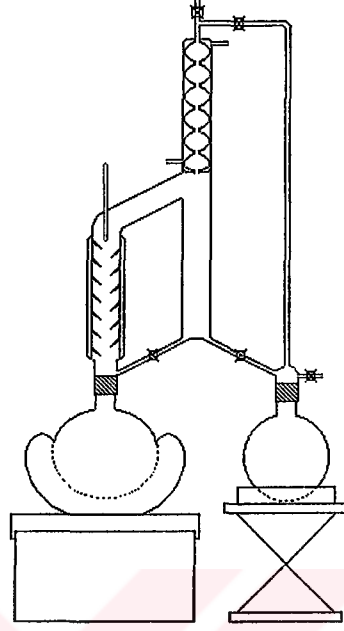
Toluen

Alındığı Yer	: Merck A.G.
Kapalı formülü	: C ₇ H ₈
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 92.14
Kaynama Noktası (°C)	: 111 / 760 mmHg
Safılık (%)	: 99
Yoğunluk (g/cm ³)	: 0.87
Saflaştırma işlemi	:Toluendeki mevcut tiyofen bileşiklerinin uzaklaştırılması amacıyla, önce H ₂ SO ₄ ile 5 dakika karıştırıldı. Ayrılan toluen fazı önce saf su ile , daha sonra %10 luk Na ₂ CO ₃ çözeltisi ile yıkandı. NaSO ₄ üzerinden kurutularak, metalik sodyum ile 2 saat geri soğutucu altında reflux edildikten sonra destilasyon işlemine tabi tutuldu. Septumlu balon içinde, azot atmosferi altında saklandı.

1, 2 Diklorbenzen

Alındığı Yer	: Merck A.G.
Kapalı formülü	: C ₆ H ₄ Cl ₂
Molekül Ağırlığı (g/mol)	: 147.0
Kaynama Noktası (°C)	:179-180 / 760 mmHg
Safılık (%)	:>99
Yoğunluk (g/cm ³)	:1.305

Saflaştırma işlemi : Destilasyon işlemi ile saflaştırıldı ve septumlu bir balon içerisinde, azot atmosferi altında saklandı.



Şekil 3.1 Çözücülerin saflaştırılmasında kullanılan destilasyon düzeneği

3.1.2 Kullanılan bisfenoller

4,4'-İzopropiliden difenol (Bisfenol A)

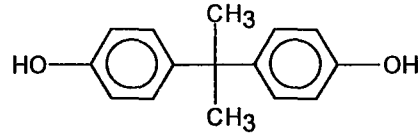
Alındığı Yer : Aldrich

Kapalı formülü : $C_{15}H_{16}O_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 228.29

Saflık (%) : 99

Açık Formülü :



Saflaştırma işlemi : Toluen'den kristallendirilerek saflaştırıldı.

Hidrokinon

Alındığı Yer : Merck

Kapalı formülü : $C_6H_6O_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 110.11

Saflık (%) : 99

Açık Formülü :



Saflaştırma işlemi : Asetondan kristallendirilerek saflaştırıldı.

4,4'- Dihidroksi bifenil

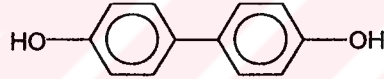
Alındığı Yer : Aldrich

Kapalı formülü : $C_{12}H_{10}O_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 186.21

Saflık (%) : 99

Açık Formülü :



Saflaştırma işlemi : Etanolden kristallendirilerek saflaştırıldı.

4,4'-(Hekzafloroizopropiliden) difenol (6F-Bisfenol A)

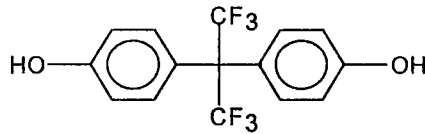
Alındığı Yer : Riedel de Haen

Kapalı formülü : $C_{15}H_{10}F_6$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 336.24

Saflık (%) : 99

Açık Formülü :



Saflaştırma işlemi : Süblimasyon yolu ile saflaştırıldı.

4-Hidroksifenil sülfid (4,4'-tiyodifenol)

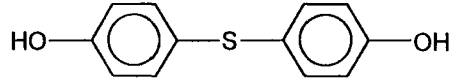
Alındığı Yer : Aldrich

Kapalı formülü : $C_{12}H_{10}SO_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 218.27

Saflık (%) : 99

Açık Formülü :



Saflaştırma işlemi : Saflaştırma işlemi yapılmaksızın kullanıldı.

4,4'-Sülfonil difenol (dihidroksidifenil sülfon)

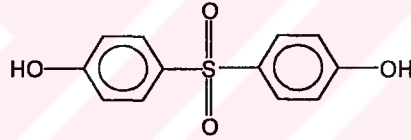
Alındığı Yer : Aldrich

Kapalı formülü : $C_{12}H_{10}SO_4$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 250.27

Saflık (%) : 99

Açık formülü :



Saflaştırma işlemi : Saf sudan kristallendirilerek kullanıldı.

Fenol ftalein

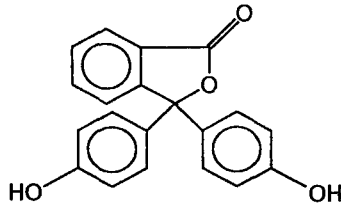
Alındığı Yer : Merck A.G.

Kapalı formülü : $C_{20}H_{14}O_4$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 318.33

Saflık (%) : 99

Açık formülü :



Saflaştırma işlemi : Metanolden kristallendirilerek kullanıldı.



5-Tersiyerbütıl-1,3 bis (4-hidroksibenzoil) benzen

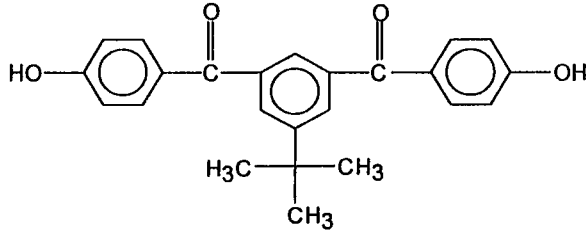
Alındığı Yer : Tez çalışması kapsamında sentezlendi.

Kapalı formülü : $C_{24}H_{22}O_4$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 374.44

Saflık (%) : >99

Açık formülü :



Saflaştırma işlemi : Metanolden kristallendirilerek kullanıldı.

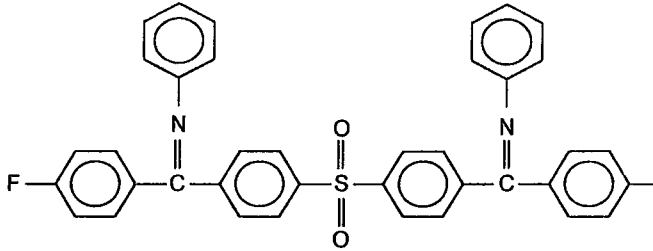
3.1.3 Kullanılan dihalojenürler**1,1'-Bis (4-floro-(N-benzohidroksiliden anilin))sülfon**

Alındığı Yer : Tez çalışması kapsamında sentezlendi.

Kapalı formülü : $C_{38}H_{26}O_2F_2N_2S$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 612.69

Açık formülü :



Saflaştırma işlemi : Metanolden kristallendirilerek saflaştırıldı.

5-Tersiyer bütıl-1,3-bis (4-florobenzoil) benzen

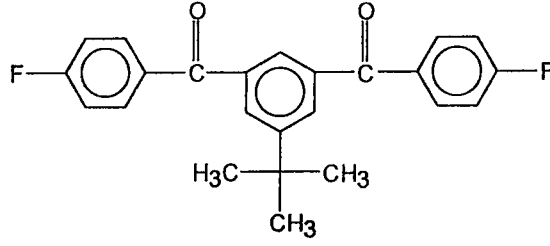
Alındığı Yer : Tez çalışması kapsamında sentezlendi.

Kapalı formülü : $C_{24}H_{20}O_2F_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 378.42

Açık formülü :





Saflaştırma işlemi : Hekzandan kristallendirilerek saflaştırıldı.

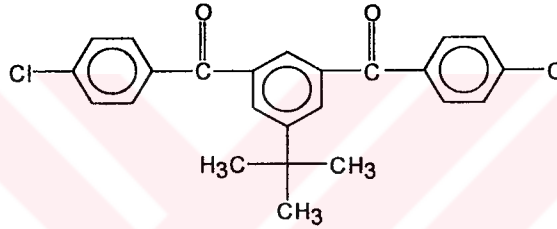
5-Tersiyer bütıl-1,3-bis (4-klorobenzoil) benzen

Alındığı Yer : Tez çalışması kapsamında sentezlendi.

Kapalı formülü : C₂₄H₂₀O₂Cl₂

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 411.33

Açık formülü :



Saflaştırma işlemi : Toluenden kristallendirilerek saflaştırıldı.

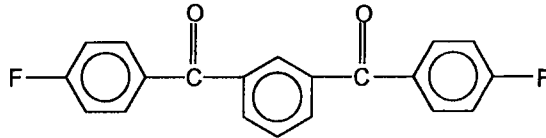
1,3-Bis (4-florobenzoil) benzen

Alındığı Yer : Tez çalışması kapsamında sentezlendi.

Kapalı formülü : C₂₀H₁₂O₂F₂

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 322.31

Açık formülü :



Saflaştırma işlemi : Toluenden kristallendirilerek saflaştırıldı.

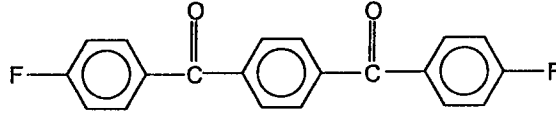
1,4-Bis (4-florobenzoil) benzen

Alındığı Yer : Tez çalışması kapsamında sentezlendi.

Kapalı formülü : C₂₀H₁₂O₂F₂

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 322.31

Açık formülü :



Saflaştırma işlemi :Toluenden kristallendirilerek saflaştırıldı.

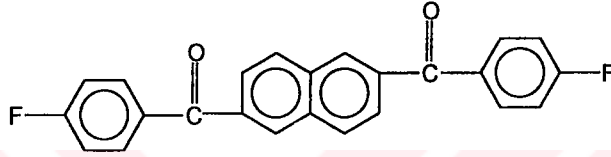
2,6-Bis (4-florobenzoil)naftalen

Alındığı Yer : Tez çalışması kapsamında sentezlendi.

Kapalı formülü : $C_{24}H_{14}O_2F_2$

Molekül Ağırlığı (g/mol) : 372.37

Açık Formülü :



Saflaştırma işlemi :Toluenden kristallendirilerek saflaştırıldı.

4,4'-Diflorobenzofenon

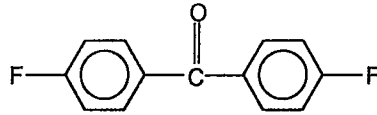
Alındığı Yer :Merck A.G.

Kapalı formülü : $C_{13}H_8F_2O$

Molekül Ağırlığı (g/mol) :218.20

Safılık (%) : >99

Açık formülü :



Saflaştırma işlemi : Dietil eterden kristallendirilerek kullanıldı.

3.1.4 Diğer kimyasal maddeler

Metanol : %98, Teknik

Potasyum hidroksit : %98, Merck A. G.

Piridin : %99.5, Merck A. G.

Hidroklorik asit : %37, Merck A. G.



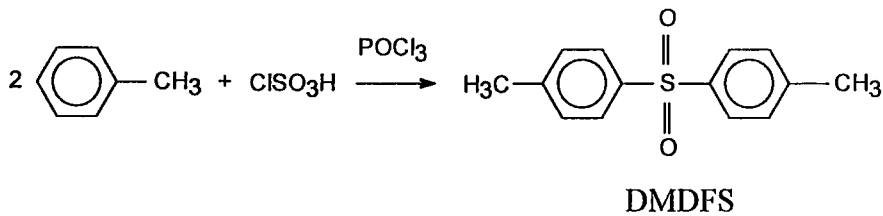
Sodyum karbonat	: %98, Merck A. G.
Dimetil formamid	: %99, Merck A. G.
Diklormetan	: %99, Merck A. G.
Sodyum sülfat	: %99, Merck A. G.
Etanol	: %99, Tekel
Potasyum karbonat	: %99, Aldrich
Hekzan	: %98, Teknik
Dietil eter	: %98, Merck A. G.

3.2 Monomerlerin Sentezleri

3.2.1 1,1'- Bis (4-floro-(n-benzohidroksiliden anilin)) sülfon sentezi

Beş aşamalı sentez yöntemi izlendi. Bu amaçla, öncelikle toluen, klorosülfonik asit ve fosfor oksiklorürden çıkılarak 4,4'-dimetildifenil sülfon sentezlendi. Reaksiyonun ikinci aşamasında, elde edilen ürün, KMnO_4 ortamında oksitlenerek 4,4'-dikarboksidifenil sülfon elde edildi. Reaksiyonun üçüncü aşamasında, oksidasyon ürünü SOCl_2 ile reaksiyona sokularak 4,4'-Sülfonil-bis-(benzoil klorür) sentezlendi. Reaksiyon dizininin dördüncü aşaması ise, elde edilen asit klorürün, florobenzen ile gerçekleştirilen Friedel Crafts açılasyon reaksiyonudur. Monomer sentezinin son aşamasında, elde edilen dihalojenür bileşiği ile anilinden çıkılarak ketimin monomerinin sentezi gerçekleştirildi.

3.2.1.1 4,4'-Dimetildifenil sülfon (DMDFS) sentezi

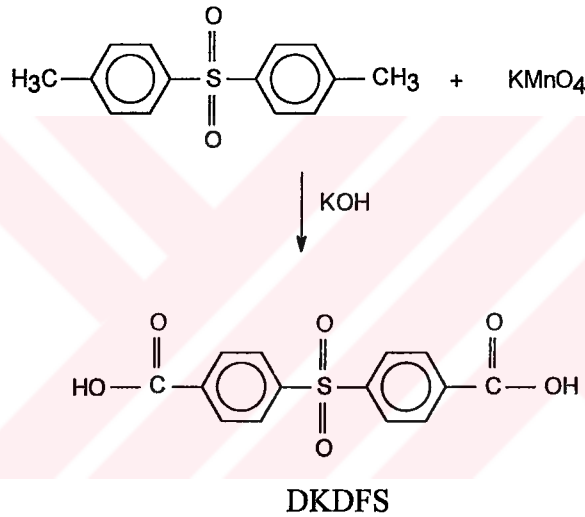


Damlatma hunisi, mekanik karıştırıcı, geri soğutucu ve azot girişinin bağlı olduğu 500ml lik üç boyunlu balon içine 256 ml (2.5 mol) toluen ve 66 ml (1 mol) klorosülfonik asit kondu ve 30 dakika geri soğutucu altında kaynatıldı. Bu çözelti içine damlatma hunisi

yardımıyla 72 ml (0.8 mol) fosfor oksiklorür damla damla ilave edildi. Karıştırma ve kaynatma işlemine 10 saat devam edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu, destile su içinde karıştırılarak çöktürüldü. Vakum filtrasyonu ile süzüldü, saf su ile yıkandı ve 105 °C de vakumda kurutuldu. Metanolden kristallendirilerek saflaştırıldı (Hsiao et al, 1990). Verim = %78

Elde edilen DMDFS, ince tabaka kromatografisi, FTIR, ¹H-NMR, Mass Spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

3.2.1.2 4,4' - Dikarboksidifenil sülfon (DKDFS) sentezi

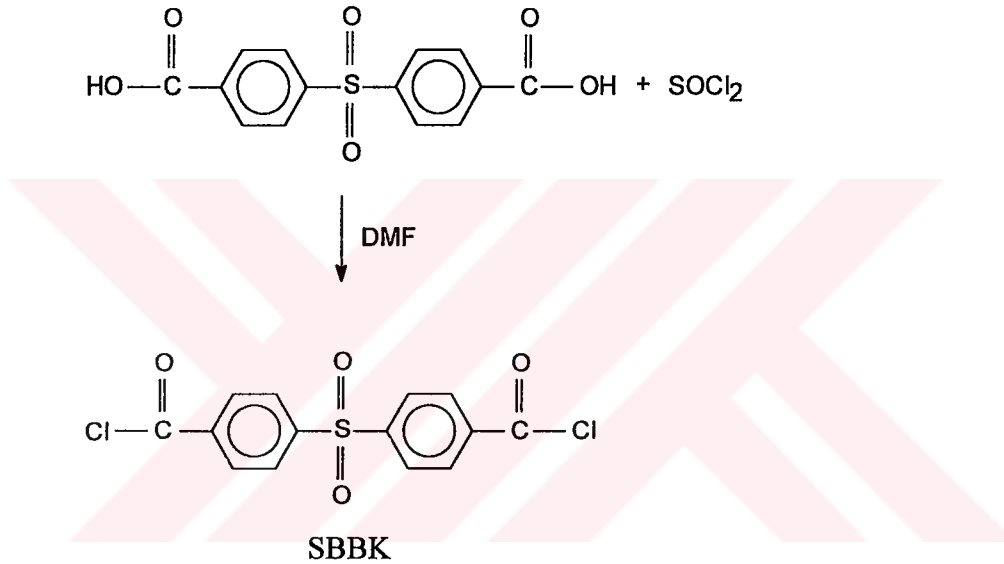


Mekanik karıştırıcı, geri soğutucunun bağlı olduğu bir litrelik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine 14 gr (0.0568 mol) DMDFS, 16 gr (0.2388 mol) KOH ve 50 ml piridin yüklendi ve tüm katı maddeler çözünene kadar karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen koyu yeşil renkteki çözelti üzerine, önceden hazırlanmış olan 117 gr / 500 ml konsantrasyondaki KMnO_4 'ün sudaki doymuş çözeltisi 4 saatlik süre içinde kısım kısım ilave edildi. Geri soğutucu altında kaynatma işlemine 36 saat devam edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyon sırasında yan ürün olarak oluşan MnO_2 , vakum filtrasyonu işlemi ile süzülerek ayrıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı 1/1 lik HCl çözeltisi içinde, karıştırılarak çöktürüldü. Çöken dikarboksilik asit, vakum filtrasyon işlemi ile süzüldü ve saf su ile yıkandı. %10 luk Na_2CO_3 çözeltisi içinde karıştırılarak çözüldü.

filtre edildi. Tekrar 1/1 lik HCl çözeltisi içinde, karıştırılarak çöktürüldü. Vakum filtrasyon işleme ile süzüldü, saf su ile yıkandı. Elde edilen DKDFS vakum etüvünde, 105°C de kurutuldu ve dimetil formamidden kristallendirilerek saflaştırıldı (Hsiao et al, 1990). Verim=%60.

Elde edilen DKDFS, ince tabaka kromatografisi, FTIR, ¹H-NMR, Mass Spektrofotometresi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

3.2.1.3 4,4'-Sülfonil-bis-(benzoil klorür) (SBBK) sentezi



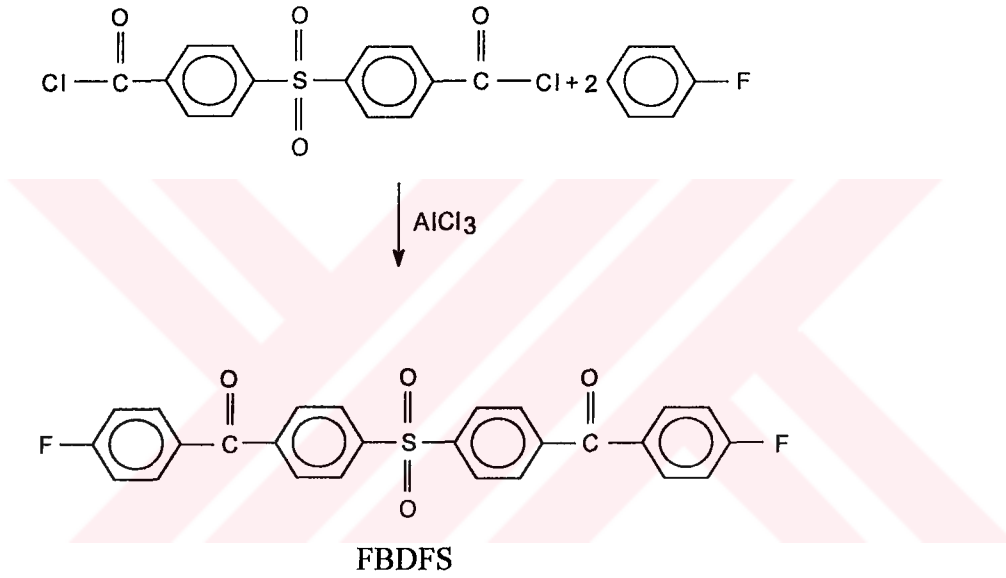
Manyetik karıştırıcı, geri soğutucu ve azot girişinin bağlı olduğu 250 ml lik üç boyunlu balon içine 40 gr (0.1306 mol) DKDFS ve 140 ml (1.9298 mol) SOCl₂ yüklendi. Katalitik miktarda kuru dimetil formamid ilave edilerek 10 saat azot atmosferinde ve geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Azot atmosferi altında, reaksiyona girmemiş SOCl₂ destilasyon işlemi ile reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı. Vakum altında kurutulan asit klorür, azot atmosferi altında saklandı (Staniland et al, 1992). Verim=%97

3.2.1.4 4,4'-Bis (4-florobenzoil) difenil sülfon (FBDFS) sentezi

Manyetik karıştırıcı, geri soğutucu ve azot girişinin bağlı olduğu 500 ml lik üç boyunlu



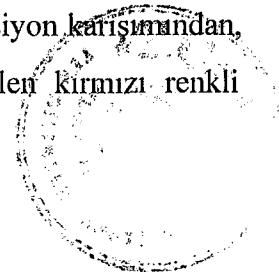
balon içine 44,93 g (0.1310 mol) SBBK, 250 ml (2.6792 mol) florobenzen ve 36,35 g (0.2726 mol) susuz AlCl_3 yüklendi. Azot atmosferinde karıştırılarak, 18 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı, buz/ HCl /diklor metan (hacimsel olarak, 200/40/350) karışımı içinde hidroliz edildi. Ayırma hunisi yardımıyla ayrılan diklor metan fazı üçkez saf su ile yıkandı. %10 luk Na_2CO_3 çözeltisi kullanılarak pH 7'ye getirildi. Tekrar üçkez saf su ile ayırma hunisinde yıkandı, diklormetan fazı NaSO_4 üzerinden kurutuldu. Reaksiyon ürününün içerdiği diklormetan, vakum destilasyonu ile ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün, toluenden üçkez kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim = % 85



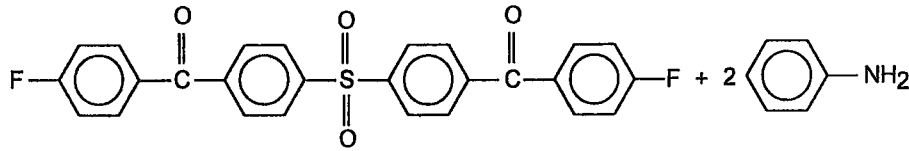
Sentezlenen FBDFS, ince tabaka kromatografisi, FTIR, ^1H -NMR ve Mass Spektrofotometrisi, elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

3.2.1.5 1,1'-Bis (4-floro-(n-benzohidroksiliden anilin)) sülfon (FBHAS) sentezi

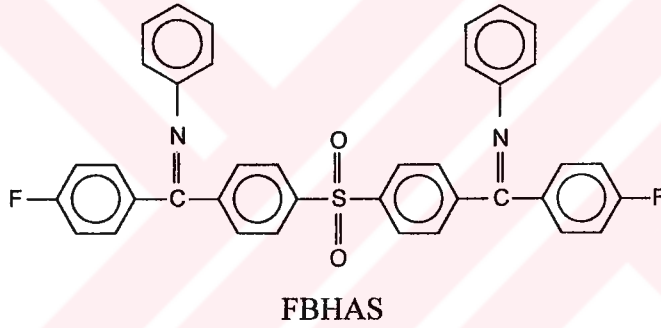
balon içine 29.88 gr (0.0646 mol) FBDFS, 19 ml (0.2080 mol) anilin, 72 gr moleküler sieve ve 120 ml tolueen yüklendi. Reaksiyon karışımı, azot atmosferi altında karıştırılarak 36 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımından, vakum filtrasyon işlemi ile moleküler sieve uzaklaştırıldı. Elde edilen kırmızı renkli



reaksiyon karışımından, içerdiği toluen vakum destilasyon işlemi ile uzaklaştırıldı. Üründen, reaksiyona girmemiş anilini uzaklaştırmak için, madde etanolde ısıtılarak çözüldü ve saf sudan, karıştırılarak çöktürüldü. Bu yıkama işlemi üç kez tekrarlandı. Vakum filtrasyonu işlemi ile süzülen ürün, vakum etüvünde 105 °C de kurutuldu ve hacimsel olarak 1/1 lik etanol-su karışımından üç kez kristallendirildi. Verim = %85



Toluen
3 Å Molecular sieve

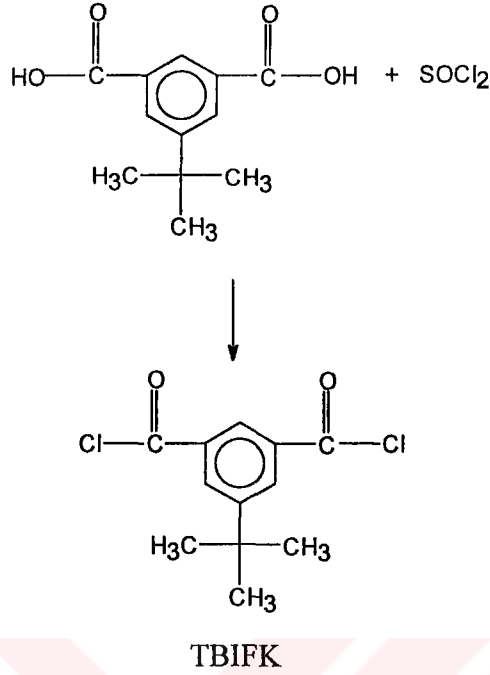


Sentezlenen ketimin fonksiyonel gruplu dihalojenür bileşegi, ince tabaka kromatografisi, FTIR, ¹H-NMR, mass spektrofotometresi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

3.2.2 5-Tersiyer bütül-1,3-bis (4-florobenzoil) benzen sentezi

Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, dean-stark trap, azot girişinin bağlı olduğu 500 ml lik Bu amaçla, 5-terciyer bütül izoftalik asit, SOCl₂ ile reaksiyona sokularak 5-terciyer bütül izoftaloil klorür sentezlendi. Reaksiyonun ikinci aşamasında, elde edilen asit klorürün florobenzen ile Friedel Crafts açilasyon reaksiyonu sonucunda, 5-terciyer bütül-1,3-bis (4-florobenzoil) benzen sentezlendi.

3.2.2.1 5-Tersiyer bütıl izoftaloil klorür (TBIFK) sentezi

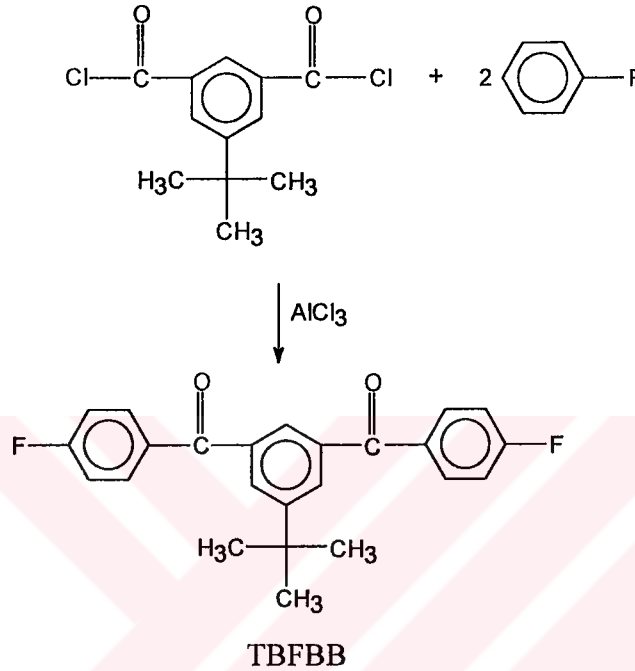


Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, azot girişinin bağlı olduğu 500 ml lik üç boyunlu balon içine 50 gr (0.2249 mol) 5-tersiyerbütıl izoftalik asit, 240 ml (3.3084 mol) SOCl_2 ve katalitik miktarda DMF yüklendi. Reaksiyon işlemine, kaynama sıcaklığında ve azot atmosferi altında, 10 saat süre ile devam edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyona girmemiş SOCl_2 azot atmosferi altında, destilasyon işlemi ile ortamdan uzaklaştırıldı. Vakumda kurutulan asit klorür, azot atmosferi altında muhafaza edildi (Percec et al, 1995). Verim %98

3.2.2.2 5-Tersiyer bütıl-1,3-bis (4-florobenzoil) benzen (TBFBB) sentezi

Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, azot girişinin bağlı olduğu 1 litrelik üç boyunlu balon içine 59.44 g (0.2293 mol) TBIFK, 430 ml (0.4286 mol) florobenzen ve 63.65 g (0.4773 mol) AlCl_3 yüklendi. Reaksiyon işlemine, kaynama sıcaklığında, azot atmosferi altında 18 saat devam edildi. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı, buz/ HCl /diklor metan (hacimsel olarak 200/40/350 ml) karışımı içinde hidroliz edildi. Ayırma hunisi yardımı ile ayrılan diklor metan fazı, üç kez saf su ile yıkandı. Diklormetan fazının pH'ı 10 luk Na_2CO_3 çözeltisi ile 7 ye ayarlandı.

Ayrırma hunisinde tekrar üç kez saf su ile yıkandı ve su fazından ayrılan diklor metan fazı, NaSO₄ üzerinden kurutuldu. Reaksiyon karışımının içerdiği diklor metan, vakum destilasyonu ile ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün, heksandan üç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim = % 97

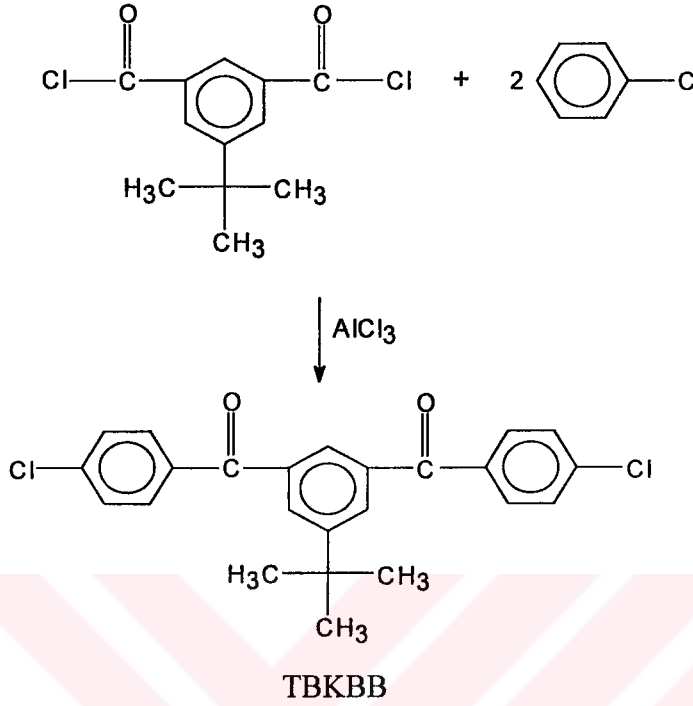


Sentezlenen dihalojenür bileşiği, ince tabaka kromatografisi, FTIR, ¹H-NMR, Mass Spektrofotometresi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

3.2.3 5-Tersiyer bütıl-1,3-bis (4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) sentezi

Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, azot girişi ile donatılmış 1 litrelik üç boyunlu balon içine 58.30 g (0.2249 mol) TBIFK, 460 ml (4.5239 mol) klorobenzen ve 62.4 g (0.4679 mol) AlCl₃ yüklendi. Reaksiyon işlemine, kaynama sıcaklığında, azot atmosferi altında 18 saat devam edildi. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı, buz/HCl/diklor metan (hacimsel olarak 200/40/350 ml) karışımı içinde hidroliz edildi. Ayrırma hunisi yardımı ile ayrılan diklor metan fazı, üç kez saf su ile yıkandı. %10 luk Na₂CO₃ çözeltisi ile nötralize edildi. Ayrırma hunisinde tekrar üç kez saf su ile yıkandı ve su fazından ayrılan diklor metan fazı, NaSO₄ üzerinden kurutuldu. Reaksiyon karışımının içerdiği diklor metan,

vakum destilasyonu ile ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün, toluenden üç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim = % 97



Sentezlenen dihalojentür bileşiği, ince tabaka kromatografisi, FTIR, ¹H-NMR, Mass Spektrofotometresi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

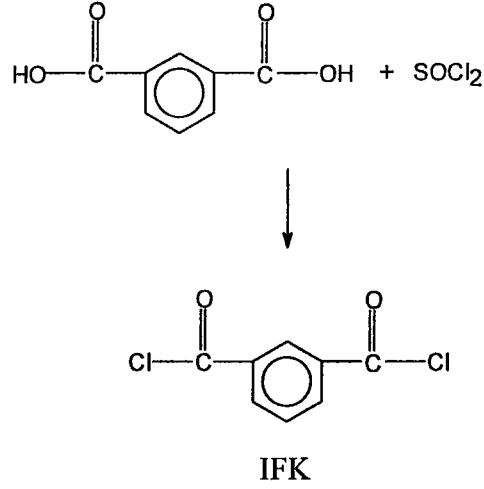
3.2.4 1,3-Bis (4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) sentezi

Bu amaçla, reaksiyon dizininin ilk aşamasında izoftalik asitden çıkılarak izoftaloil klorür sentezlendi. Reaksiyonun ikinci aşamasında, elde edilen asit klorürün, florobenzen ile Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu sonucu 1,3-Bis (4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) sentezi gerçekleştirildi.

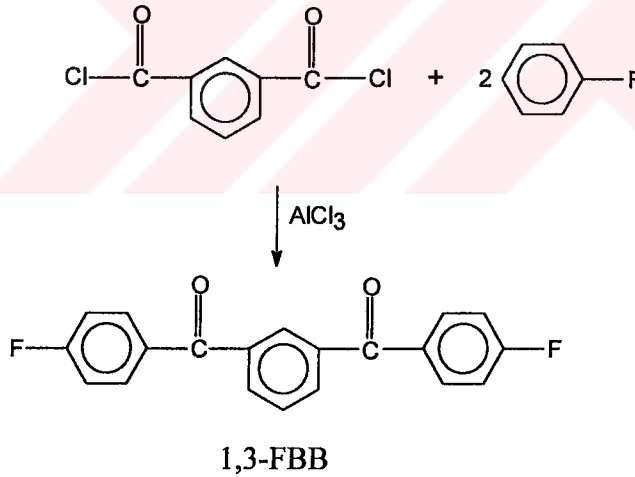
3.2.4.1 İzoftaloil klorür (IFK) sentezi

Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, azot girişinin bağlı olduğu 500 ml lik üç boyunlu balon içine 50.0 gr (0.3009 mol) izoftalik asit, 240 ml (3.3084 mol) SOCl₂ ve katalitik miktarda DMF yüklendi. Reaksiyon işlemine, kaynama sıcaklığında, azot atmosferi altında 10 saat

devam edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyona girmemiş SOCl_2 azot atmosferi altında, destilasyon işlemi ile ortamdan uzaklaştırıldı. Vakumda kurutulan asit klorür, azot atmosferi altında muhafaza edildi. Verim %98



3.2.4.2 1,3-Bis (4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) sentezi



Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, azot girişi ile donatılmış 250 ml' lik üç boyunlu balon içine 10.15 g (0.0499 mol) IFK, 46.70 ml (0.5004 mol) florobenzen ve 16.47 g (0.1235 mol) AlCl_3 yüklendi. Reaksiyon karışımı, azot atmosferi altında 18 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı, buz/ HCl /diklor metan (hacimsel olarak 100/20/150 ml) karışımı içinde hidroliz edildi. Ayırma hunisi yardımı ile ayrılan diklor metan fazı, üç kez saf su ile yıkandı. Diklormetan

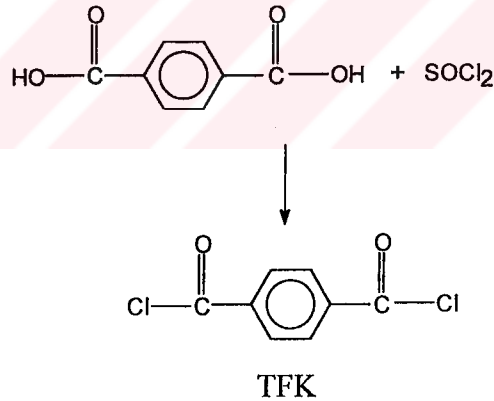
fazının pH'ı %10 luk Na_2CO_3 çözeltisi ile 7 ye ayarlandı. Ayırma hunisinde tekrar üç kez saf su ile yıkandı ve su fazından ayrılan diklor metan fazı, NaSO_4 üzerinden kurutuldu. Reaksiyon karışımının içerdiği diklor metan, vakum destilasyonu ile ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün, toluenden üç kez kristallendirilerek saflaştırıldı (Hergenrother, 1988). Verim = % 95

Sentezlenen dihalojenür bileşiği, ince tabaka kromatografisi, FTIR. ^1H -NMR, Mass Spektrofotometresi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

3.2.5 1,4-Bis (4-florobenzoil) benzen (1,4-FBB) sentezi

Bu amaçla, reaksiyon dizininin ilk aşamasında tereftalik asitden çıkılarak tereftaloil klorür sentezlendi. Reaksiyonun son aşaması, elde edilen asit klorürün, florobenzen ile Friedel Crafts açılasyon reaksiyonudur.

3.2.5.1 Tereftaloilklorür (TFK) sentezi



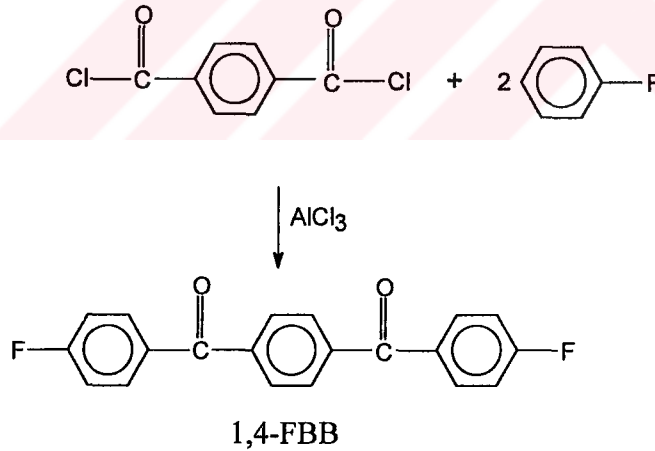
Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, azot girişinin bağlı olduğu 500 ml lik üç boyunlu balon içine 50.0 gr (0.3009 mol) tereftalik asit, 240 ml (3.3084 mol) SOCl_2 ve katalitik miktarda DMF yüklendi. Reaksiyon işlemine, kaynama sıcaklığında, azot atmosferi altında 10 saat devam edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyona girmemiş SOCl_2 azot atmosferi altında, destilasyon işlemi ile ortamdan uzaklaştırıldı. Vakumda kurutulan asit klorür, azot atmosferi altında muhafaza edildi. Verim %98



3.2.5.2 1,4-Bis (4-florobenzoil) benzen (1,4-FBB) sentezi

Mekanik karıştırıcı, geri soğutucu, azot girişi ile donatılmış 250 ml' lik üç boyunlu balon içine 10.15 g (0.0499 mol) TFK, 46.70 ml (0.5004 mol) florobenzen ve 16.47 g (0.1235 mol) $AlCl_3$ yüklendi. Reaksiyon işlemine, kaynama sıcaklığında, azot atmosferi altında 18 saat devam edildi. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı, buz/HCl/diklor metan (hacimsel olarak 100/20/150 ml) karışımı içinde hidroliz edildi. Ayırma hunisi yardımı ile ayrılan diklor metan fazı, üç kez saf su ile yıkandı. Diklormetan fazının pH'ı %10 luk Na_2CO_3 çözeltisi ile 7 ye ayarlandı. Ayırma hunisinde tekrar üç kez saf su ile yıkandı ve su fazından ayrılan diklor metan fazı, $NaSO_4$ üzerinden kurutuldu. Reaksiyon karışımının içerdiği diklor metan, vakum destilasyonu ile ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün, toluenden üç kez kristallendirilerek saflaştırıldı (Hergenrother, 1988). Verim = % 96

Sentezlenen dihalojenür bileşiği, ince tabaka kromatografisi, FTIR, 1H -NMR, Mass Spektrofotometresi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

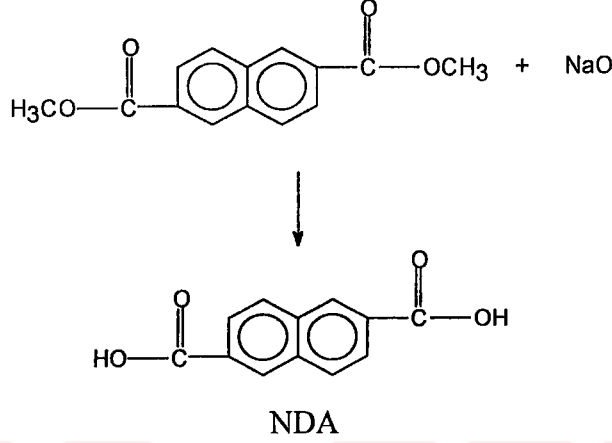


3.2.6 2,6-Bis (4-florobenzoil) naftalen (FBN) sentezi

Bu amaçla reaksiyon dizininin ilk aşamasında, 2,6 bis-naftalen dikarboksilikasit dimetil esterinin NaOH ile hidroliz reaksiyonu sonucunda 2,6-bis-naftalen dikarboksilik asit sentezlendi. Reaksiyonun ikinci aşamasında, elde edilen dikarboksilik asit, $SOCl_2$ ile reaksiyona sokularak 2,6-bis-naftalen dikarboksilik asit klorür elde edildi. Reaksiyon

dizininin son aşamasında, elde edilen asit klorürün, florobenzen ile Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu sonucu 2,6-Bis (4-florobenzoil) naftalen (FBN) sentezlendi.

3.2.6.1 2,6-Bis naftalen dikarboksilik asit (NDA) sentezi

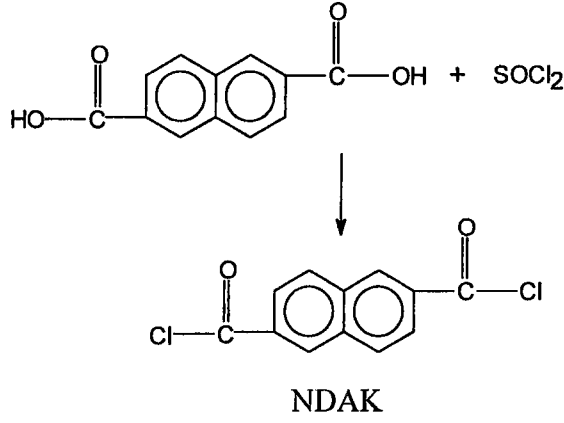


Manyetik karıştırıcı ve geri soğutucu ile donatılmış 250 ml' lik tek boyunlu bir balon içine 30.0 g (0.12 mol) 2,6-bis-naftalen dikarboksilik asit dimetil esteri, 12.29 g (0.003 mol) NaOH ve 80 ml su yüklendi. Reaksiyon karışımı 8 saat süre ile geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan karışım içine 100 ml saf su ilave edildi ve karıştırmaya devam edildi. Reaksiyon karışımı konsantre HCl ile asitlendirildi (pH=2-3). Çöken dikarboksilik asit, vakum filtrasyon işlemi ile süzüldü. Üç kez saf su ile yıkandı ve 105 °C deki vakum etüvünde kurutuldu. Dimetil formamidten üç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: %99

3.2.6.2 2,6-Bis naftalen dikarboksilik asit klorür (NDAK) sentezi

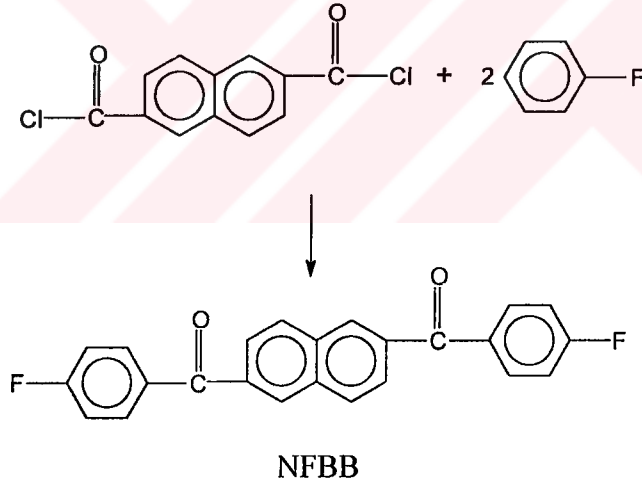
Manyetik karıştırıcı, geri soğutucu, azot girişinin bağlı olduğu 250 ml' lik üç boyunlu balon içine 20 gr (0.0925 mol) NDA, 100 ml (1.3784 mol) SOCl₂ ve katalitik miktarda DMF yüklendi. Reaksiyon işlemine, kaynama sıcaklığında, azot atmosferi altında 10 saat devam edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Reaksiyona girmemiş SOCl₂ azot atmosferi altında, destilasyon işlemi ile ortamdan uzaklaştırıldı. Vakumda kurutulan asit klorür, azot atmosferi altında muhafaza edildi. Verim %98





3.2.6.3 2,6-Bis (4-florobenzoil) naftalen (FBN) sentezi

Manyetik karıştırıcı, geri soğutucu, azot girişinin bağlı olduğu 250 ml' lik üç boyunlu balon içine 23.41 g (0.0925 mol) NDAK, 120 ml (1.29 mol) florobenzen ve 25.65 g (0.1923 mol) $AlCl_3$ yüklendi. Reaksiyon karışımı, azot atmosferi altında 18 saat karıştırılarak geri soğutucu altında kaynatıldı.



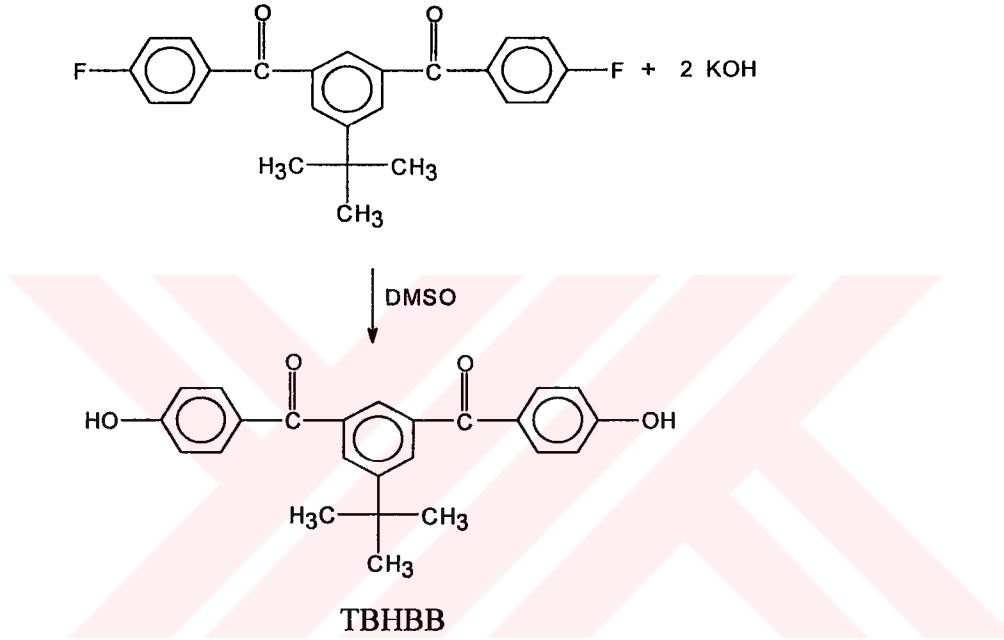
Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımı, buz/HCl/diklor metan (hacimsel olarak 100/20/150 ml) karışımı içinde hidroliz edildi. Ayırma hunisi yardımı ile ayrılan diklor metan fazı, üç kez saf su ile yıkandı. Diklormetan fazının pH' ı %10 luk Na_2CO_3 çözeltisi ile 7 ye ayarlandı. Ayırma hunisinde tekrar üç kez saf su ile yıkandı ve su fazından ayrılan diklormetan fazı, $NaSO_4$ üzerinden kurutuldu. Reaksiyon karışımının içerdiği diklormetan,



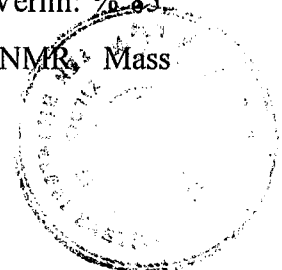
vakum destilasyonu ile ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün, toluenden üç kez kristallendirilerek saflaştırıldı (Hergenrother, 1988). Verim = % 97

Sentezlenen dihalojenür bileşiği, ince tabaka kromatografisi, FTIR, $^1\text{H-NMR}$, Mass Spektrofotometresi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.

3.2.7 5-Tersiye bütill-1,3-bis (4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) sentezi



Manyetik karıştırıcı, azot girişi, geri soğutucu, termometre ile donatılmış üç boyunlu, 500 ml lik bir balon içine 30.0 gr (0.0792 mol) 5-terciye bütill-1,3-bis (4-florobenzoil) benzen, 200 ml 2N KOH çözeltisi ve 200 ml DMSO yüklendi. Karışım 100-110 °C a ısıtıldı ve tüm katı madde çözünene kadar reaksiyona devam edildi (8 saat). Karışıma 400 ml saf su eklendi ve karıştırılarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen kavuniçi renkdeki berrak reaksiyon karışımı vakum filtrasyon işlemi ile süzüldü. Filtrat sıcak asetik asit içine, karıştırılarak damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığına soğutulduğunda çöken madde, vakum flitrasyon işlemi ile süzüldü. Sıcak saf su ile yıkandı, 105 °C deki vakum ettüğünde kurutuldu. Metanol / su karışımından üç kez kristallendirilerek saflaştırıldı. Verim: % 85. Sentezlenen bisfenol bileşiği, ince tabaka kromatografisi, FTIR, $^1\text{H-NMR}$, Mass Spektrofotometresi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edildi.



3.3 Polimerlerin Sentezleri

3.3.1 Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon) sentezi

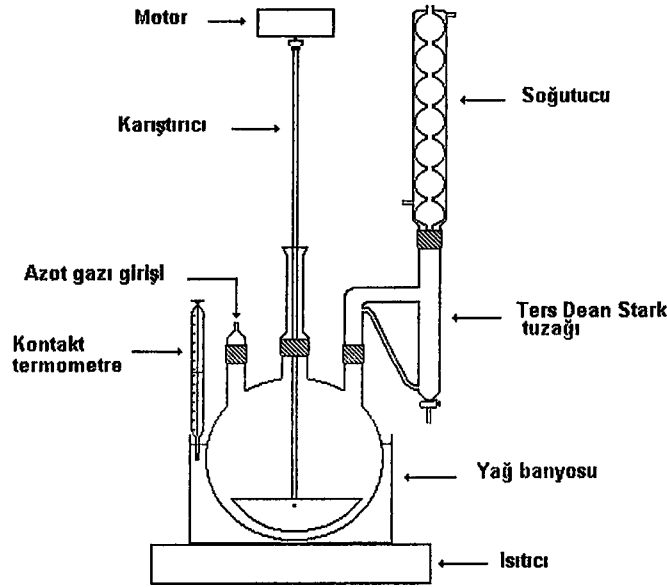
Bu çalışmada, tüm düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon)' lar aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyon ile iki aşamada sentezlendi. Birinci aşamada, ketimin fonksiyonel gruplu dihalojenür bileşiği olan 1,1'-bis (4-floro-(n-benzohidroksiliden anilin)) sülfonun, aromatik yapıdaki çeşitli bisfenol bileşikleri ile polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda, çeşitli poli(arilen eter ketimin sülfon)lar sentezlendi. Reaksiyonun ikinci aşamasında, aromatik yapıdaki bu poli(arilen eter ketimin sülfon)lar, zayıf asidik koşullar altında hidroliz edilerek, düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon)lar elde edildi.

3.3.1.1 Poli(arilen eter ketimin sülfon) (PAEKetS) sentezi

Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(arilen eter ketimin sülfon) sentezleri; azot girişi, mekanik karıştırıcı, ters Dean-Stark su tuzağı ve geri soğutucu ile donatılmış 100 ml' lik üç boyunlu reaksiyon balonunda gerçekleştirildi. Poli(arilen eter ketimin sülfon) sentezlerinde kullanılan reaksiyon düzeneği Şekil 3.2' de gösterilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonlarına başlanılmadan önce, içinde olabilecek nemi uzaklaştırmak amacıyla reaksiyon düzeneği, azot atmosferi altında Bunzen alevi ile ısıtıldı. İçerdiği nemden uzaklaştırılan reaksiyon balonu içerisine stokiometrik miktarlarda, hassas olarak tartılan 1,1'-bis (4-fluoro-(n-benzohidroksiliden anilin)) sülfon, aromatik bisfenol bileşikleri ve K_2CO_3 yüklendi, çözücü olarak o-DCB/NMP (hacimce 1/4) polar aprotik ikili çözücü sisteminde, oda sıcaklığında, azot atmosferi altında, mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak, monomerlerin çözünmeleri sağlandı.

Toplam çözücü miktarı, reaksiyon ortamındaki toplam çözünmüş katı madde oranı, ağırlıkça %25 olacak şekilde saptandı. Monomerlerin tümüyle çözündükleri gözlemlendikten sonra, reaksiyon karışımının sıcaklığı, bir yağ banyosu yardımıyla 180 °C' ye çıkartıldı ve geri soğutucu altında 24 saat kaynatmaya devam edildi. Reaksiyon sırasında, fenat oluşumu





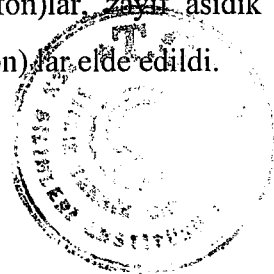
Şekil 3.2 Poli(arilen eter ketimin sülfon) sentezinde kullanılan reaksiyon düzeneği

sonucunda açığa çıkan su, azeotrop yapıcı madde olan o-DCB tarafından taşındı ve ters Dean-Stark su tuzağında tutuldu. 24 saatlik süre sonunda elde edilen berrak, viskoz çözelti içindeki o-DCB, destilasyon işlemi ile reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı ve polimer çözeltisi oda sıcaklığına soğutuldu. İçinde hacimce 1/1 oranında metanol/saf su bulunan yüksek devirli bir karıştırıcıda (blender) çöktürülen polimer, vakum filtrasyon işlemi ile süzüldü. Elde edilen polimer, bir kez daha NMP içinde tekrar çözülerek, metanol/saf su karışımından çöktürüldü ve süzüldü. Saf su ile yıkanan polimer, 48 saat 150 °C’ de vakum etüvünde kurutuldu. Açık sarı renkte ve lif görünümüne sahip poli(arilen eter ketimin sülfon)lar elde edildi.

Tüm poli(arilen eter ketimin sülfon)ların sentezlerinde kullanılan tüm dihalojenür, bisfenol türleri, K_2CO_3 , çözücü ve oranları Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

3.3.1.2 Poli(arilen eter keton sülfon) (PAEKS) sentezi

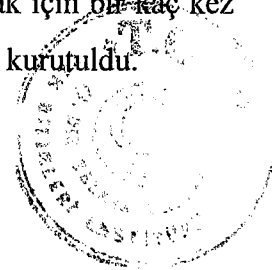
Bölüm 3.3.1.1’ de sentezleri açıklanan poli(arilen eter ketimin sülfon)lar, zayıf asidik koşullarda hidroliz edilerek, düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon)lar elde edildi.



Çizelge 3.1 Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların hazırlanma koşulları

Polimer	Dihalojenür g (mol)	Bisfenol g (mol)	K ₂ CO ₃ g (mol)	NMP g (ml)	o-DCB g (ml)
PAEKetS1	HADPS 4.0000 (6.5 x 10 ⁻³)	HK 0.7188 (6.5 x 10 ⁻³)	1.35 (9.84 x 10 ⁻³)	10.6 (10.3)	3.5 (2.7)
PAEKetS2	HADPS 4.0000 (6.5 x 10 ⁻³)	DHBF 1.2156 (6.5 x 10 ⁻³)	1.35 (9.84 x 10 ⁻³)	11.7 (11.4)	3.9 (3.0)
PAEKetS3	HADPS 4.0000 (6.5 x 10 ⁻³)	BİS A 1.4903 (6.5 x 10 ⁻³)	1.35 (9.84 x 10 ⁻³)	12.4 (12)	4.1 (3.2)
PAEKetS4	HADPS 4.0000 (6.5 x 10 ⁻³)	6F BİS A 2.1951 (6.5 x 10 ⁻³)	1.35 (9.84 x 10 ⁻³)	13.9 (13.5)	4.7 (3.6)
PAEKetS5	HADPS 4.0000 (6.5 x 10 ⁻³)	HFS 1.4250 (6.5 x 10 ⁻³)	1.35 (9.84 x 10 ⁻³)	12.2 (11.8)	4.1 (3.1)

Beher içerisine 2.0 g poli(arilen eter ketimin sülfon) tartıldı ve 38 ml NMP (ağırlıkça % 5' lik polimer çözeltisi) ilave edilerek, manyetik karıştırıcı yardımıyla, oda sıcaklığında, homojen çözeltiler hazırlandı. 2.5 ml saf su polimer çözeltisi içine eklenerek karıştırmaya devam edildi. Önceden hazırlanmış olan 12.1 N' lik sulu HCl stok çözeltisinden stokiyometrik miktarda alınan HCl çözeltisi ve NMP ile hacimce % 10' luk çözeltiler hazırlandı ve karışmakta olan polimer/NMP çözeltisine ilave edildi. Yaklaşık 2 saat oda sıcaklığında karıştırılan polimer çözeltisi, bir yüksek devirli karıştırıcı yardımıyla metanol içinde çöktürülerek vakum flitasyon işlemi ile süzüldü. Elde edilen ten renkli ve lif yapısındaki polimer, içerdiği çözücü ve asit kirliliklerinden uzaklaştırmak için bir kaç kez saf su ile yıkandı, süzüldü ve vakum etüvünde 48 saat süre ile 120 °C' de kurutuldu.



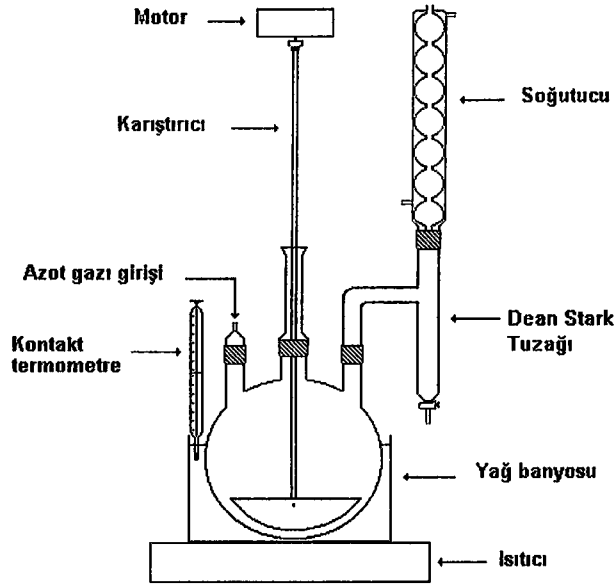
Tüm poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların hidroliz reaksiyonlarına ilişkin reaksiyon koşulları Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Poli(arilen eter keton sülfon)' ların hazırlanma koşulları

Polimer	PAEKetS (g)	H ₂ O (ml)	12.1 N HCl (ml)
PAEKS1	PAEKetS1 2.0	2.5	3.2
PAEKS2	PAEKetS2 2.0	2.5	2.9
PAEKS3	PAEKetS3 2.0	2.5	2.7
PAEKS4	PAEKetS3 2.0	2.5	2.4
PAEKS5	PAEKetS4 2.0	2.5	2.8

3.3.2 Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(arilen eter keton) ve poli (arilen eter sülfon) sentezleri

Bu çalışma kapsamında, aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu kullanılarak sentezleri gerçekleştirilen tüm poli(arilen eter keton) ve poli(arilen eter sülfon)' lar tek aşamada hazırlandı. Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(arilen eter keton) ve poli(arilen eter sülfon) sentezleri; azot girişi, mekanik karıştırıcı, Dean-Stark su tuzağı ve geri soğutucu ile donatılmış 100 ml' lik üç boyunlu reaksiyon balonunda gerçekleştirildi. Poli(arilen eter keton) ve poli(arilen eter sülfon) sentezlerinde kullanılan reaksiyon düzeneği Şekil 3.3' de gösterilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonlarına başlanılmadan önce reaksiyon düzeneği, içinde olabilecek nemi uzaklaştırmak amacıyla, azot atmosferi altında Bunzen alevi ile ısıtıldı. Toplam çözücü miktarı, reaksiyon ortamındaki toplam monomer konsantrasyonu, ağırlıkça %25 olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 3.3 Poli(arilen eter keton) ve poli(arilen eter sülfon) sentezlerinde kullanılan reaksiyon düzeneği

Monomerlerin tamamı çözüldükten sonra, reaksiyon ortamının sıcaklığı, bir yağ banyosu yardımıyla 140 °C' ye çıkartıldı ve geri soğutucu altında 18 saat kaynatıldı. Reaksiyon sırasında, fenat oluşumu sonucunda açığa çıkan su, azeotrop yapıcı madde olarak görev yapan toluen tarafından taşındı ve Dean-Stark su tuzağında tutuldu. Reaksiyon ortamının sıcaklığı, 18 saatlik süre sonunda, 170 °C' ye yükseltildi ve reaksiyona, bu sıcaklıkta 5 saat daha devam edildi. Elde edilen berrak, viskoz polimer çözeltisi içindeki toluen, destilasyon işlemi ile reaksiyon ortamından uzaklaştırıldı ve polimer çözeltisi oda sıcaklığına soğutuldu. Yüksek devirli bir karıştırıcıda, metanol/saf su (hacimce 1/1) içinde çöktürülen polimer, vakum flitrasyon işlemi ile süzüldü. Elde edilen polimer kloroform içinde bir kez daha çözülerek, yüksek devirli karıştırıcı ile karıştırılarak metanol içine damla damla ilave edilerek çöktürüldü ve süzüldü. Saf su ile yıkanan polimer, 48 saat 150 °C' de vakum etüvünde kurutuldu. Bu işlem sonunda beyaz renkte ve lif görünümünde poli(arilen eter keton)' lar ve poli(arilen eter sülfon), elde edildi.

TBFBB ve TBKBB esaslı Poli(arilen eter sülfon) ve Poli(arilen eter keton) sentezlerinde kullanılan dihalojenür, bisfenol, K_2CO_3 ve çözücüler ve oranları Çizelge 3.3' de verilmiştir.



Çizelge 3.3 TBFBB ve TBKBB esaslı PAES ve PAEK hazırlama koşulları

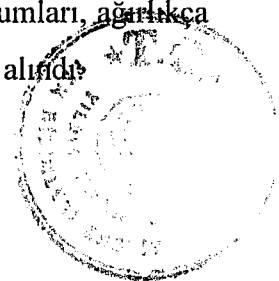
Polimer	Dihalojenür g (mol)	Bisfenol g (mol)	K ₂ CO ₃ g (mol)	Çözücü 1 g (ml)	Çözücü 2 g (ml)
PAEK1	TBFBB 5.0000 (0.0132)	HK 1.4549 (0.0132)	2.74 (0.0198)	Toluen 4.8 (5.6)	DMAc 14.7 (15.6)
PAEK2	TBFBB 5.0000 (0.0132)	DHBF 2.4603 (0.0132)	2.74 (0.0198)	Toluen 5.6 (6.5)	DMAc 16.8 (17.9)
PAEK3	TBFBB 5.0000 (0.0132)	BİS A 3.0162 (0.0132)	2.74 (0.0198)	Toluen 6.0 (7.0)	DMAc 18.0 (19.3)
PAEK4	TBFBB 5.0000 (0.0132)	6F BİS A 4.4426 (0.0132)	2.74 (0.0198)	Toluen 7.1 (8.3)	DMAc 21.2 (22.6)
PAEK5	TBFBB 5.0000 (0.0132)	HFS 2.8840 (0.0132)	2.74 (0.0198)	Toluen 5.9 (6.9)	DMAc 17.8 (19.0)
PAEK6	TBFBB 5.0000 (0.0132)	SDF 3.3068 (0.0132)	2.74 (0.0198)	Toluen 6.2 (7.2)	DMAc 18.7 (20.0)
PAEK7	TBFBB 5.0000 (0.0132)	FF 4.2060 (0.0132)	2.74 (0.0198)	Toluen 6.9 (8.0)	DMAc 20.7 (22.1)
PAEK8	TBKBB 5.0000 (0.0132)	BİS A 2.7750 (0.0132)	2.74 (0.0198)	o-DCB 5.8 (4.5)	DMAc 17.5 (17.0)

TBHBB esaslı Poli(arilen eter keton) sentezlerinde kullanılan dihalojenür, bisfenol, K₂CO₃ ve çözücüler ve oranları Çizelge 3.4' de verilmiştir.

3.4 Karakterizasyon Yöntemleri

3.4.1 Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR)

Sentezlenen bileşiklerin ve polimerlerin Fourier Transform İnfrared Spektrumları, Nicolet 510P FTIR Spektrofotometresi kullanılarak çekildi. Katı örneklerin spektrumları, ağırlıkça % 5 örnek, % 95 KBr içeren karışımlardan hazırlanan pelletler kullanılarak alındı.



Çizelge 3.4 TBHBB esaslı PAEK hazırlama koşulları

Polimer	Dihalojenür g (mol)	Bisfenol g (mol)	K ₂ CO ₃ g (mol)	Çözücü 1 g (ml)	Çözücü 2 g (ml)
PAEK9	TBFBB 5.0531 (0.0133)	TBHBB 5.0000 (0.0133)	2.76 (0.0199)	Toluen 7.5 (8.7)	DMAc 22.6 (24.1)
PAEK10	1,3-FBB 4.3039 (0.0133)	TBHBB 5.0000 (0.0133)	2.76 (0.0199)	Toluen 7.0 (8.1)	DMAc 20.9 (22.3)
PAEK11	1,4-FBB 4.3039 (0.0133)	TBHBB 5.0000 (0.0133)	2.76 (0.0199)	Toluen 7.0 (8.1)	DMAc 20.9 (22.3)
PAEK12	FBN 4.9724 (0.0133)	TBHBB 5.0000 (0.0133)	2.76 (0.0199)	Toluen 7.5 (8.7)	DMAc 22.4 (24.0)
PAEK13	DFBF 2.9137 (0.0133)	TBHBB 5.0000 (0.0133)	2.76 (0.0199)	Toluen 5.9 (6.9)	DMAc 17.8 (19.0)

3.4.2 Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR)

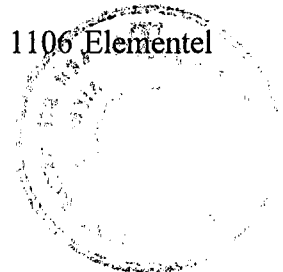
Bileşiklerin ve polimerlerin ¹H-NMR spektrumları, ¹H için 200.132 MHz' de çalışan Bruker AC 200L FT-NMR Spektrofotometresinde çekildi. Dötoro çözücü olarak monomerler için CDCl₃, polimerler için DMSD-d₆ kullanıldı ve bütün proton kimyasal kayma değerlerinde (δ) tetrametil silan (TMS) iç referans olarak alındı.

3.4.3 Kütle spektroskopisi (MS)

Monomer sentezinin her aşamasında gerçekleştirilen yapısal analizlerden birisi de Kütle Spektrofotometresidir. Kimyasal bileşiklerin Elektron Impact (EI⁺) kütle spektrumları Fission Instruments VG ZabSpec Kütle Spektrofotometresinde ölçüldü.

3.4.4 Elementel analiz (EA)

Sentezlenen bileşiklerin elementel analizleri (C, H, N) Carlo Erba Model 1106 Elementel Analiz cihazında yapıldı.



3.4.5 İnce tabaka kromatografisi (TLC)

Tüm bileşiklerin sentezi sırasında reaksiyon kademeleri ince tabaka kromatografisi yöntemi kullanılarak izlendi. Bu metod yardımıyla sentezlenen bileşiklerin saflığı da kontrol edildi. Kullanılan tabakalarda adsorban olarak silikajel ve taşıyıcı faz olarak da kloroform kullanıldı.

3.4.6 Diferansiyel taramalı Kalorimetre (DSC)

Sentezlenen polimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklıkları (T_g) değerleri DuPont Model 910 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre cihazında, azot atmosferi altında ölçüldü. Belirtilen T_g değerleri, 10 °C / dak. ısıtma hızı ile 350 °C 'a kadar olan ilk ısıtmadan sonra, sıvı azot ile şok soğutma sonrasında, ikinci ısıtma ile elde edilen değerlerdir.

3.4.7 Termal gravimetrik analiz (TGA)

Polimerlerin termal kararlılıkları, DuPont Model 951 Termal Gravimetrik Analiz Cihazı kullanılarak, hava atmosferinde, 10 °C / dak. ısıtma hızı uygulanarak saptandı.

3.4.8 İntrinsik viskozite ölçümleri

Polimerlerin intrinsik viskozite ölçümleri Cannon-Fenske viskozimetresi kullanılarak, ASTM D 2857-87 metodu kullanılarak ölçüldü. Polimerlerin, NMP içinde 0.6 - 0.3 g/dl aralığında beş farklı konsantrasyonda çözeltileri hazırlandı ve akış süreleri, sıcaklığı 25 °C olan ve ± 0.1 duyarlılıkla kontrol edilebilen su banyosunda ölçüldü. Akış süresi değerleri, beş ölçümün aritmetik ortalaması alınarak saptandı. Polimerlerin relatif viskozite değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (3.1).

$$\eta_{rel} = t / t_0 \quad (3.1)$$

Burada;

η_{rel} = Polimer çözeltisinin relatif viskozitesi



t = polimer çözeltisinin akış süresi (sn)

t_0 = Çözücünün akış süresi (sn)

Polimerlerin inherent viskozite değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (3.2).

$$\eta_{inh} = \ln \eta_{rel} / C \quad (3.2)$$

η_{inh} = Polimer çözeltisinin inherent viskozitesi

C : Polimer çözeltisinin konsantrasyonu (g/dl)

Polimerlerin intrinsik viskozite değerleri, inherent viskozite değerlerinin konsantrasyona karşı grafiğe geçirilmesi sonucunda elde edilen doğrunun sıfır konsantrasyona lineer ekstrapolasyonu sonucu elde edildi (3.3).

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \ln \eta_{rel} / C \quad (3.3)$$

$[\eta]$: Polimer çözeltisinin intrinsik viskozitesi

3.4.9 İndirgenmiş viskozite ölçümleri

Polimerlerin indirgenmiş viskozite değerleri, intrinsik viskozite ölçümlerinin gerçekleştirildiği düzenek kullanılarak ölçüldü. 1.0 g polimer 100 cm³ NMP içinde homojen şekilde çözüldü ve 25 ± 0.1 °C deki akış süresi saptandı. Aşağıdaki formül kullanılarak indirgenmiş viskozite hesaplamalar yapıldı (3.4).

$$\eta_{red} = (t / t_0) - 1 \quad (3.4)$$

η_{red} : Polimer çözeltisinin indirgenmiş viskozitesi

3.4.10 Erime noktası ölçümleri



Sentezlenen tüm bileşiklerin erime noktaları Mettler FP5 Erime Noktası Cihazı kullanılarak ölçüldü.

3.4.11 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığı ağırlık ortalaması (M_w), molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n), polidispersite indeks' lerinin tespit edilmesinde, Waters Instruments (410 Diferansiyel Refraktometre) Jel Geçirgenlik Kromatografisi kullanıldı. Çözücü olarak tetrahidrofuran kullanılan çalışmalarda, Waters Styragel HR1 ve HT 6E kolonları, 400 °C de, enjeksiyon hızı 1 ml/dak olarak uygulandı. Kalibrasyon için polistiren standartları kullanıldı.

3.4.12 X-Işınları difraksiyon spektroskopisi

Sentezlenen poli(arilen eter)' lerin X-ışınları difraksiyon spektrumları Philips PW Model 1050 X-ışınları Difraksiyon Spektrofotometresinde nikel filtreli $CuK\alpha$ radyasyonu ve 2° / dak tarama hızı kullanılarak çekildi.

3.4.13 Çekme-kopma mukavemeti ölçümleri

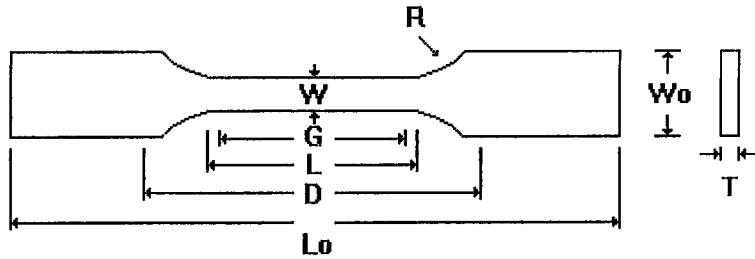
Polimerlerin çekme-kopma mukavemeti ve % uzama değerleri Instron 4505 model Tensilon Cihazı kullanılarak ASTM D 638M-91a metoduna göre ölçüldü. Özel press kalıplarında önce oda sıcaklığında sıkıştırılarak hazırlanan örnekler, daha sonra sıcak press kalıplarına alındı ve sıcak pressde, polimerin T_g ' sinin 70 derece üzerinde sıkıştırılarak hazırlandı. Ölçümler öncesi tüm polimer örnekleri, % 65 bağıl nemli ortamda koşullandırıldı. Tensilon cihazında gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen verilerden, kopma mukavemeti, kopma anındaki yük, % uzama, kopma anındaki uzama ve young modulus değerleri hesaplandı. Deneylerden elde edilen sonuçlar, beş adet örnekde elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması olarak verilmiştir.

3.4.13.1 Sıcak pressde örnek hazırlama yöntemi

Polimerlerin çekme kopma mukavemeti ve su absorplama kapasitelerinin saptanmasında kullanılmak üzere örnekler, sıcak pressde özel olarak hazırlanmış kalıplar kullanılarak hazırlandı. Oda sıcaklığındaki preslemede kullanılan özel kalıp, öncelikle gres, yağ gibi kirleticilerin olumsuz etkilerini önlemek amacıyla, aseton ve kloroform ile temizlendi. Kalıbın çelik plakalarına, özel teflon kalıp ayırıcı sprej uygulandı ve 1.5 - 2 g polimer örneği kalıbın plakaları arasına yerleştirildi. Diğer plaka örneğin üzerine kapatıldı ve iki ağır demir plaka arasına yerleştirilen kalıp, presin çenelerine konuldu ve ısıtılmaksızın 10 ton yük uygulanarak sıkıştırıldı. ASTM' de belirtilen boyutlarda ve şekilde (dogbone) sıkıştırılan polimer örnekleri, daha sonra soğuk kalıptan dikkatlice çıkartıldı ve özel kalıp ayırıcı sprej uygulanmış olan sıcak kalıba alındı. İki ağır demir plaka arasına yerleştirilen sıcak kalıp, press' e alındı ve 10 ton yük altında, polimerin T_g ' sinin 70°C üzerinde sıcaklık uygulanarak, 15 dakika sıkıştırıldı. Bu sürenin sonunda press' deki malzeme kalıp içinde, pressde soğutuldu ve dogbone şeklindeki polimer örneği kalıptan dikkatlice çıkartıldı. Mekanik özelliklerin saptanması için hazırlanmış dogbone şeklindeki örneklerin boyutları Şekil 3.4' de ve Çizelge 3.5' de görülmektedir.

3.4.13.2 Sabit nem ortamının hazırlanması

Polimerlerin Çekme-kopma mukavemetlerinin saptanması için hazırlanan dogbone şeklindeki örnekler, ASTM D 5032-90 metoduna göre, belirli sıcaklıktaki sulu gliserin çözeltisi ile hazırlanmış kapalı, relatif nem kabinlerinde şartlandırıldı. %65 relatif nem ortamı hazırlamak için, hazırlanacak olan sulu gliserin çözeltisinin, belirli sıcaklıktaki refraktif indeksi, aşağıdaki formül yardımıyla hesaplandı (3.5).



Şekil 3.4 Polimerlerin mekanik özelliklerinin saptandığı dogbone' un şematik görünüşü



$$R = (\sqrt{(100+A)^2 + A^2} - (H+A)^2 - A) (1/ 715.3) + 1.3333 \quad (3.5)$$

Burada;

R: Sulu gliserin çözeltisinin refraktif indeksi

T: Çözeltinin sıcaklığı, °C

$$A = 25.60 - 0.1950T + 0.0008T^2$$

H: Relatif nem, %

Bu çalışmada kullanılan, %65 bağıl nem ortamı, 25 °C sıcaklıkta, yukarıdaki formül yardımıyla hesaplanan 1.4264 refraktif indeks' e sahip sulu gliserin çözeltisi ile sağlandı.

3.4.14 Su absorplama kapasitesi

Bölüm 3 . 4 . 13 . 1 ' de anlatılan yöntemle hazırlanmış polimer örnekleri, ASTM D 570-81 metoduna göre, 25 °C sıcaklıkta ve ± 0.1 hassasiyetteki su banyosunda 24 saat bekletilerek su absorplama kapasiteleri saptandı.

Çizelge 3.5 Hazırlanan dogbone' ların ASTM D 638M-91a 'ya göre boyutlandırılması
(T= Et kalınlığı, mm)

Kod	T=10 veya daha az	T=4 veya daha az		Tolerans
	Tip M-I	Tip M-II	Tip M-III	
W=Test genişliği (mm)	10	6	2.5	± 0.5
L= Açılar arası uzunluk (mm)	60	33	10	± 0.5
Wo= Çene kısmı genişliği (mm)	20	25	10	± 0.5
Lo= Toplam uzunluk (mm)	150	115	60	± 0.5
G= Test uzunluğu (mm)	50	-	7.5	± 0.25
R= Çap	60	14	15	± 1
D= Çeneler arası uzaklık (mm)	115	80	25	± 5



3.4.15 Aluminyum plakalara yapışma testleri

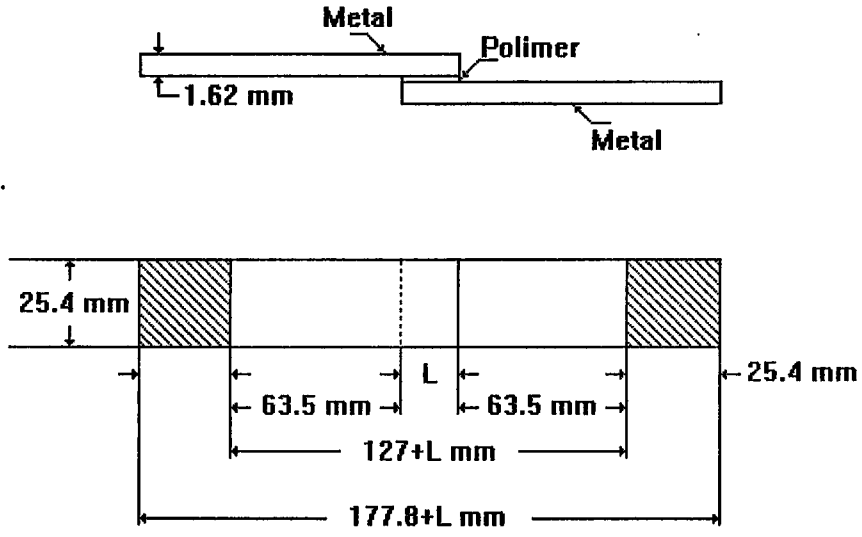
Sentezlenen polimerlerin kloroform içinde hazırlanan ağırlıkça %10' luk çözeltileri, yüzeyleri önceden, özel bir yöntemle temizlenmiş olan ve Şekil 3.5' de boyutları verilen, 101.6 x 25.4 x 1.62 mm boyutlarındaki iki adet aluminyum plakanın 12.7 x 25.4 mm' lik alanına bir fırça yardımıyla sürüldü ve sıcak press' de sıkıştırılarak birbirlerine yapıştırıldı. Bu şekilde hazırlanan örnekler, % 65 bağıl nemli ortamda koşullandırıldıktan sonra, tensilon cihazında çekme-kopma mukavemeti deneyleri ASTM D 3164-92a metoduna göre gerçekleştirildi.

3.4.15.1 Aluminyum plakaların yüzeylerinin temizlenmesi

ASTM D 3164-92a metodunda belirtilen 101.6 x 25.4 x 1.62 mm boyutlarında kesilen aluminyum plakalar (Şekil 3.5), yüzeylerindeki gres ve yağ gibi kirleticileri uzaklaştırabilmek için, Henkel' in P3 Almeco 18 kodlu yağ giderici ürününün 50 g/lt konsantrasyondaki sulu çözeltisini içeren 70 °C' deki banyo içinde 5 dakika bekletildi ve bu banyodan çıkartılan plakalar, saf su banyosunda yıkandı. Oda sıcaklığında, 150 g/lt' lik HNO₃ çözelti ile hazırlanmış ikinci banyoda 5 dakika bekletilen plakalar, son olarak saf suda bir kaç kez yıkandıktan sonra, vakum etüvünde, 60 °C' de 12 saat kurutuldu ve desikatörde saklandı (ASTM E 864-92).

3.4.15.2 Aluminyum plakaların polimerik filmlerle yapıştırılmaları

Yüzeyleri temizlenen ve kurutulan aluminyum plakaların, ASTM D 3164-92a metodunda belirtilen alanları, polimer çözeltisi ile kaplandı ve 70 °C' deki etüvde kurutuldu. Aluminyum test plakaları, yüzeye uygulanan polimerin T_g' sinin 70 °C üzerine ısıtılmış sıcak press' in çeneleri arasına yerleştirildi. 15 dakika, 1 ton basınç altında sıkıştırılan plakalar, daha sonra press içinde sıkıştırılmış konumda oda sıcaklığına soğutuldu. Yapıştırma test plakalarının şematik görünüşü Şekil 3.5' de görülmektedir.



Şekil 3.5 Yapıştırma test plakalarının şematik görünüşü



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Monomer Sentezleri ve Karakterizasyonları

4.1.1 1,1'-Bis (4-fluoro (n-benzohidroksiliden anilin)) sülfon sentezi ve karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan ketimin fonksiyonel gruplu dihalojenür bileşiği, beş aşamalı reaksiyon sonucunda sentezlendi. Monomer sentezi ile ilgili reaksiyon basamakları Şekil 4.1' de görülmektedir.

FBHAS sentezinin ilk aşaması olan DMDFS sentezi, toluen, klorosülfonik asit ve fosfor oksiklorür' den çıkılarak, aromatik elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu kullanılarak gerçekleştirildi.

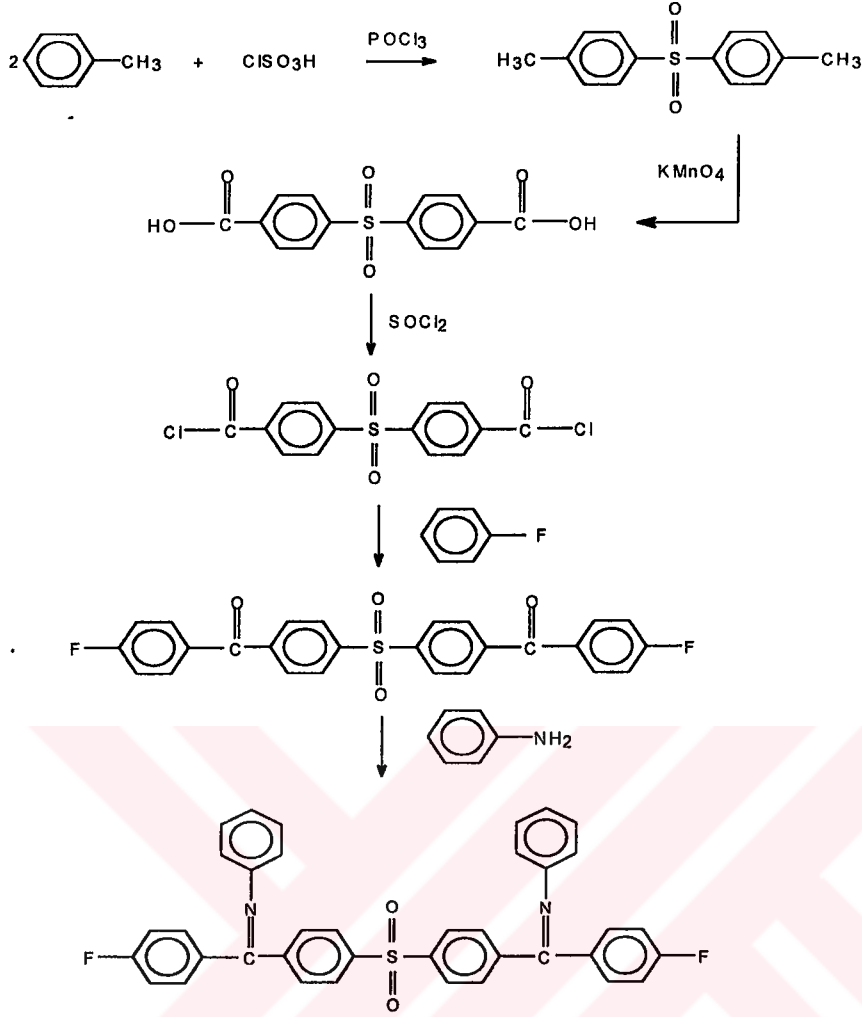
DMDFS' in Şekil 4.2 'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3065 - 3038 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 2978 - 2922 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1450 - 1402 cm^{-1} CH_3 düzlem eğilme, 1317 - 1155 cm^{-1} SO_2 gerilme pikleri izlenmektedir.

DMDFS' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, Şekil 4.3' de görülmektedir. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):	7.93 (4H, d, J=8 Hz, arom. H orto SO_2)
	7.40 (4H, d, J=8 Hz, arom. H meta SO_2)
	2.38 (6H, s, CH_3)

Aromatik halkalardaki protonlarda, SO_2 grubunun elektron çekici etkisiyle orto, meta ve para konumundaki aromatik protonların sinyallerinin düşük alana kaydığı görülmektedir. Bu etki en belirgin olarak orto konumundaki protonda izlenmekte ve sinyal 7.93 ppm' de dublet olarak görülmektedir. Meta konumundaki protona ait sinyal ise 7.40 ppm' de dublet olarak görülmektedir.





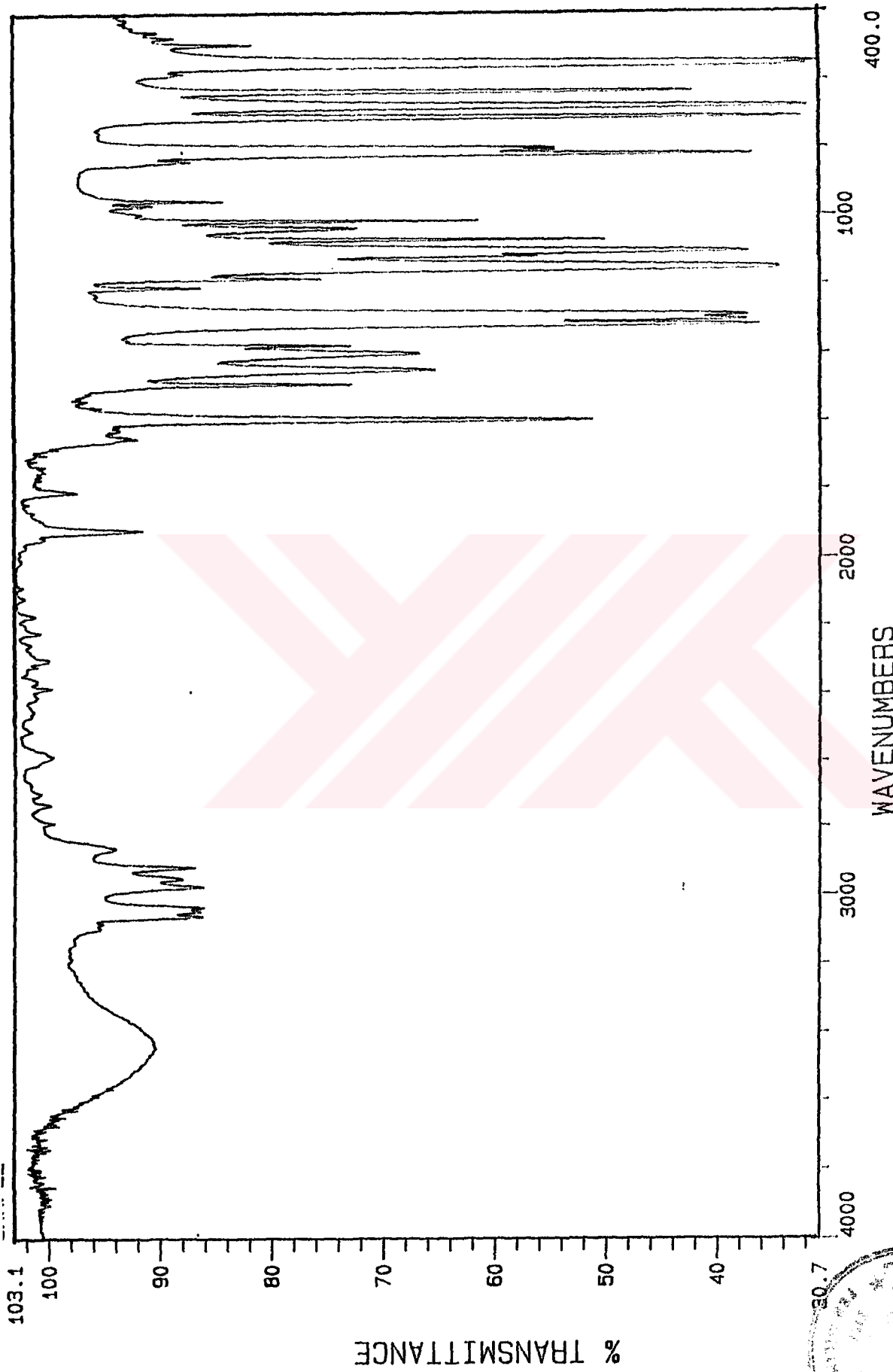
Şekil 4.1 FBHAS sentez mekanizması

Her iki grup aromatik proton, orto pozisyonundaki aromatik protonun etkisiyle dublet olarak izlenmektedir ($J = 8$ Hz). Alifatik CH_3 'e ait protonlar, 2.38 ppm' de izlenmektedir. 7.93 ve 7.40 ppm' deki aromatik protonlara ait iki dublet, para süstitüsüyonu göstermektedir.

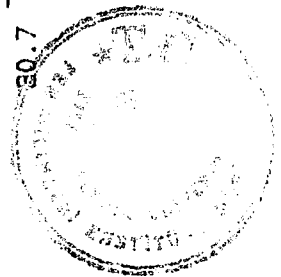
DMDFS' e ait Elektron Impact kütle spektrumu Şekil 4.4' de verilmiştir. High Resolution kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

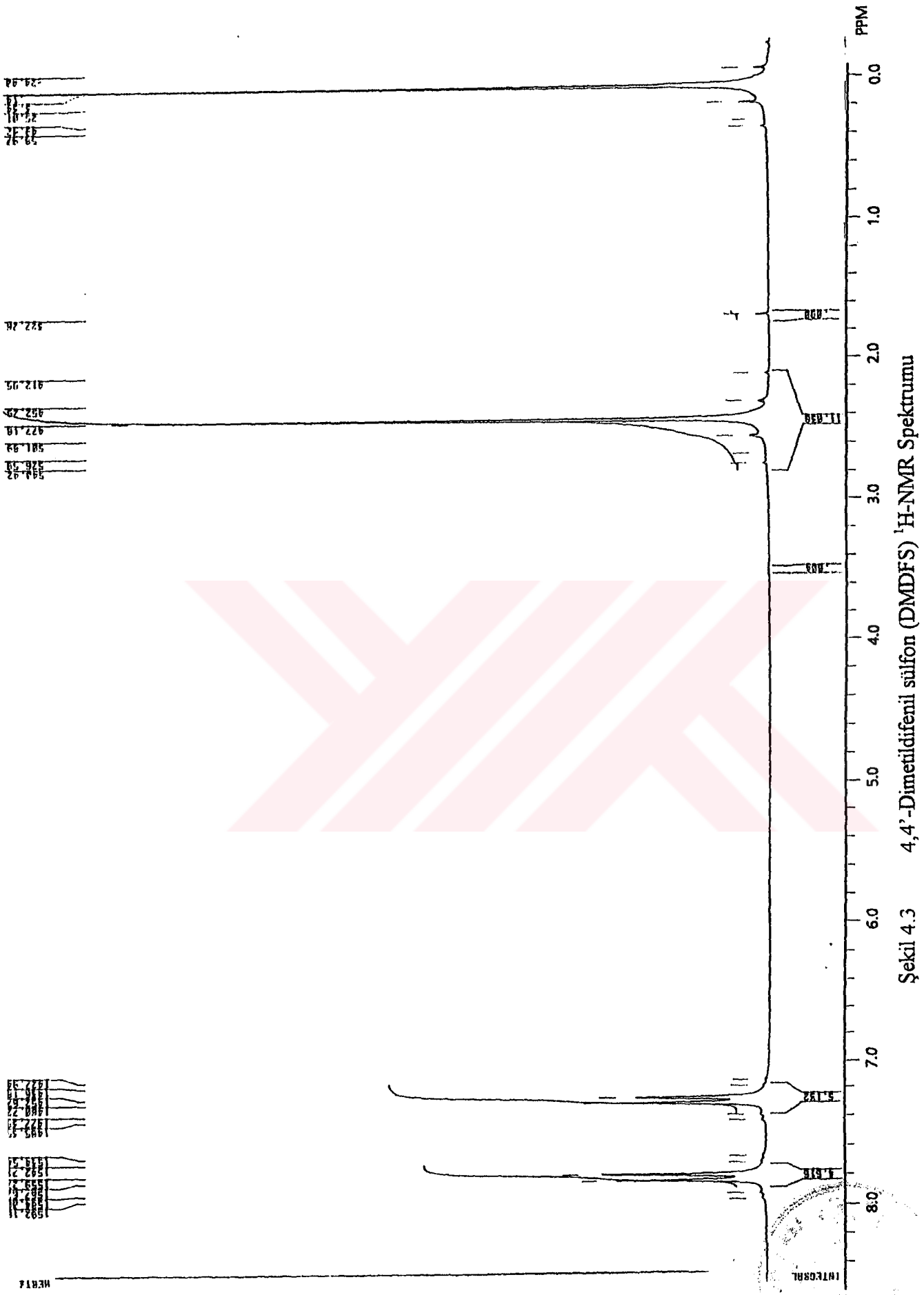
HR-MS: m/z 246.3215, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$ için teorik 246.3226

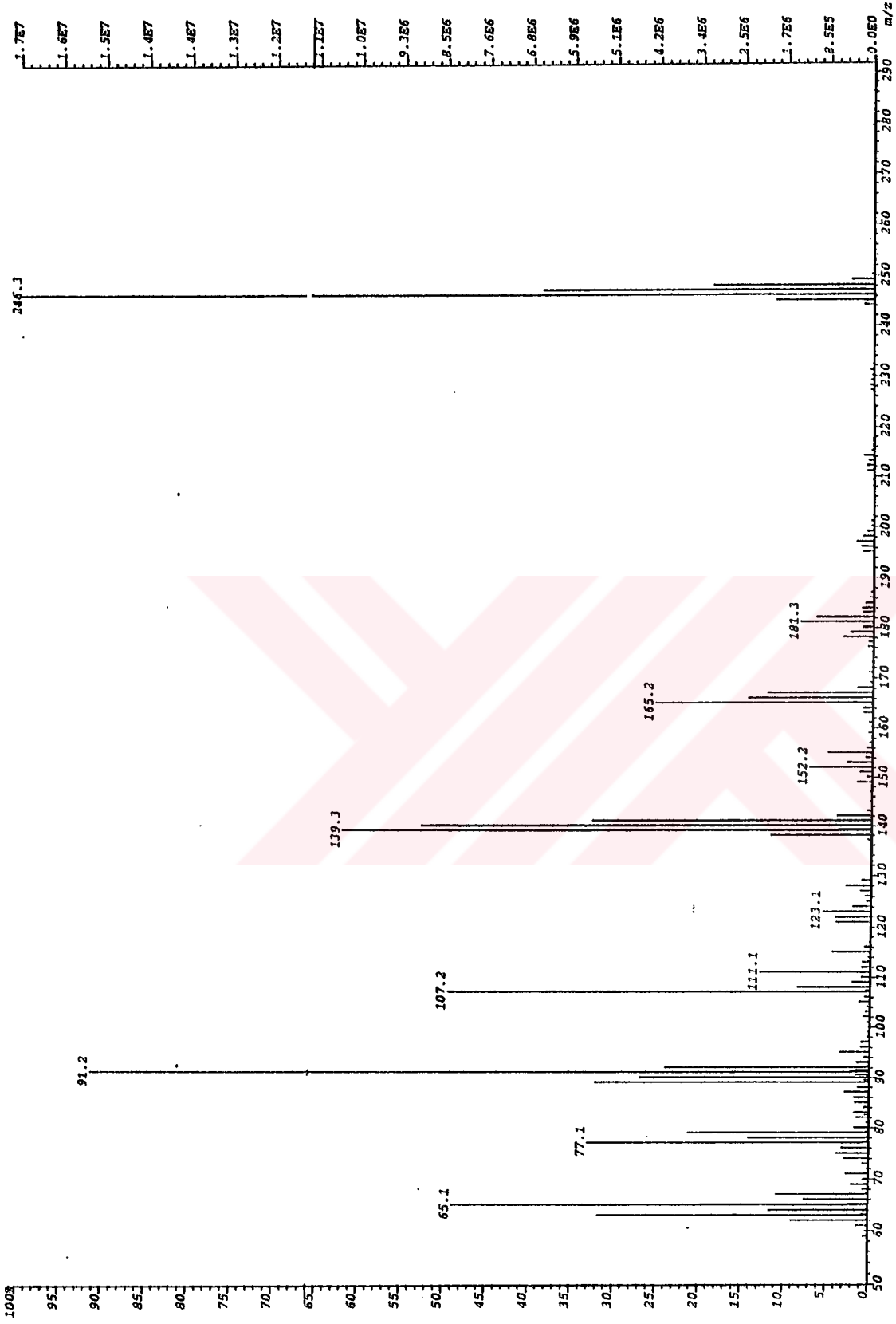
EI-MS : m/z 246.3 (M^+ , 100 %), 181.3, 165.2, 139.3, 107.2, 91.2, 77.1



Şekil 4.2 4,4'-Dimetildifenil sülfon (DMDFS) FTIR Spektrumu







Şekil 4.4 4,4'-Dimetildifenil sülfon (DMDFS) Kütle Spektrumu

Elementel Analiz:

Teorik (%) : C 68.21 H 5.73

Deneysel (%) : C 68.20 H 5.71

Tüm spektroskopik bulgular, DMDFS yapısını doğrulamaktadır.

Reaksiyon dizininin ikinci aşamasında, DMDFS' in metil grupları KMnO_4 ile oksitlenerek, DKDFS elde edildi.

DKDFS' in Şekil 4.5' de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3450 cm^{-1} OH gerilme, 3080 cm^{-1} aromatik C - H gerilme, 1695 cm^{-1} C=O gerilme, 1425 cm^{-1} C-O-H bükülme, $1308 - 1161\text{ cm}^{-1}$ SO_2 gerilme pikleri izlenmektedir.

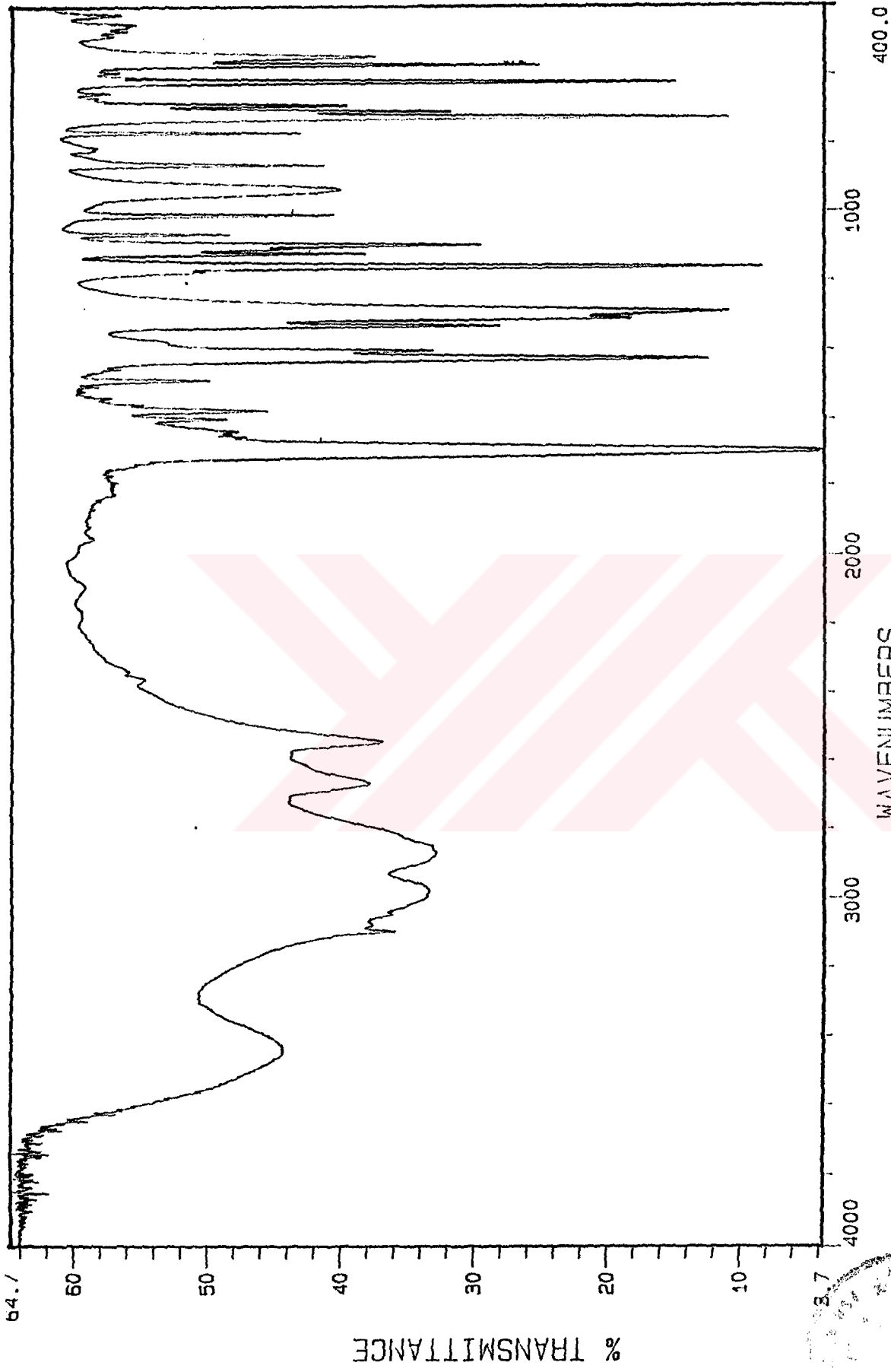
DKDFS' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, Şekil 4.6' da görülmektedir. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.44 (2H, s, COOH prot.)
8.17-7-8.06 (8H, m, aromatik prot.)

DMDFS' deki CH_3 gruplarının, karboksilik asit gruplarına yükseltgenmesi ile birlikte, 2.38 ppm' deki alifatik protonlara ait pikler kayboldu. DKDFS' e ait COOH gruplarına ait proton, 13.44 ppm' de, geniş bir singlet olarak izlenmektedir. DMDFS'e ait CH_3 gruplarının COOH gruplarına yükseltgenmesiyle, aromatik halkadaki orto ve meta konumlarındaki protonlar, halkada ikinci bir elektron çekici grubun bulunmasıyla daha düşük alanda gözlenmektedir. Halkadaki iki grubun elektron çekici etkisi nedeniyle, multipllet olarak izlenmektedir.

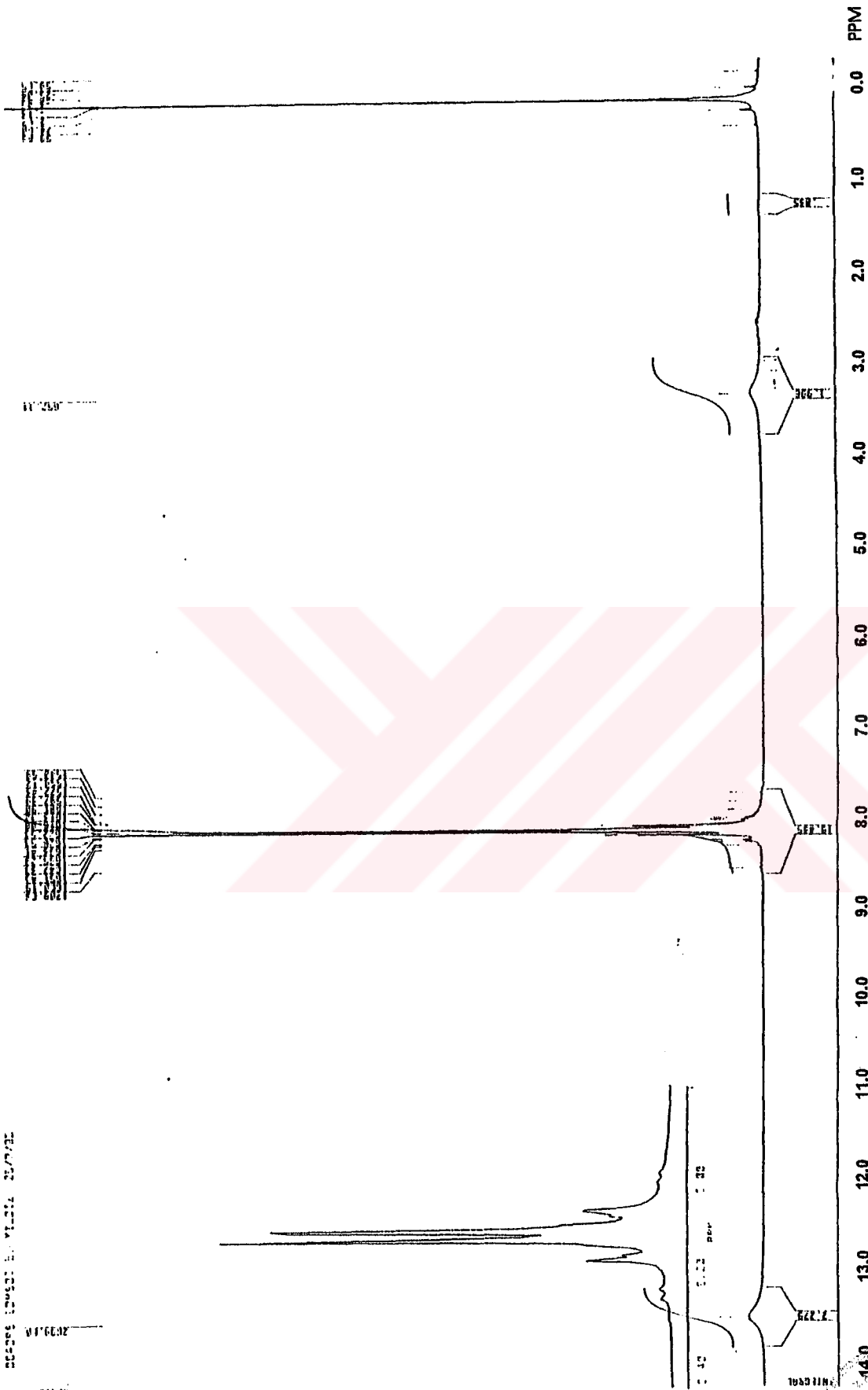
DKDFS' e ait Elektron Impact kütle spektrumu Şekil 4.7'de verilmiştir. High Resolution kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.





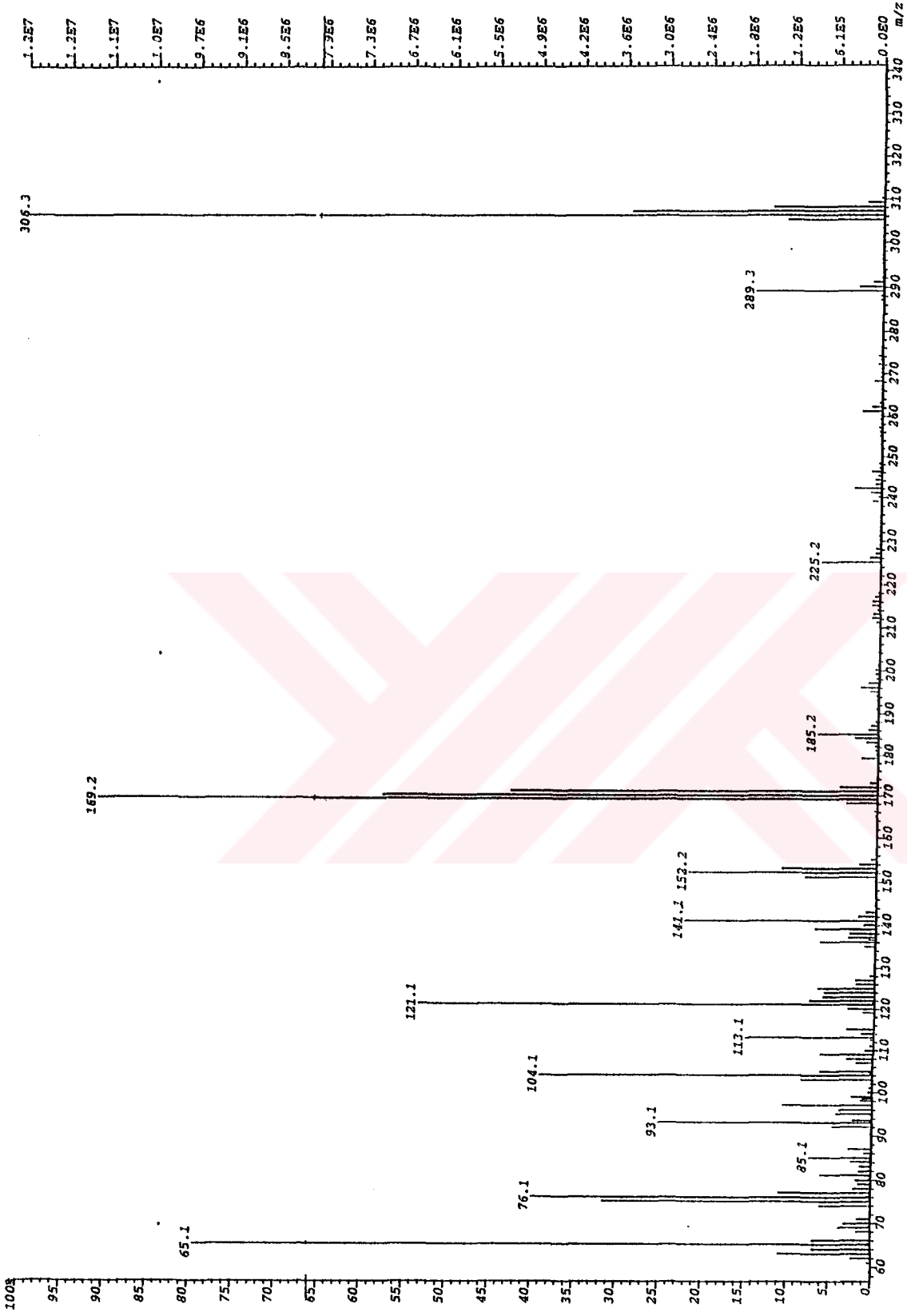
Şekil 4.5 4,4'-Dikarboksidiifenil sülfon (DKDFS) FTIR Spektrumu





Şekil 4.6 4,4'-Dikarboksidifenil sülfon (DKDFS) ^1H -NMR Spektrumu

File: KM-T-DKADPS Ident: 28-18 22 Min 1000PPM Acq: 20-700-1995 15:30:59 Cal: TEM-20
ZaSpec EI+ Magnet Bpm: 306 BpL: 12132182 TIC: 131121376 Flags: HALL



Şekil 4.7 4,4'-Dikarboksidifenil sülfon (DKDFS) Kütle Spektrumu



HR-MS: m/z 306.2868, C₁₄ H₁₀ O₆ S için teorik 306.2870

EI-MS : m/z 306.3 (M⁺, 100 %), 289, 169, 152, 141, 121, 104, 93, 76

Elementel Analiz:

Teorik (%) : C 54.90 H 3.29

Deneyisel (%) : C 54.88 H 3.25

Tüm spektroskopik bulgular, DKDFS yapısını doğrulamaktadır.

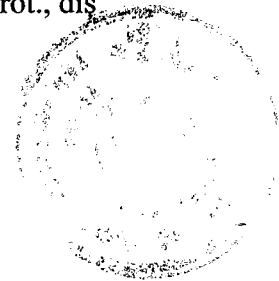
FBHAS sentezinin üçüncü aşaması, sentezlenen dikarboksilik asitin SOCl₂ ile reaksiyona girerek, asit klorüre dönüştürülmesidir. Elde edilen asit klorür, ortam neminden etkilenerek kolaylıkla tekrar dikarboksilik asitine dönüştüğü için spektroskopik analizleri gerçekleştirilmemiştir. Ancak reaksiyon dizisinin diğer aşamasında, Friedel Crafts açılasyon reaksiyonunun başarıyla gerçekleştirilmiş olması, sentezlenen asit klorürün yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

Reaksiyon dizisinin dördüncü aşaması, elde edilen diasit klorürün, AlCl₃ katalizörü varlığında Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu ile FBDFS sentezidir.

FBDFS' un Şekil 4.8'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3080 cm⁻¹ aromatik C - H gerilme, 1658 cm⁻¹ C=O gerilme, 1230 cm⁻¹ C_{Ar} - F gerilme, 1300 - 1153 cm⁻¹ SO₂ gerilme pikleri izlenmektedir.

FBDFS' in ¹H-NMR spektrumu, Şekil 4.9' da görülmektedir. Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm):
 8.10 (4H, d, J=8 Hz, arom. prot., dış halka, meta F)
 7.96-7.74 (8H, m, arom. prot., iç halka)
 7.18 (4H, t, J=8.5 Hz, arom. prot., dış halka, orto F)



Asit klorür' e florobenzen katılmasıyla, DKDFS' e ait 8.17-8.06 ppm' de gözlenen iç halka, multipler, aromatik protonlar, benzen halkasının rezonansla elektron verici etkisiyle, 7.96-7.74 ppm' de, yine multipler olarak izlenmektedir. Ayrıca, DKDFS' e ait 13.44 ppm' de gözlenen COOH grubuna ait singlet protonun kaybolduğu gözlenmektedir. Dış halkadaki flor grubuna meta konumundaki protonlar, 8.10 ppm' de izlenmekte, 7.18 ppm' de ise, flor grubuna orto konumundaki aromatik protonlar gözlenmektedir.

FBDFS' e ait Elektron Impact kütle spektrumu Şekil 4.10' da verilmiştir. High Resolution kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

HR-MS: m/z 462.4650, C₂₆ H₁₆ O₄ F₂ S için teorik 462.4652

EI-MS : m/z 462 (M⁺ , 100 %), 367, 247, 219, 199, 123, 104, 95, 75

Elementel Analiz:

Teorik (%) : C 67.53 H 3.49

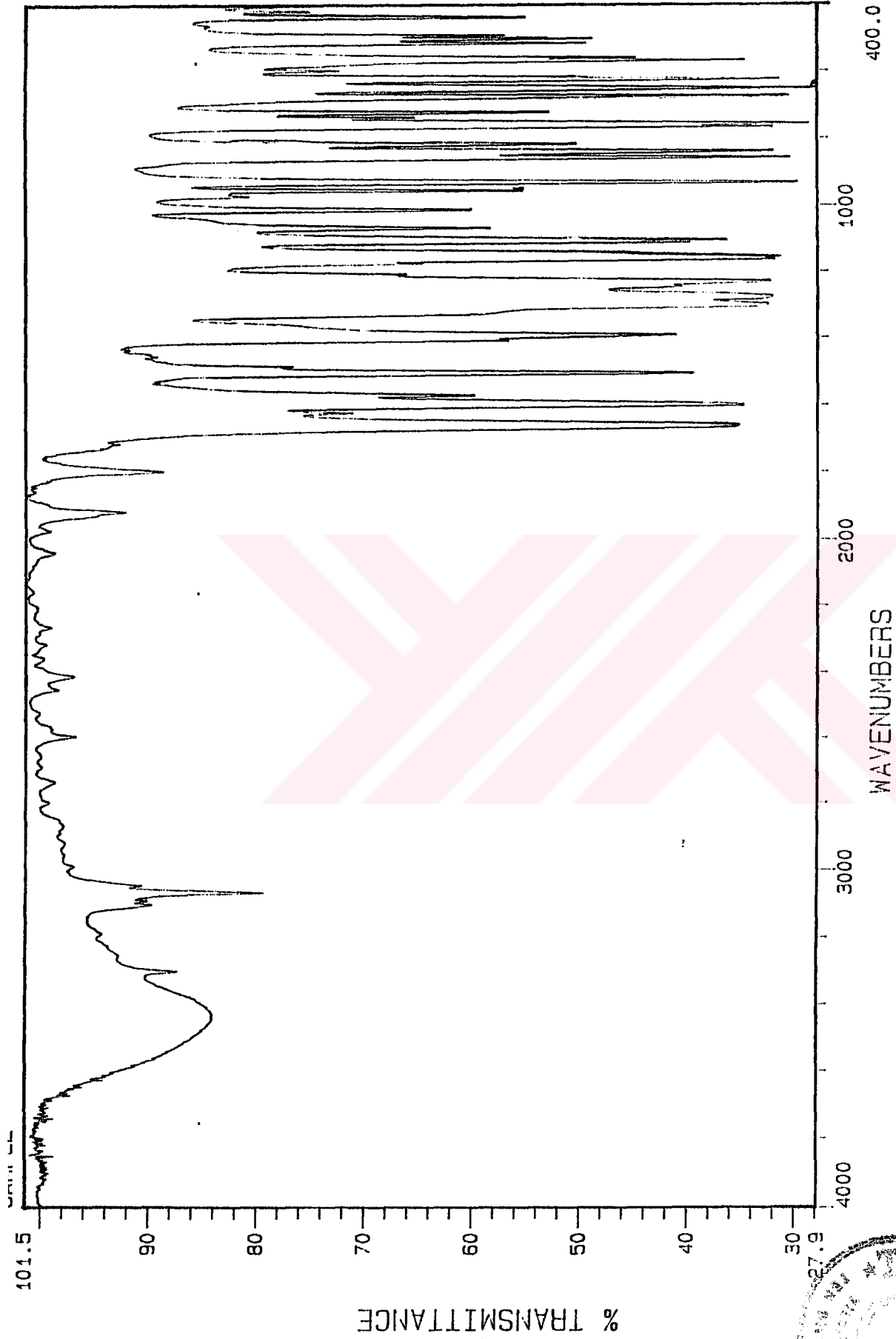
Deneysel (%) : C 67.50 H 3.48

Tüm spektroskopik bulgular, FBDFS yapısını doğrulamaktadır.

Monomer sentezinin son aşamasında, sentezlenen dihalojenür bileşiğinin karbonil grupları anilin ile reaksiyona sokularak, ketimin grubuna dönüştürülmektedir.

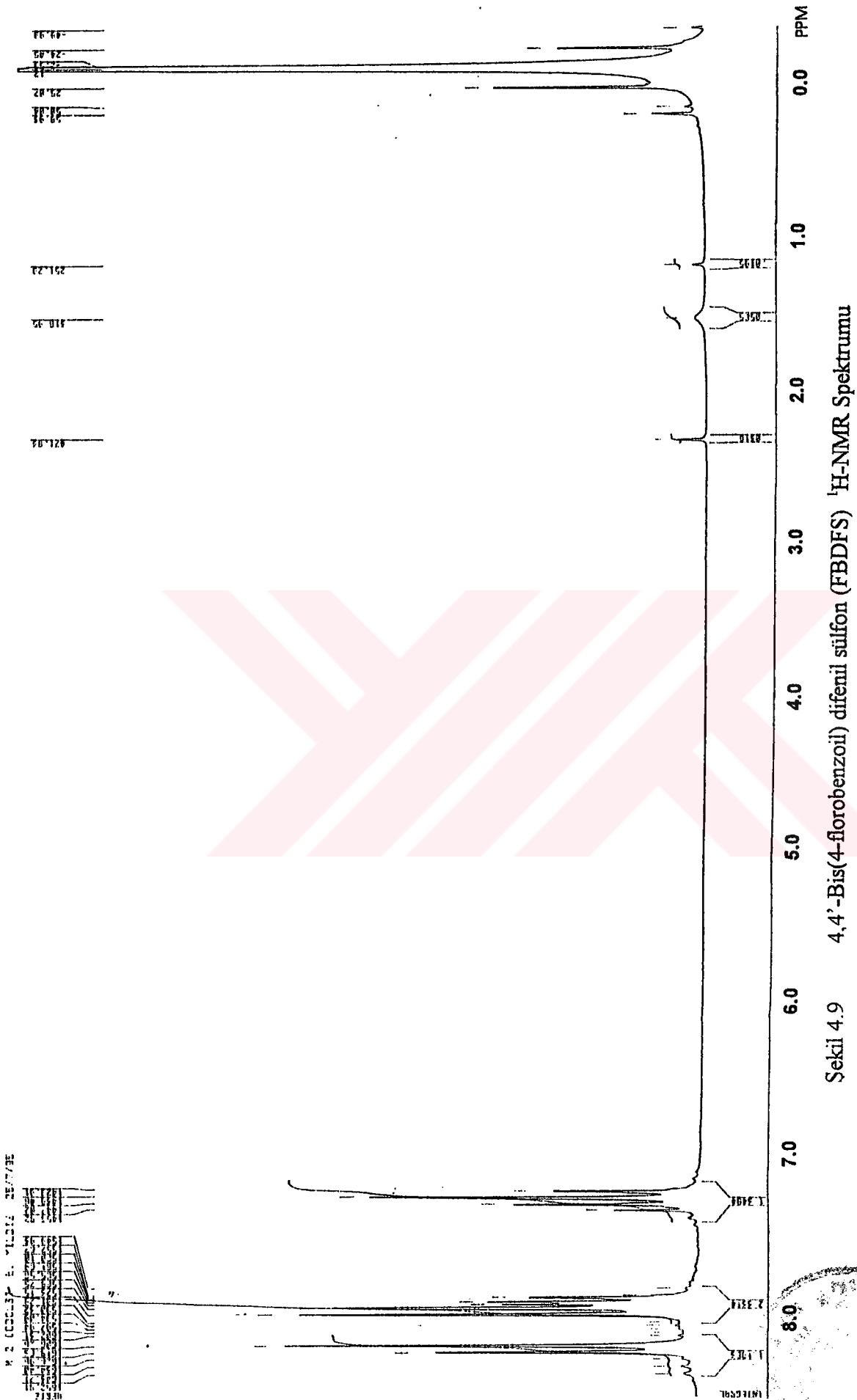
FBHAS' ın Şekil 4.11'de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3061 cm⁻¹ aromatik C - H gerilme, 1601 cm⁻¹ -C=N gerilme, 1304 - 1153 cm⁻¹ SO₂ gerilme, 1228 cm⁻¹ C_{Ar} - F gerilme, pikleri izlenmektedir.

FBHAS' ın ¹H-NMR spektrumu, Şekil 4.12' de görülmektedir. Bu bileşiğin ¹H-NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.



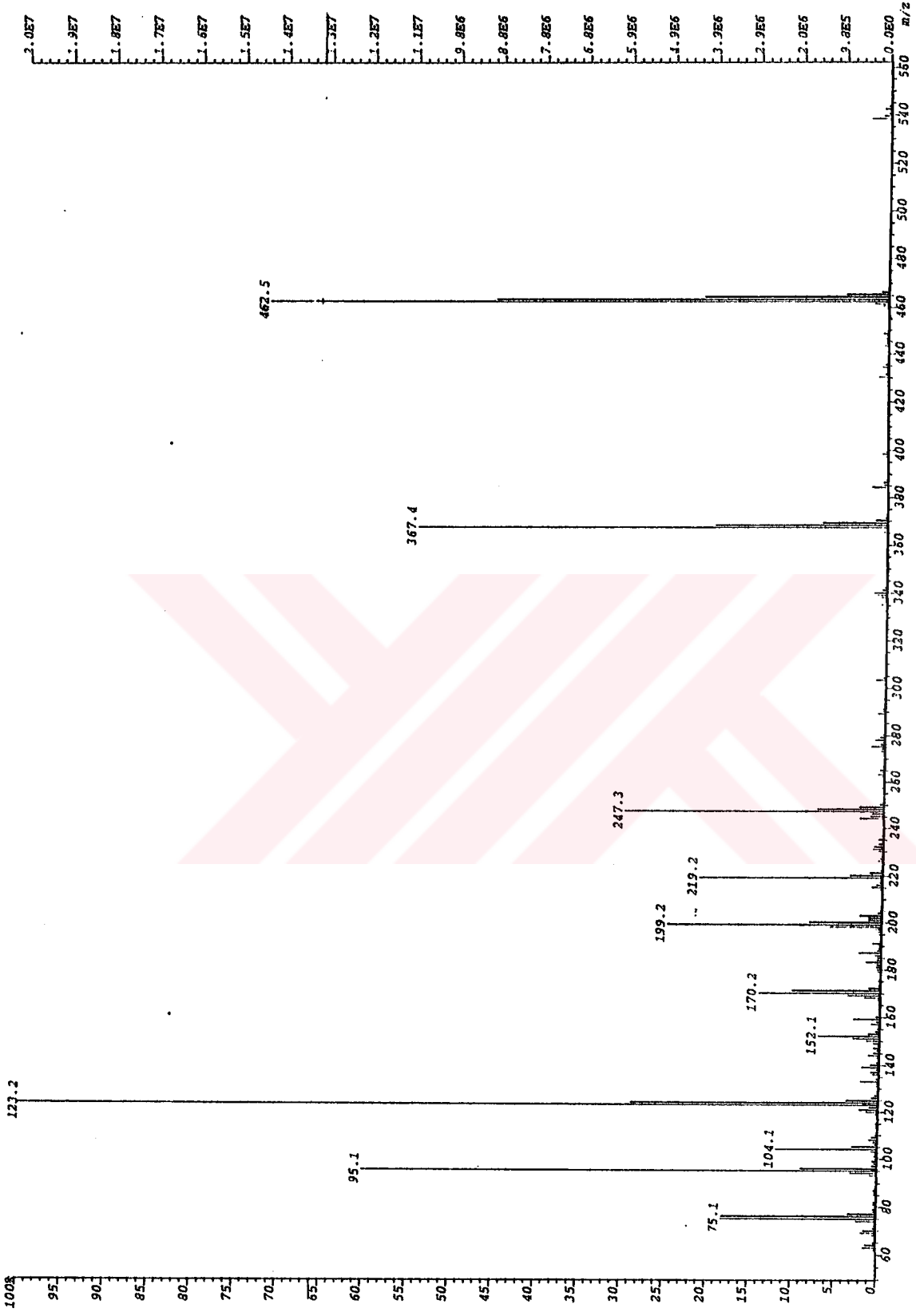
Şekil 4.8 4,4'-Bis(4-florobenzoil) difenil sülfon (FBDFS) FTIR Spektrumu





Şekil 4.9

File: KM-T-42 Ident: 11-11-12 Win 1000PEW Acq: 20-JUL-1995 16:10:28 Cal: TEN-20
ZabSpec EI+ Magnet BpW: 123 BpI: 19566378 TIC: 148389472 Flags: HALL



Şekil 4.10 4,4'-Bis(4-florobenzoil) difenil sülfon (FBDFS) Kütle Spektrumu

¹ H-NMR (200 MHz, CDCl ₃) δ (ppm):	8.08 - 7.63 (8H, m, arom. prot. iç halka orto SO ₂ ve dış halka orto F)
	7.40 - 6.92 (12H, m, arom. prot. iç, dış ve ketimin halkasında orto ketimine)
	6.69 - 6.59 (6H, t, J=7 Hz, ketimin halkasındaki ketimine meta ve para pozisyonlarındaki protonlar)

Karbonil grubunun ketimine dönüşmesiyle, 6.69-6.59 ppm arasında ketimin halkasındaki meta ve para pozisyonlarındaki protonlar triplet olarak izlenmektedir. Ketimin grubunun rezonansla elektron verici etkisiyle her üç halkada da bu gruba orto pozisyonundaki aromatik protonlar 7.40-6.92 ppm arasında multipler olarak izlenmektedir. SO₂ ve F gruplarına orto pozisyonundaki aromatik halka protonları ise, elektron çekici etki nedeniyle 8.08-7.63 ppm arasında multipler olarak, en düşük alanda izlenmektedir.

FBHAS' e ait Elektron Impact kütle spektrumu Şekil 4.13' de verilmiştir. High Resolution kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

HR-MS: m/z 612.6914, C₃₈ H₂₆ O₂ F₂ N₂ S için teorik 612.6916

EI-MS : m/z 612 (M⁺, 100 %), 537, 517, 322, 306, 274, 198, 179, 77

Elementel Analiz:

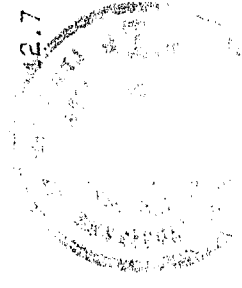
Teorik (%) : C 74.49 H 4.28 N 4.57

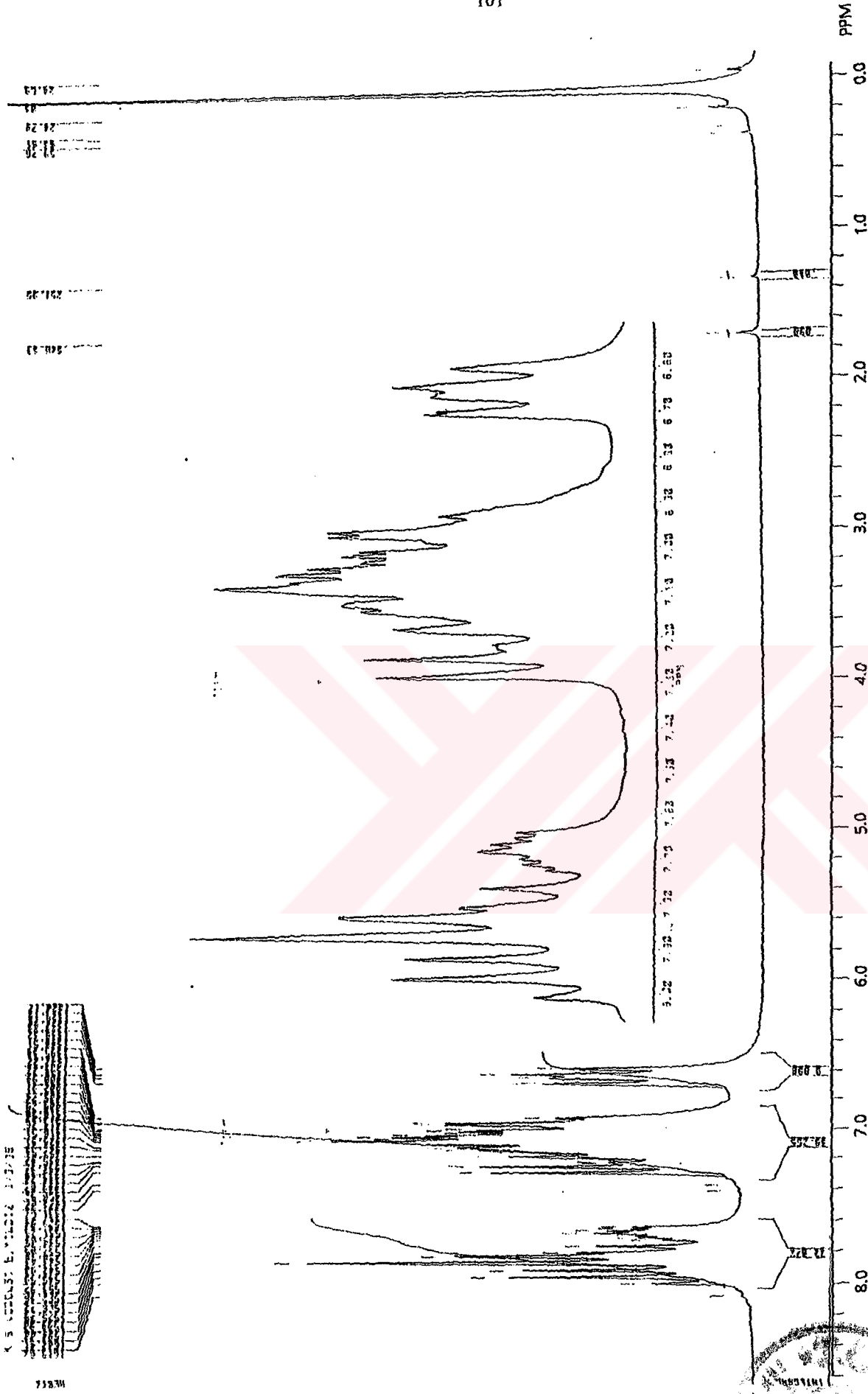
Deneyisel (%) : C 74.46 H 4.27 N 4.53

Tüm spektroskopik bulgular, FBHAS yapısını doğrulamaktadır.

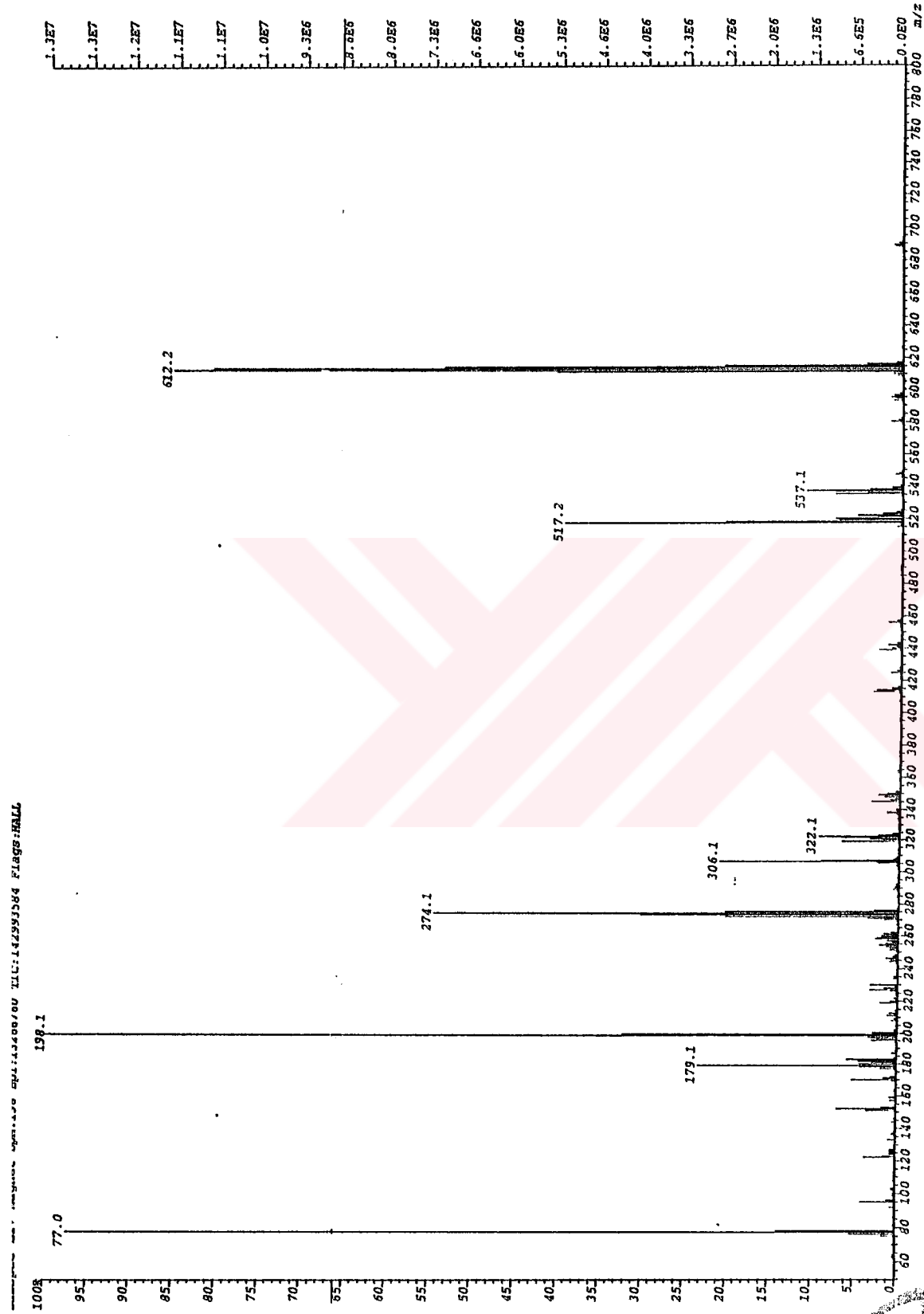


Şekil 4.11 1,1'-Bis (4-floro-(N-benzohidroksiliden anilin)) sulfon (FBHAS) FTIR Spektrumu





Şekil 4.12 1,1'-Bis (4-floro-(N-benzohidroksiliden anilin)) sulfon (FBHAS) ¹H-NMR Spektrumu

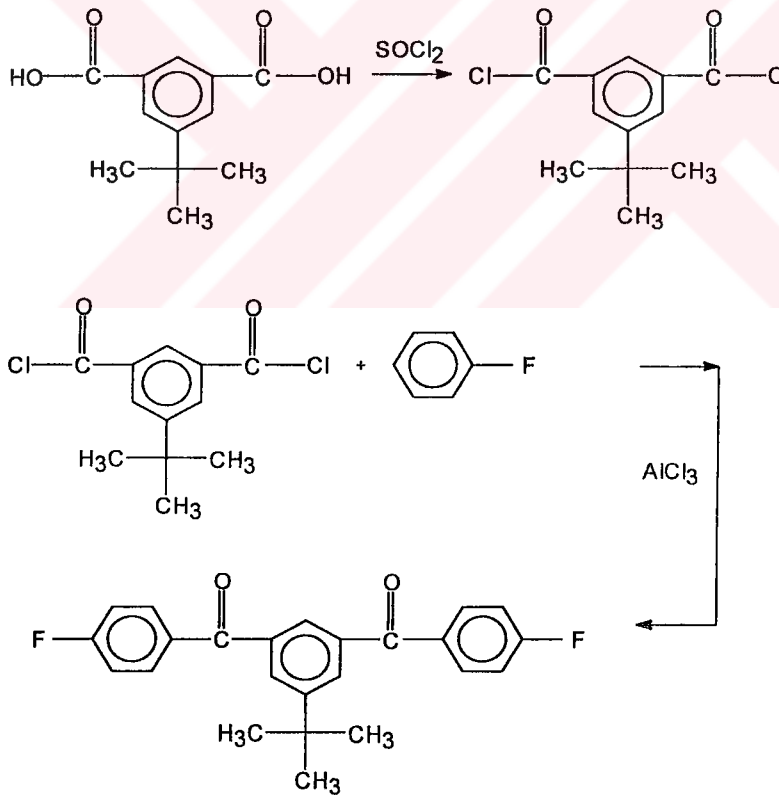


Şekil 4.13 1,1'-Bis (4-floro-(N-benzohidroksiliden anilin)) sulfon (FBHAS) Kütile Spektrumu

4.1.2 5-Tersiyer bütıl-1,3 bis (4-fluorobenzoil) benzen (TBFBB) sentezi ve karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan, tersiyer bütıl grupları içeren dihalojenür bileşiğı olan TBFBB, iki aşamalı reaksiyon sonucunda sentezlendi. Monomer sentezi ile ilgili reaksiyon basamakları Şekil 4.14' de görölmektedir.

TBFBB sentezinin ilk aşamasında, 5-terciyer bütıl izoftalik asit SOCl_2 ile reaksiyona girerek 5-terciyer bütıl izoftalik asitklorür hazırlandı. Elde edilen asit klorür, ortam neminden etkilenecek şekilde kolaylıkla tekrar dikarboksilik asidine dönüştüğü için spektroskopik analizleri gerçekleştirilmemiştir. Ancak reaksiyon dizininin diğeri aşamasında, Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu başarıyla gerçekleştirilmiş olması, sentezlenen asit klorürün yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.14 TBFBB sentez mekanizması

TBFBB sentezinin son aşaması, elde edilen diasit klorürün, AlCl_3 katalizörü varlığında, florobenzen ile Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu sonucunda, tersiyer bütıl grupları içeren dihalojenür bileşiğı olan TBFBB sentezidir.

TBFBB' in Şekil 4.15' de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik $3070 - 3047 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C - H gerilme, 2964 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1668 cm^{-1} C=O gerilme, 1251 cm^{-1} $\text{C}_{\text{Ar}} - \text{F}$ gerilme pikleri görölmektedir.

TBFBB' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, Şekil 4.16' da görölmektedir. Bu bileşiğın $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değeri aşağıda verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):	1.40 (9H, s, t-bütıl)
	7.18 (4H, t, $J=11.3 \text{ Hz}$, orto F)
	7.87 (4H, t, $J=5.4 \text{ Hz}$, meta F)
	7.86 (1H, s, iç halka para t-bütıl)
	8.04 (2H, s, iç halka orto t-bütıl)

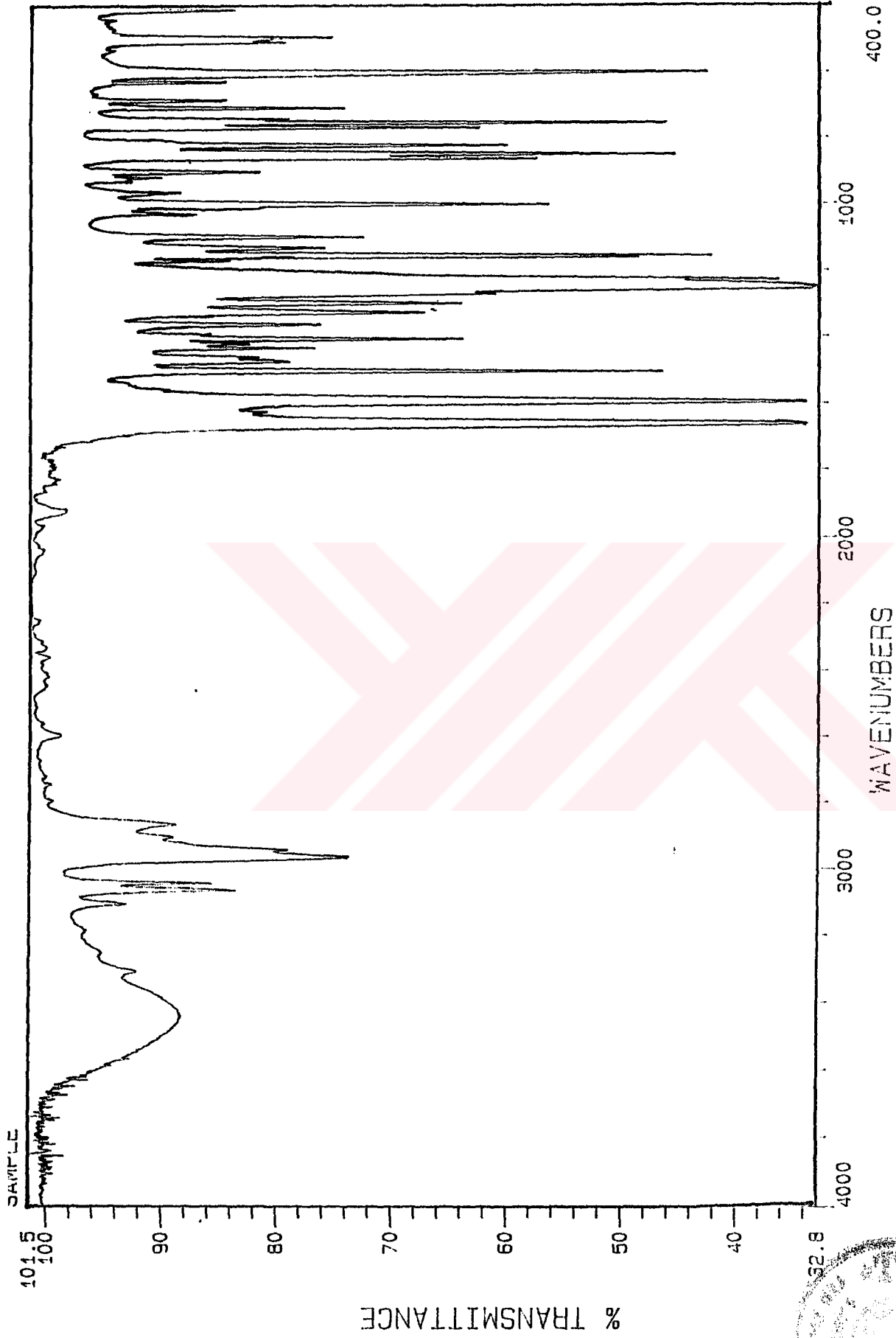
TBFBB' e ait alifatik tersiyer bütıl grubuna ait protonlar 1.40 ppm ' de izlenmektedir. Bu grubun bağılı olduğı aromatik halkadaki para ve orto konumlarındaki protonlar, sırasıyla 7.86 ve 8.04 ppm ' de görölmekte ve karbonil grubunun elektron çekici etkisiyle düşük alanda singlet olarak izlenmektedir. Flor grubunun bağılı olduğı aromatik halkadaki karbonil grubuna orto konumunda olan protonlar 7.87 ppm ' de ve flor grubuna orto konumunda olan protonlar ise 7.18 ppm ' de triplet olarak izlenmektedir.

TBFBB' e ait Elektron Impact kütle spektrumu Şekil 4.17' de verilmiştir. Yüksek Ayırmalı (High Resolution) kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

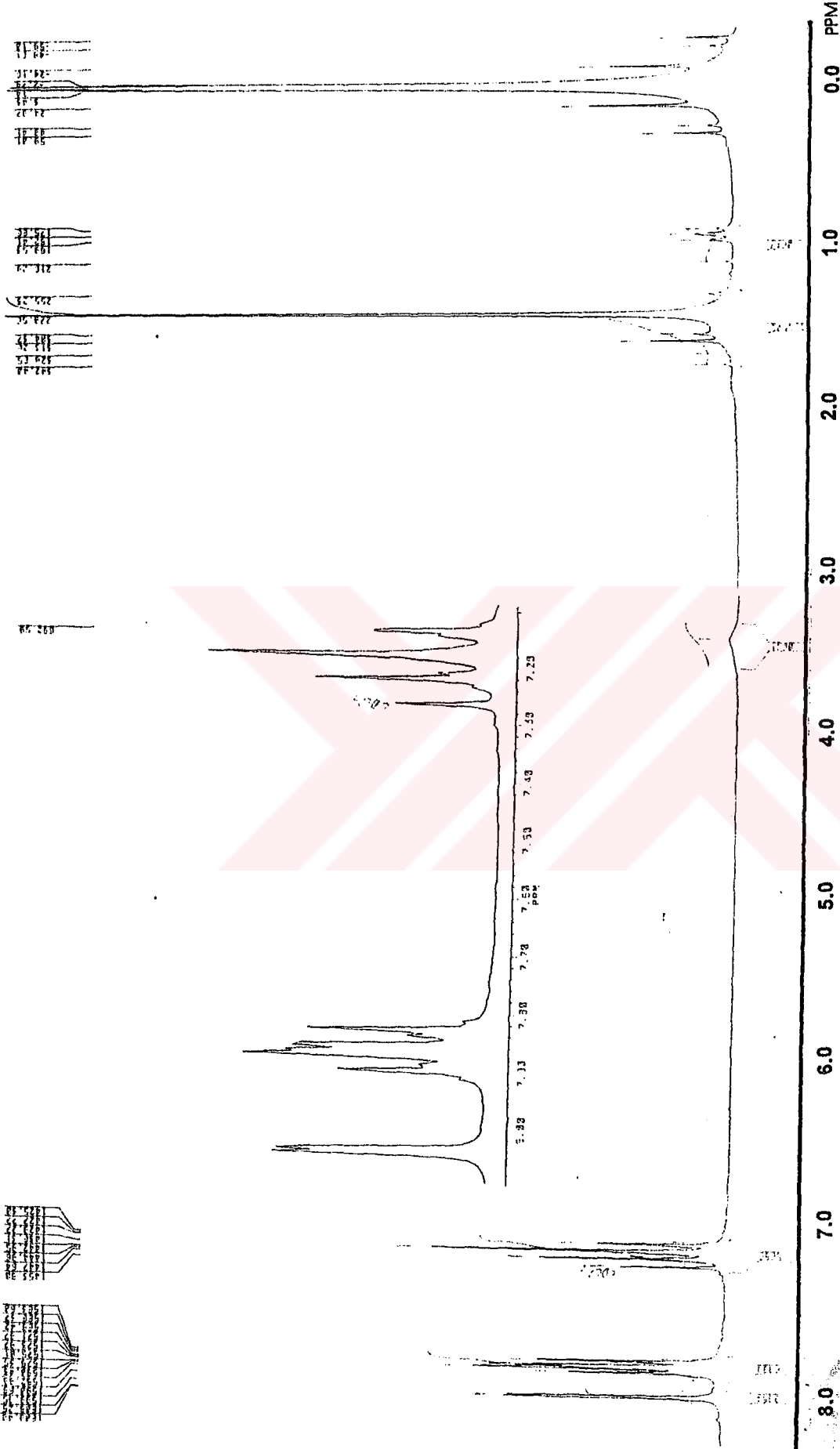
HR-MS: m/z 378.4157, $\text{C}_{24} \text{H}_{20} \text{O}_2 \text{F}_2$ için teorik 378.4160

EI-MS : m/z 378 (M^+ , 100 %), 364.2, 335.0, 321.0, 283.1, 240.1, 196.0, 123.1, 95.1, 75.0

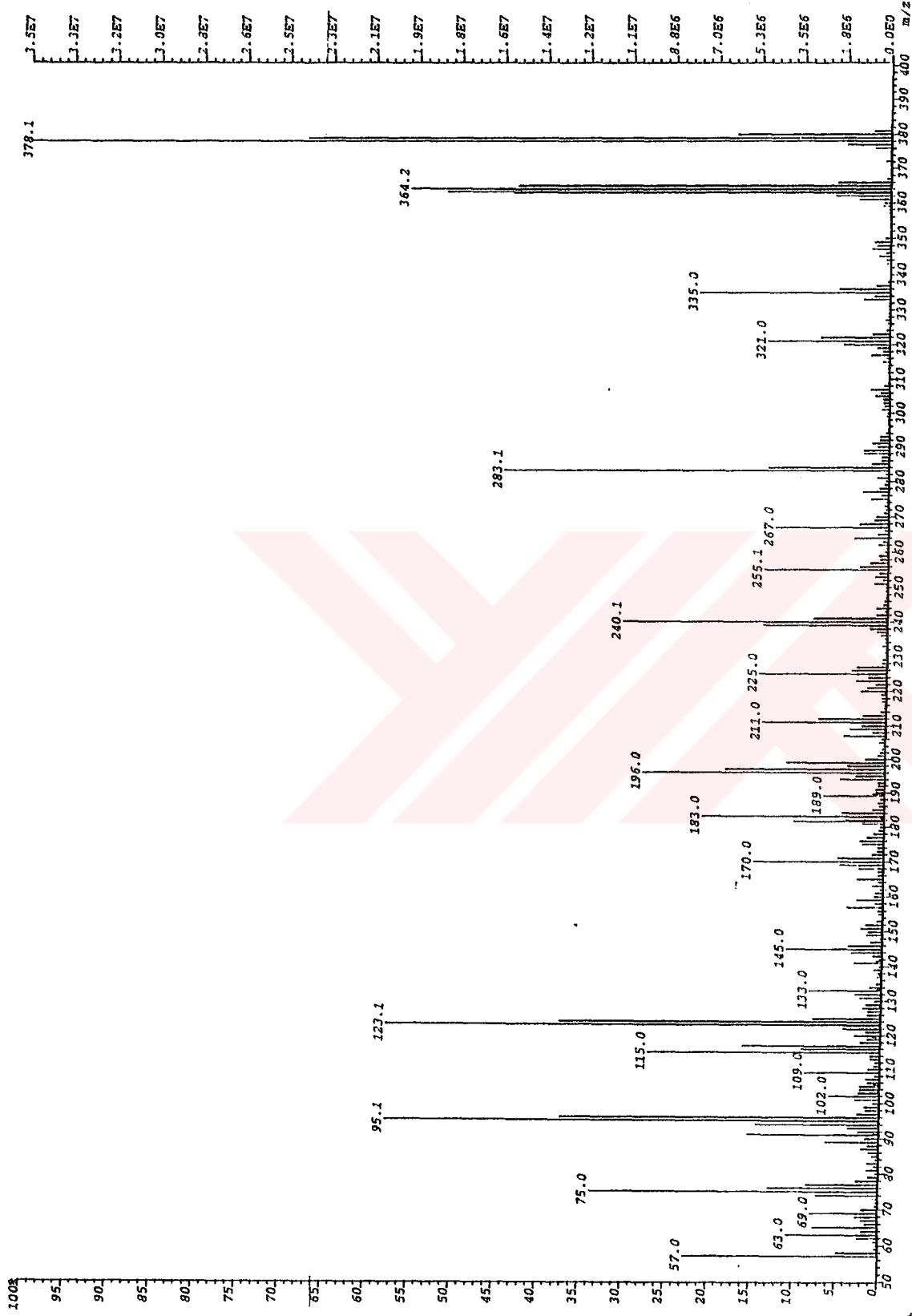




Şekil 4.15 5-Tersiyer bütıl-1,3-bis-(4-florobenzoil) benzen (TBFBB) FTIR Spektrumu



Şekil 4.16 5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-florobenzoil) benzen (TBFBB) ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.17 5-Tersiyer bütıl-1,3-bis-(4-florobenzoil) benzen (TBFBB) Kütle Spektrumu



Elementel Analiz:

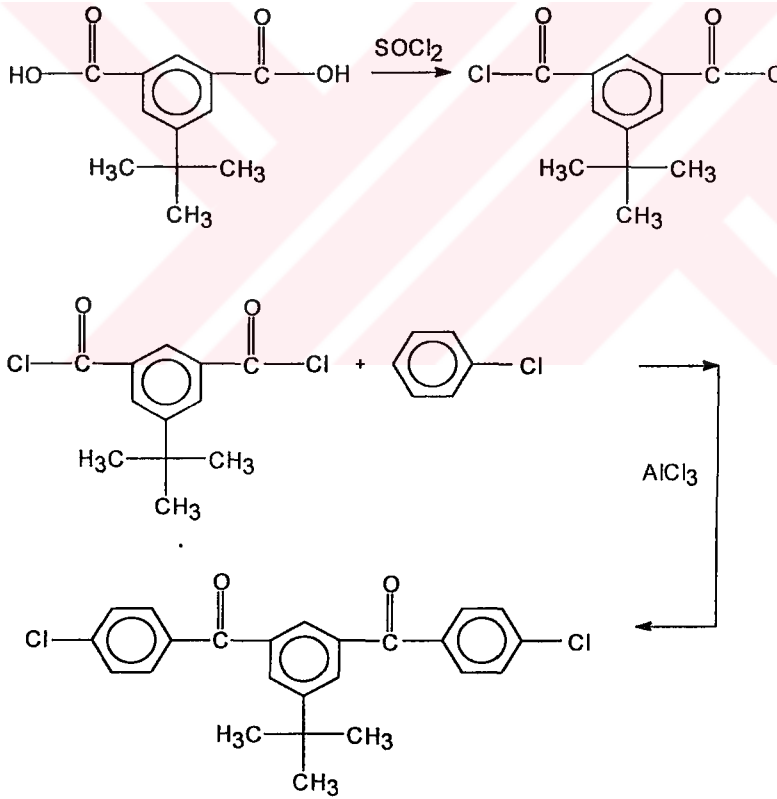
Teorik (%) : C 76.17 H 5.32

Deneysel (%) : C 76.10 H 5.30

Tüm spektroskopik bulgular, TBFBB yapısını doğrulamaktadır.

4.1.3 5-Tersiyer bütıl-1,3-bis (4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) sentezi ve karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan, tersiyer bütıl grupları içeren ikinci dihalojenür bileşiği olan TBKBB, iki aşamalı reaksiyon sonucunda sentezlendi. Monomer sentezi ile ilgili reaksiyon basamakları Şekil 4.18' de görülmektedir.



Şekil 4.18 TBKBB sentez mekanizması

TBKBB sentezinin ilk aşamasında, 5-terziyer bütül izoftalik asit SOCl_2 ile reaksiyona girerek 5-terziyer bütül izoftalik asitklorür hazırlandı. Elde edilen asit klorür, ortam neminden etkilenerek kolaylıkla tekrar dikarboksilik asitine dönüştüğü için spektroskopik analizleri gerçekleştirilmemiştir. Ancak reaksiyon dizininin diğer aşamasında, Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu yüksek verimle gerçekleştirilmiş olması, sentezlenen asit klorürün yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

TBKBB sentezinin son aşaması, elde edilen diasit klorürün, AlCl_3 katalizörü varlığında, klorobenzen ile Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu olup, terziyer bütül grupları içeren dihalojenür bileşiği olan TBKBB sentezidir.

TBKBB' in Şekil 4.19'da verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik $3100 - 3070 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C - H gerilme, 2950 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1660 cm^{-1} C=O gerilme, 1091 cm^{-1} $\text{C}_{\text{Ar}} - \text{Cl}$ gerilme pikleri görülmektedir.

TBKBB' ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, Şekil 4.20' de görülmektedir. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):	8.044 (2H, s, iç halka orto, orto t-bütül)
	7.87 (1H, s, para t-bütül)
	7.77 (4H, d, $J=8.6 \text{ Hz}$, meta Cl)
	7.47 (4H, d, $J=7.4 \text{ Hz}$, orto Cl)
	1.39 (9H, s, t-bütül alifatik)

TBFBB ve TBKBB $^1\text{H-NMR}$ spektrumları karşılaştırıldığında, monomer yapısında flor grubu yerine klor grubu girdiğinde;

- terziyer bütül grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki aromatik protonların ve terziyer bütül grubuna ait protonlarının kimyasal kayma değerlerinin etkilenmediği ve flor grubu içeren analogu ile aynı yerde izlendiği,

- flor grubunun bağlı olduğu aromatik halkada, karbonil grubuna orto konumundaki aromatik protonlar 7.77 ppm ' de dublet, klor grubuna orto konumundakiler ise 7.47 ppm ' de dublet olarak izlendiği saptanmıştır.

TBKBB' e ait Elektron Impact kütle spektrumu Şekil 4.21' de verilmiştir. Yüksek Ayırmalı (High Resolution) kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

HR-MS: m/z 411. 3257, $C_{24} H_{20} O_2 Cl_2$ için teorik 411.3260

EI-MS : m/z 412 (M^+ , 100 %), 398, 375, 299, 256, 139, 111, 91, 75

Elementel Analiz:

Teorik (%) : C 70.08 H 4.90

Deneyisel (%) : C 70.06 H 4.87

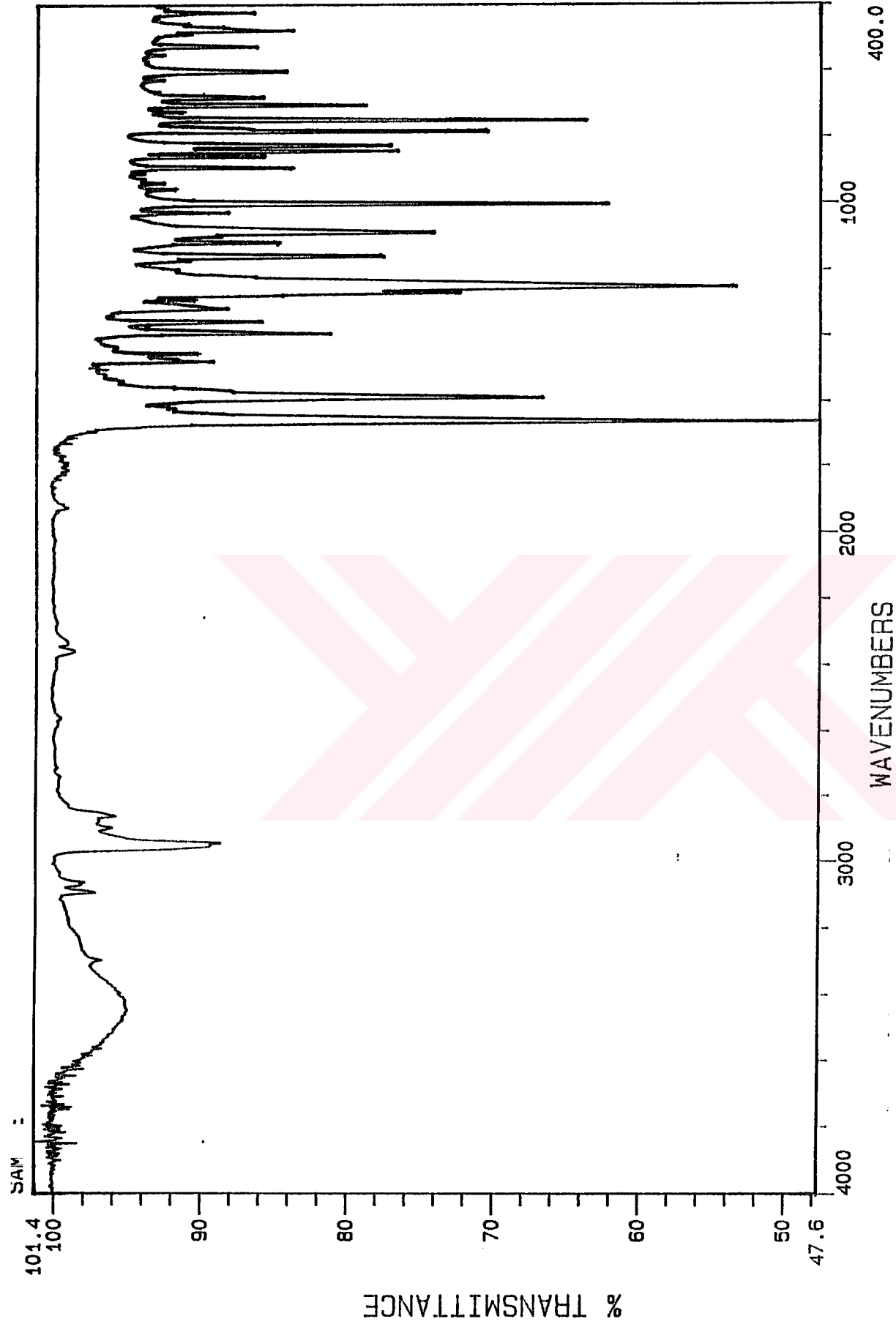
Tüm spektroskopik bulgular, TBKBB yapısını doğrulamaktadır.

4.1.4 5-Tersiyer bütül-1,3-bis (4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) sentezi ve karakterizasyonu

Bu çalışmada kullanılan, tersiyer bütül grupları içeren bisfenol bileşiği olan TBHBB, üç aşamalı reaksiyon sonucunda sentezlendi. Monomer sentezi ile ilgili reaksiyon basamakları Şekil 4.22' de görülmektedir.

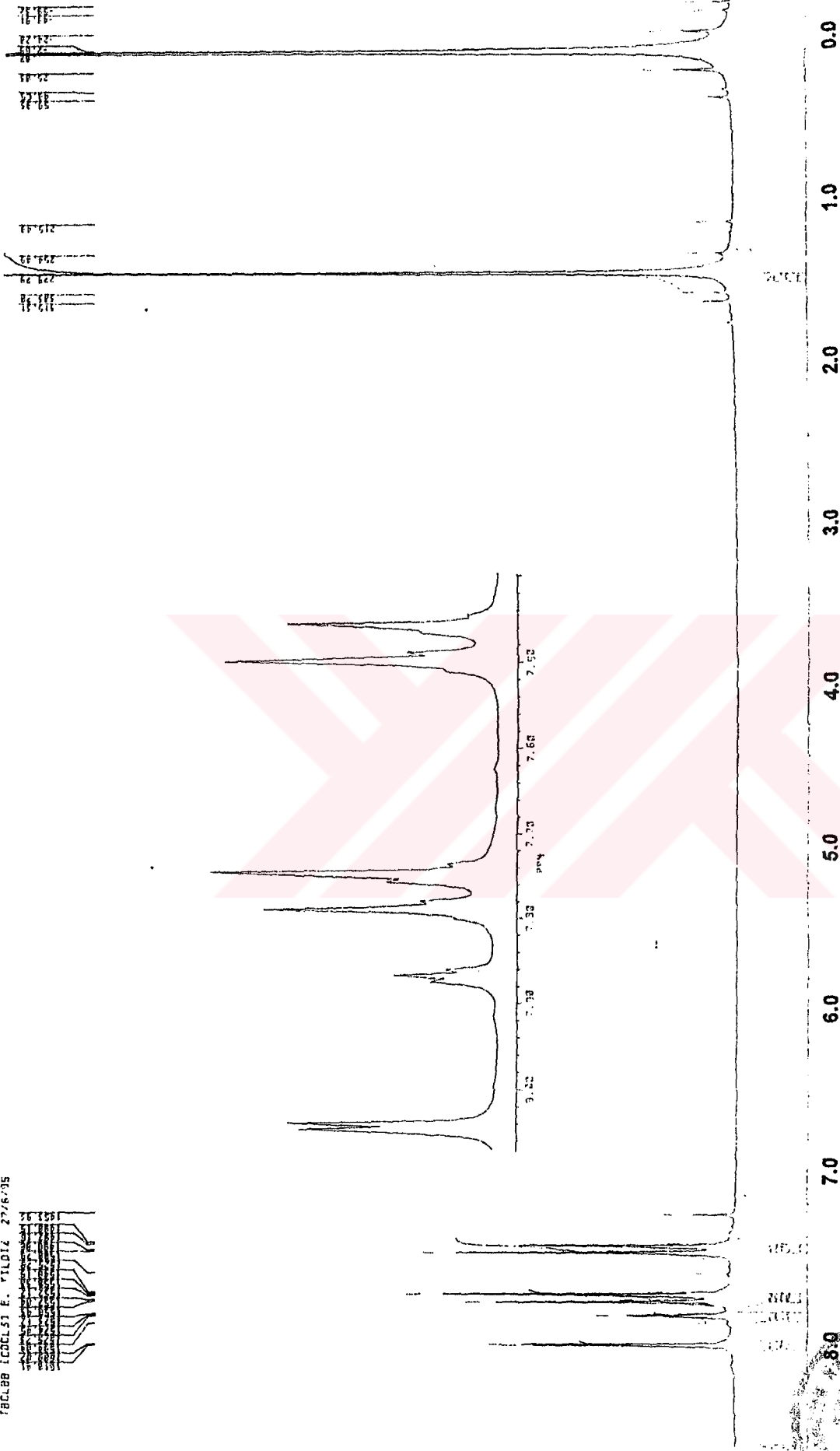
TBHBB sentezinin ilk aşamasında, 5-tersiyer bütül izohtalik asit $SOCl_2$ ile reaksiyona girerek 5-tersiyer bütül izohtalik asitklorür sentezlendi. Elde edilen asit klorür, ortam neminden etkilenerek kolaylıkla tekrar dikarboksilik asitine dönüştüğü için spektroskopik analizleri gerçekleştirilmemiştir. Ancak reaksiyon dizininin diğer aşamasında, Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu yüksek verimle gerçekleştirilmiş olması, sentezlenen asit klorürün yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

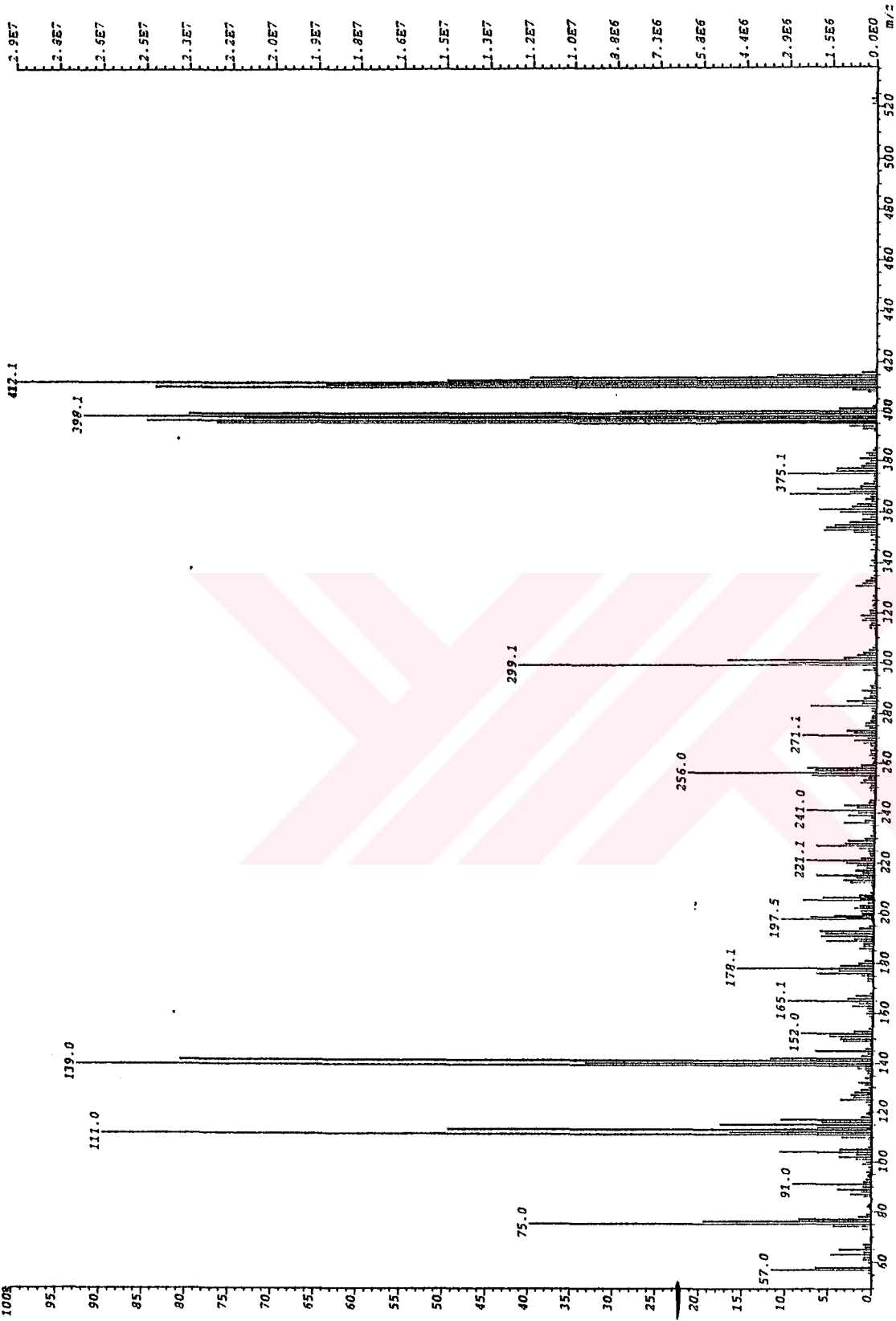
TBHBB sentezinin ikinci aşaması, elde edilen diasit klorürün, $AlCl_3$ katalizörü varlığında, florobenzen ile Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu olup, tersiyer bütül grupları içeren dihalojenür bileşiği olan TBFBB sentezidir.



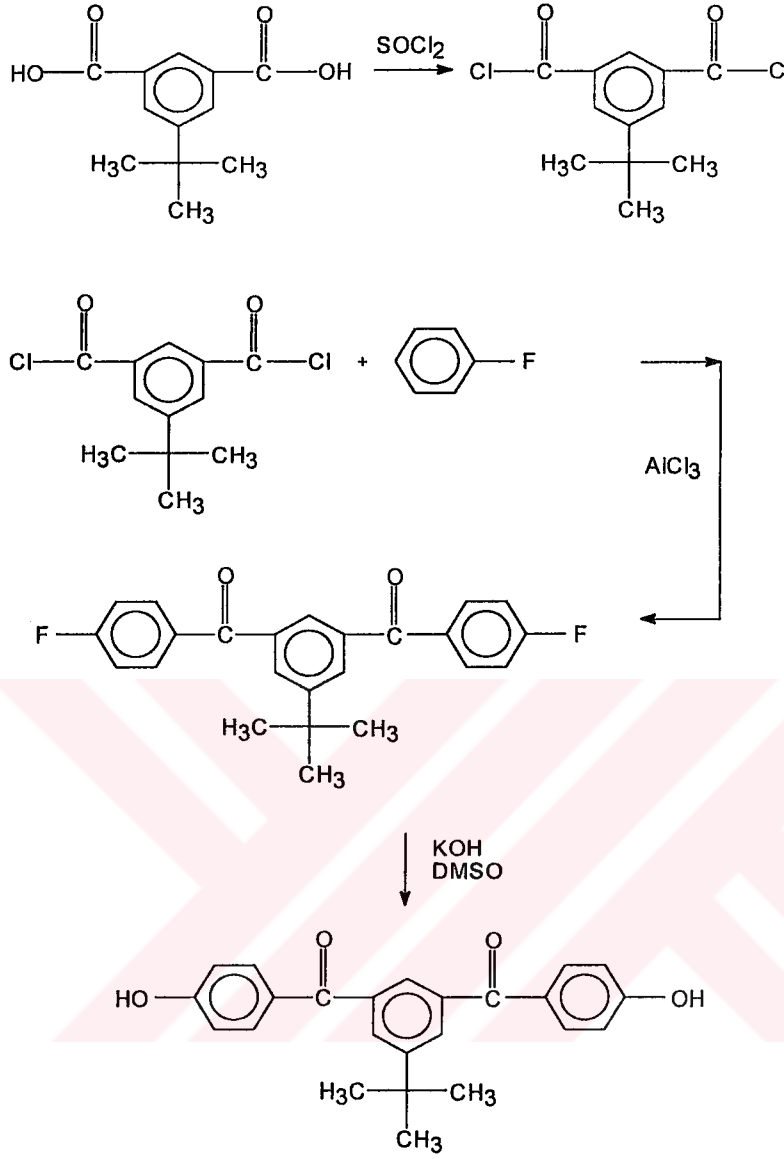
Şekil 4.19 5-Tersiyer bütıl-1,3-bis-(4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) FTIR Spektrumu

TACLB8 ICDCLS1 E. YILDIZ 27/6/95

Şekil 4.20 5-Tersiyer bütil-1,3-bis-(4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Şekil 4.21 5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) Kütle Spektrumu



Şekil 4.22 TBHBB sentez mekanizması

Bu dihalojenür bileşiğinin karakterizasyonu ile ilgili bulgular Bölüm 4 . 1 . 2' de detaylı olarak verilmiştir.

Tersiyer bütül grupları içeren yeni bir bisfenol olan TBHBB sentezinin son aşaması, dihalojenür bileşiğinin (TBFBB) DMSO ortamında KOH ile reaksiyonudur.



TBHBB' in Şekil 4.23' de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik, 3312 - 3231 cm^{-1} -OH gerilme, 2963 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1630 cm^{-1} C=O gerilme, 1260 cm^{-1} C - O gerilme, 1340 cm^{-1} -OH bükülme pikleri izlenmektedir.

TBHBB' in ^1H -NMR spektrumu, Şekil 4.24' de görülmektedir. Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):	1.36 (9H, s, t-bütil)
	6.90 (4H, d, J=8.5 Hz, orto OH)
	7.92 (1H, s, iç halka orto t-bütil)
	7.71 (4H, d, J=8.61 Hz, meta OH)
	7.65 (1H, s, iç halka para t-bütil)
	10.50 (1H, s, hidroksil)

TBFBB' e ait alifatik tersiyer bütil grubuna ait protonlar 1.36 ppm' de izlenmektedir. Tersiyer bütil grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki para ve orto konumlarındaki protonlar, sırasıyla 7.65 ve 7.92 ppm' de görülmekte ve karbonil grubunun elektron çekici etkisiyle düşük alanda singlet olarak izlenmektedir. Flor grubunun bağlı olduğu aromatik halkalardaki karbonil grubuna orto konumundaki protonlar 7.71 ppm' de ve hidroksil grubuna orto konumundaki protonlar ise 6.90 ppm' de dublet olarak izlenmektedir.

TBHBB' e ait Elektron Impact kütle spektrumu Şekil 4.25' de verilmiştir. Yüksek Ayırmalı (High Resolution) kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

HR-MS: m/z 374.4351, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_4$ için teorik 374.4354

EI-MS : m/z 374.2 (M^+ , 100 %), 359.1, 345.1, 317.1, 281.1, 121.0, 93.0, 65.0

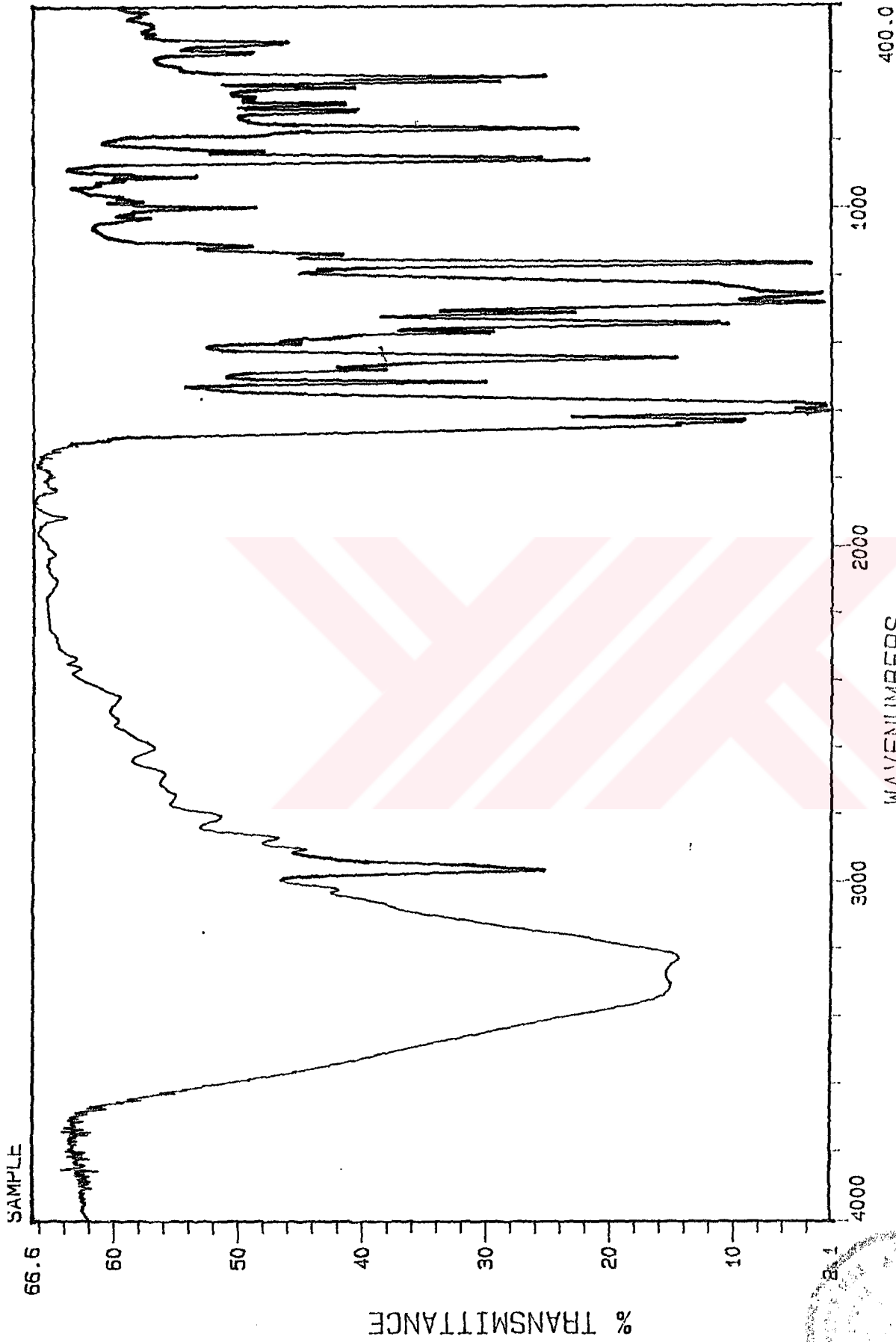
Elementel Analiz:

Teorik (%) : C 76.98 H 5.92

Deneysel (%) : C 76.95 H 5.90

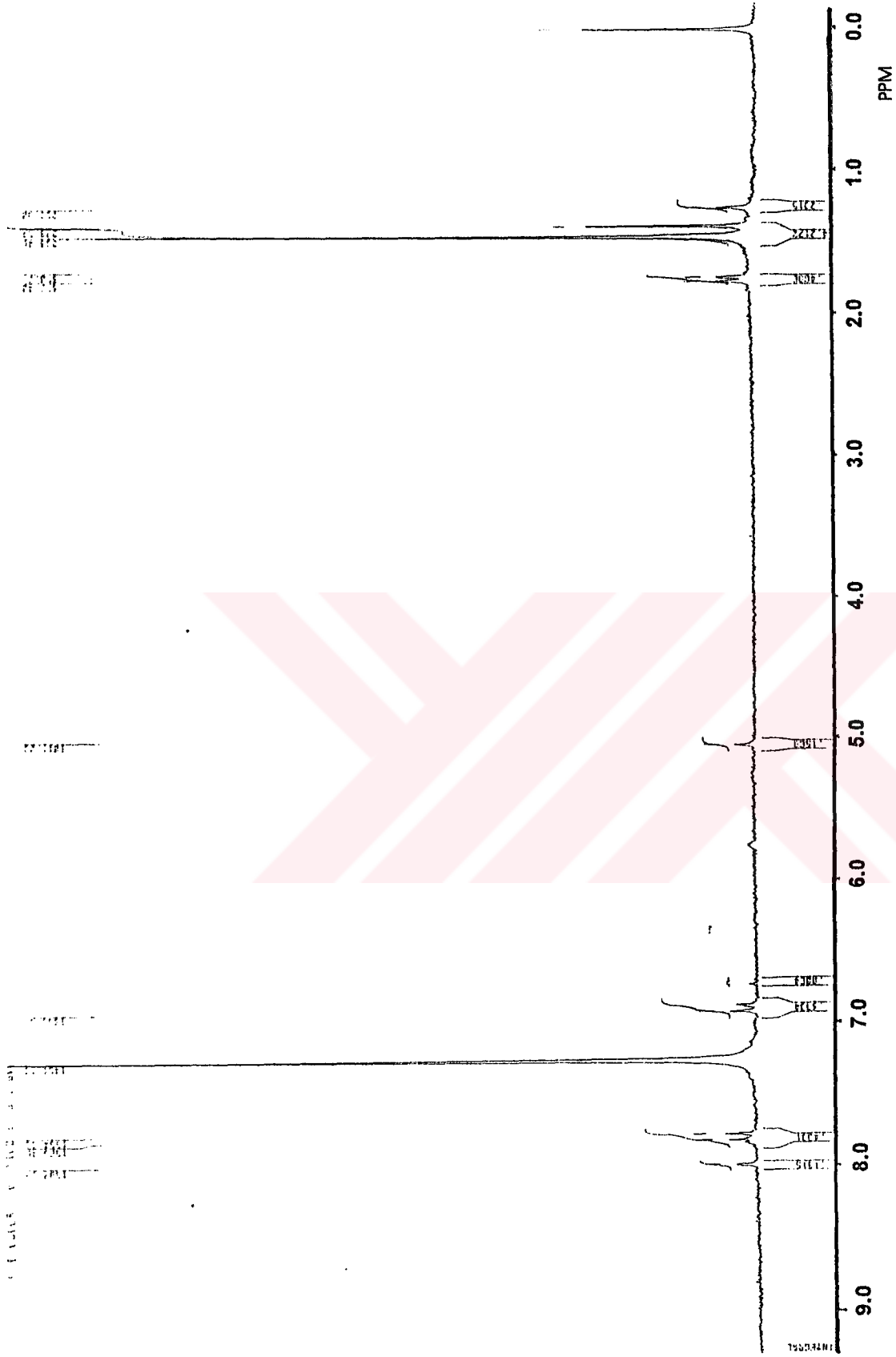
Tüm spektroskopik bulgular, TBHBB yapısını doğrulamaktadır.



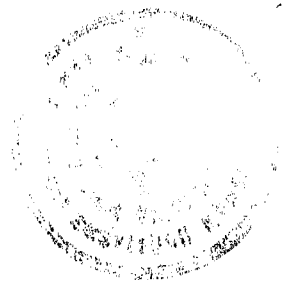


Şekil 4.23 5-Tersiyer bütıl-1,3-bis-(4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) FTIR Spektrumu

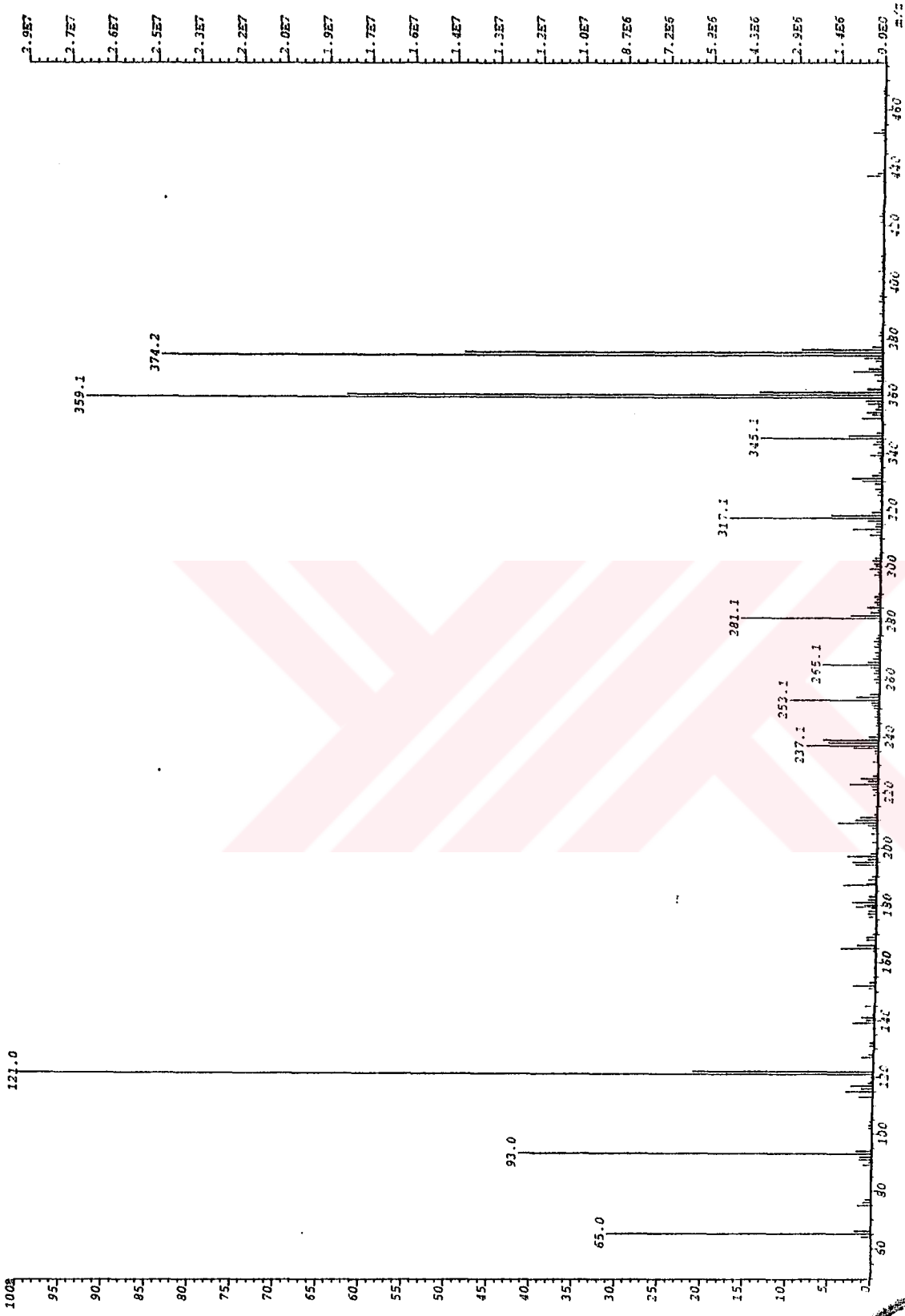




Şekil 4.24 5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) ^1H -NMR Spektrumu



File: KM-A-TBBIIF Ident:139-179-3_6 WLD 1000PPM Acq: 8-DEC-1995 10:27:23 +7:44 Cal: A8
ZadSpec El+ Magnet Bpm:121 BpI:28840036 TIC:246327376 Flags:HAL

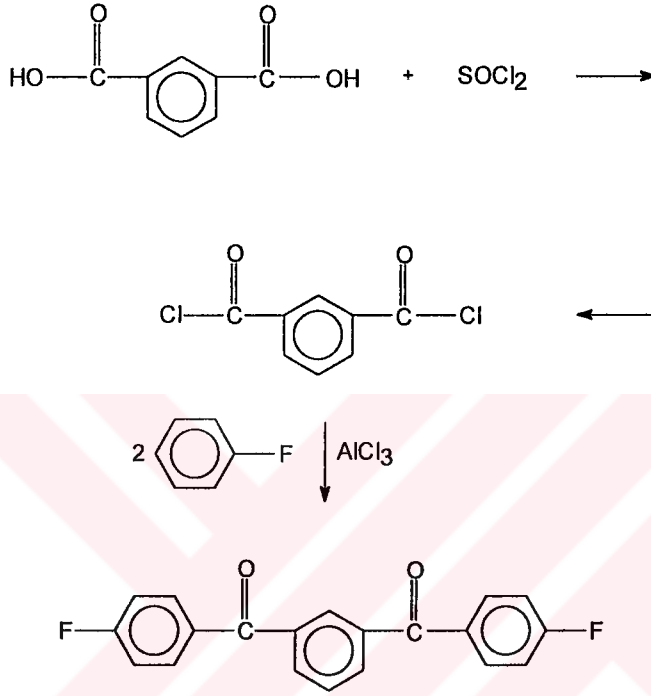


Şekil 4.25 5-Tersiyer bütül-1,3-bis-(4-hidroksibenzoi) benzen (TBHBB) Kütle Spektrumu



4.1.5 1,3- Bis (4-fluorobenzoil) benzen (1,3-FBB) sentezi ve karakterizasyonu

Bu çalışmada poli(arilen eter keton) sentezlerinde kullanılan dihalojenür bileşiklerinden olan 1,3-FBB, iki aşamalı reaksiyon sonucunda sentezlendi. Monomer sentezi ile ilgili reaksiyon basamakları Şekil 4.26' da görülmektedir.



Şekil 4.26 1,3-FBB sentez mekanizması

1,3-FBB sentezinin ilk aşamasında, izoftalik asit SOCl₂ ile reaksiyona sokularak izoftaloil klorür sentezlenmiştir. Elde edilen asit klorür, ortam neminden etkilenecek şekilde kolaylıkla tekrar dikarboksilik asitine dönüştüğü için spektroskopik analizleri gerçekleştirilmemiştir. Ancak reaksiyon dizininin diğer aşamasında, Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu yüksek verimle gerçekleştirilmiş olması, sentezlenen asit klorürün yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

1,3-FBB sentezinin son aşaması, elde edilen diasit klorürün, AlCl₃ katalizörü varlığında, florobenzen ile Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu olup, dihalojenür bileşiği olan 1,3-FBB sentezidir.



1,3-FBB' in Şekil 4.27' de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3100 - 3065 cm^{-1} aromatik C - H gerilme, 1657 cm^{-1} C=O gerilme, 1268 cm^{-1} C_{Ar} - F gerilme, pikleri izlenmektedir.

1,3-FBB' in ^1H -NMR spektrumu, Şekil 4.28' de görülmektedir. Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):	8.12 (1H, s, iç halka iki karbonil arası)
	7.99 (2H, dd, J=7.5 Hz, iç halka orto karbonil)
	7.69 (1H, t, J=7.6 Hz, iç halka meta karbonil)
	7.91-7.81 (4H, m, dış halka orto karbonil)
	7.17 (4H, t, J=8.7 Hz, dış halka orto flor)

1,3-FBB' ye ait spektrum incelendiğinde, iç halkadaki protonlar, komşularına göre singlet, dublet ve triplet olarak sırasıyla 8.12, 7.99, 7.68 ppm' de izlenmektedir. İki karbonil grubu arasındaki protonlar, karbonil gruplarının elektron çekici etkileri nedeniyle en düşük alana kaymaktadır. Flor grubunun bağlı olduğu aromatik halkada karbonil grubuna orto konumundaki aromatik protonlar 7.91-7.81 ppm arasında izlenmektedir. Flor grubuna orto konumundaki aromatik protonlar ise 7.17 ppm' de triplet olarak görülmektedir.

1,3-FBB' e ait Elektron Impact kütle spektrumu Şekil 4.29' da verilmiştir. Yüksek Ayırmalı (High Resolution) kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

HR-MS: m/z 322.3070, C₂₀ H₁₂ O₂ F₂ için teorik 322.3072

EI-MS : m/z 322 (M⁺, 100 %), 227, 199, 170, 149, 123, 95, 75

Elementel Analiz:

Teorik (%) : C 74.53 H 3.75

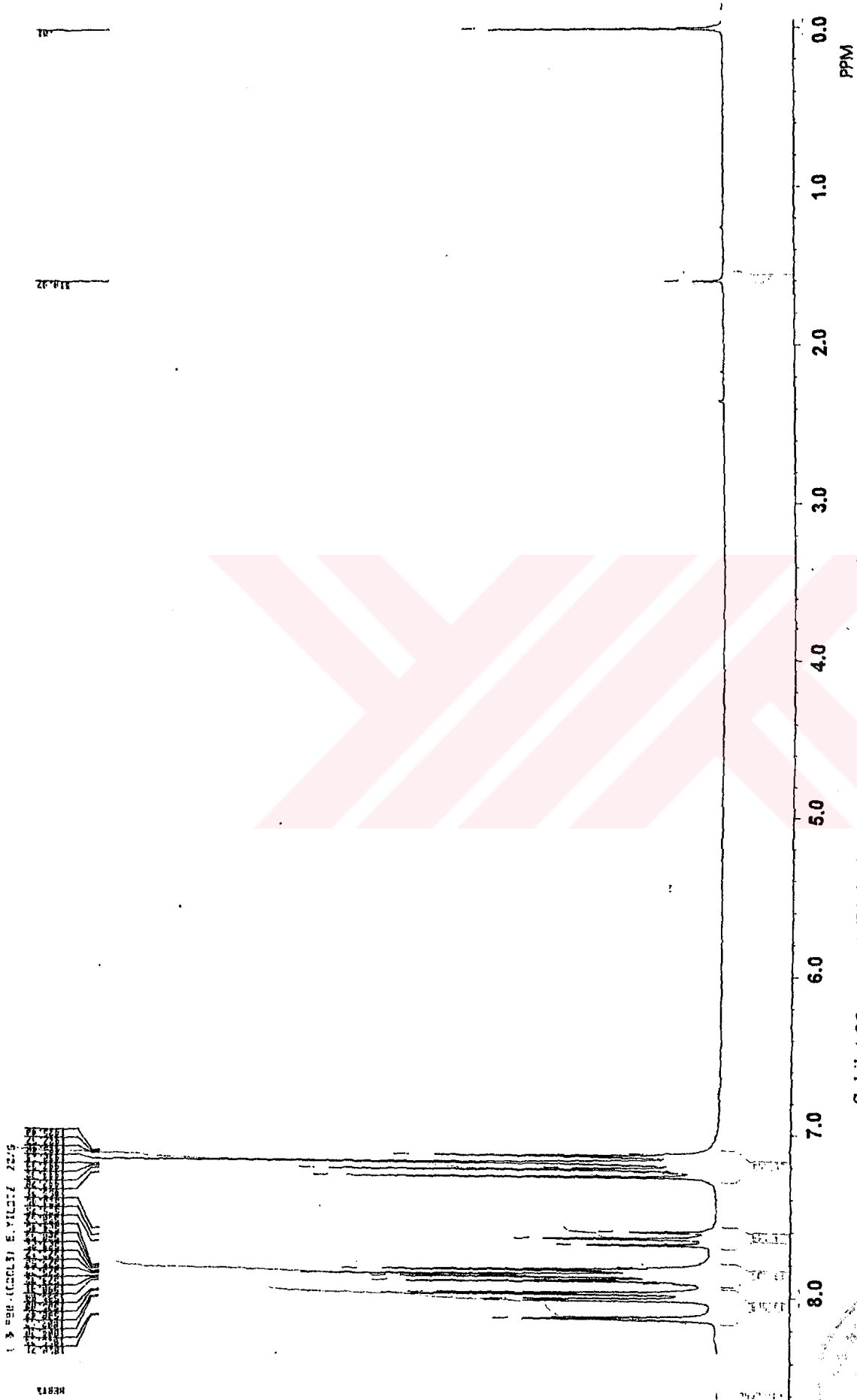
Deneysel (%) : C 74.50 H 3.74





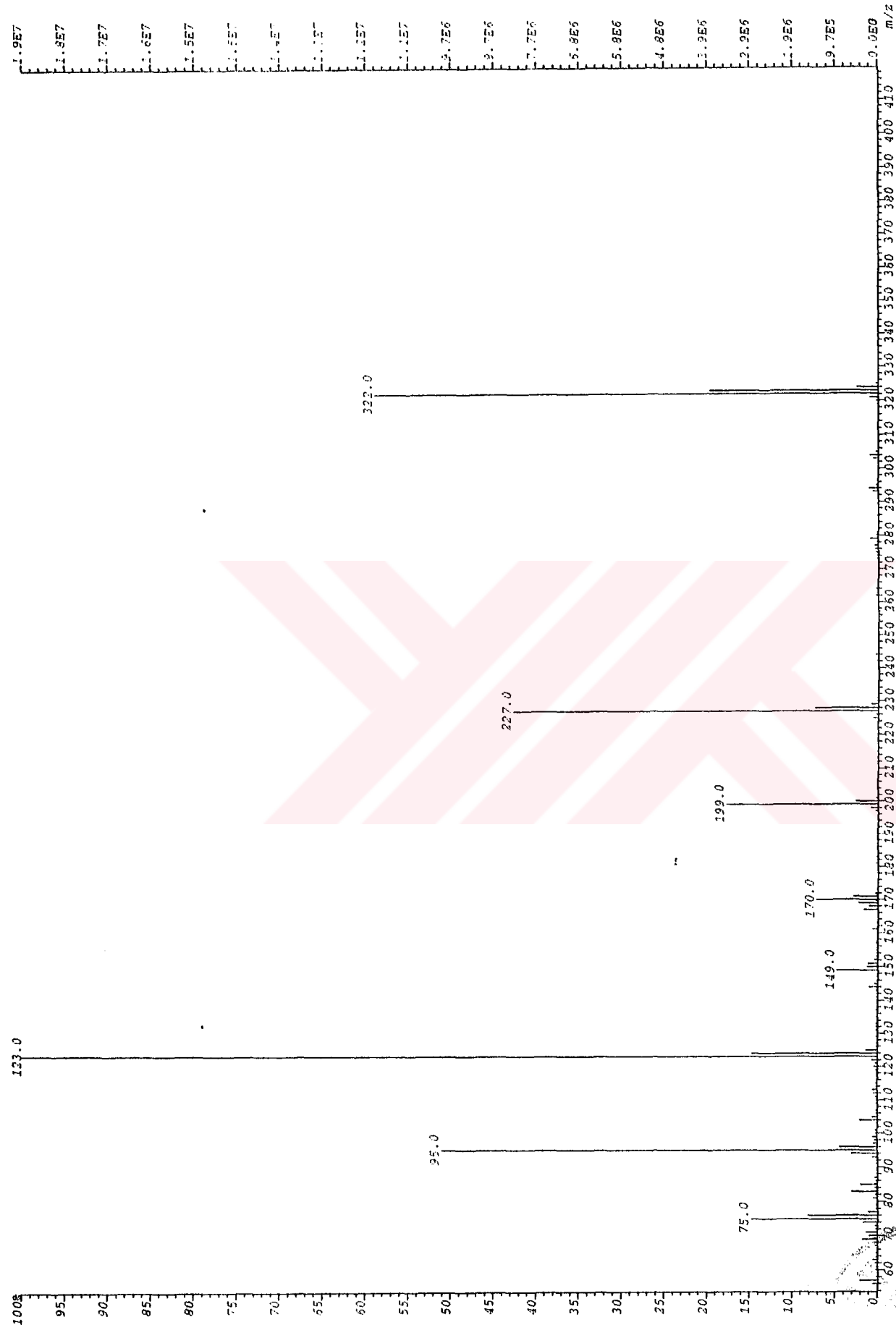
Şekil 4.27 1,3-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) FTIR Spektrumu





Şekil 4.28 1,3-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) $^1\text{H-NMR}$ Spekttrumu



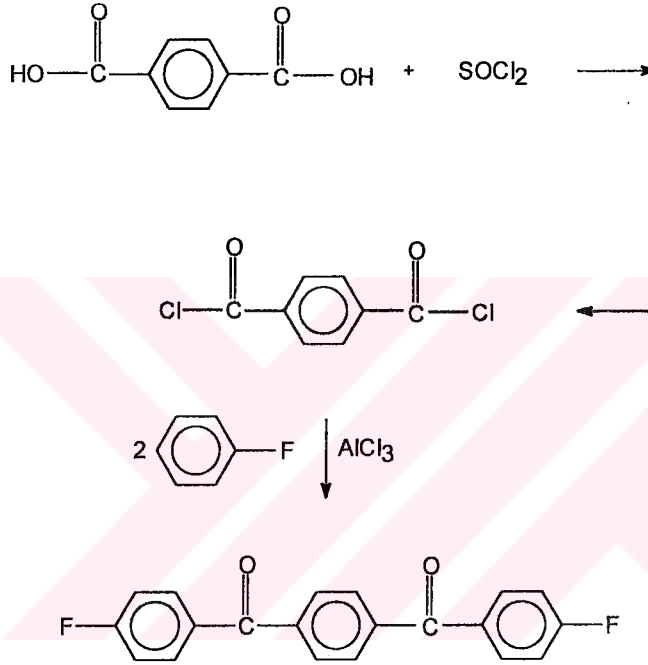


Şekil 4.29 1,3-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,3-FBB) Kütle Spektrumu

Tüm spektroskopik bulgular, 1,3-FBB yapısını doğrulamaktadır.

4.1.6 1,4- Bis (4-fluorobenzoil) benzen (1,4-FBB) sentezi ve karakterizasyonu

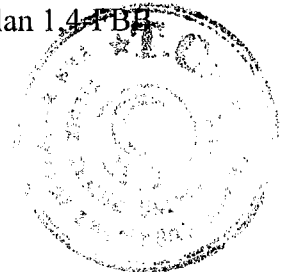
Bu çalışmada poli(arilen eter keton) sentezlerinde kullanılan dihalojenür bileşiklerinden olan 1,4-FBB, iki aşamalı reaksiyon sonucunda sentezlendi. Monomer sentezi ile ilgili reaksiyon basamakları Şekil 4.30' da görülmektedir.



Şekil 4.30 1,4-FBB sentez mekanizması

1,4-FBB sentezinin ilk aşamada, tereftalik asit SOCl₂ ile reaksiyona sokularak tereftaloil klorür sentezlenmiştir. Elde edilen asit klorür, ortam neminden etkilenerek kolaylıkla tekrar dikarboksilik asitine dönüştüğü için spektroskopik analizleri gerçekleştirilmemiştir. Ancak reaksiyon dizininin diğer aşamasında, Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu yüksek verimle gerçekleştirilmiş olması, sentezlenen asit klorürün yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

1,4-FBB sentezinin son aşaması, elde edilen diasit klorürün, AlCl₃ katalizörü varlığında, florobenzen ile Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu olup, dihalojenür bileşiği olan 1,4-FBB sentezidir.



1,4-FBB' in Şekil 4.31' de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3090 - 3074 cm^{-1} aromatik C - H gerilme, 1647 cm^{-1} C=O gerilme, 1280 cm^{-1} C_{Ar} - F gerilme, pikleri izlenmektedir.

1,4-FBB' in ^1H -NMR spektrumu, Şekil 4.32' de görülmektedir. Bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.91-7.84 (6H, m, içhalka ve dış halka
orto karbonil)
7.18 (4H, t, J=8.6 Hz, dış halka orto flor)

1,4-FBB' ye ait spektrum incelendiğinde, iç halkadaki aromatik protonlar ve flor grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki karbonil grubuna orto konumdaki protonlar, karbonil gruplarının elektron çekici etkisiyle düşük alanda multipler olarak izlenmektedir. Dış halkadaki flor grubuna orto konumundaki protonlar, 7.18 ppm' de triplet olarak görülmektedir.

1,4-FBB' e ait Elektron Impact kütle spektrumu Şekil 4.33' de verilmiştir. Yüksek Ayırmalı (High Resolution) kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

HR-MS: m/z , 322. 3070 C₂₀ H₁₂ O₂ F₂ için teorik 322.3072

EI-MS : m/z 322 (M⁺ , 100 %), 227, 199, 170, 123, 95, 75

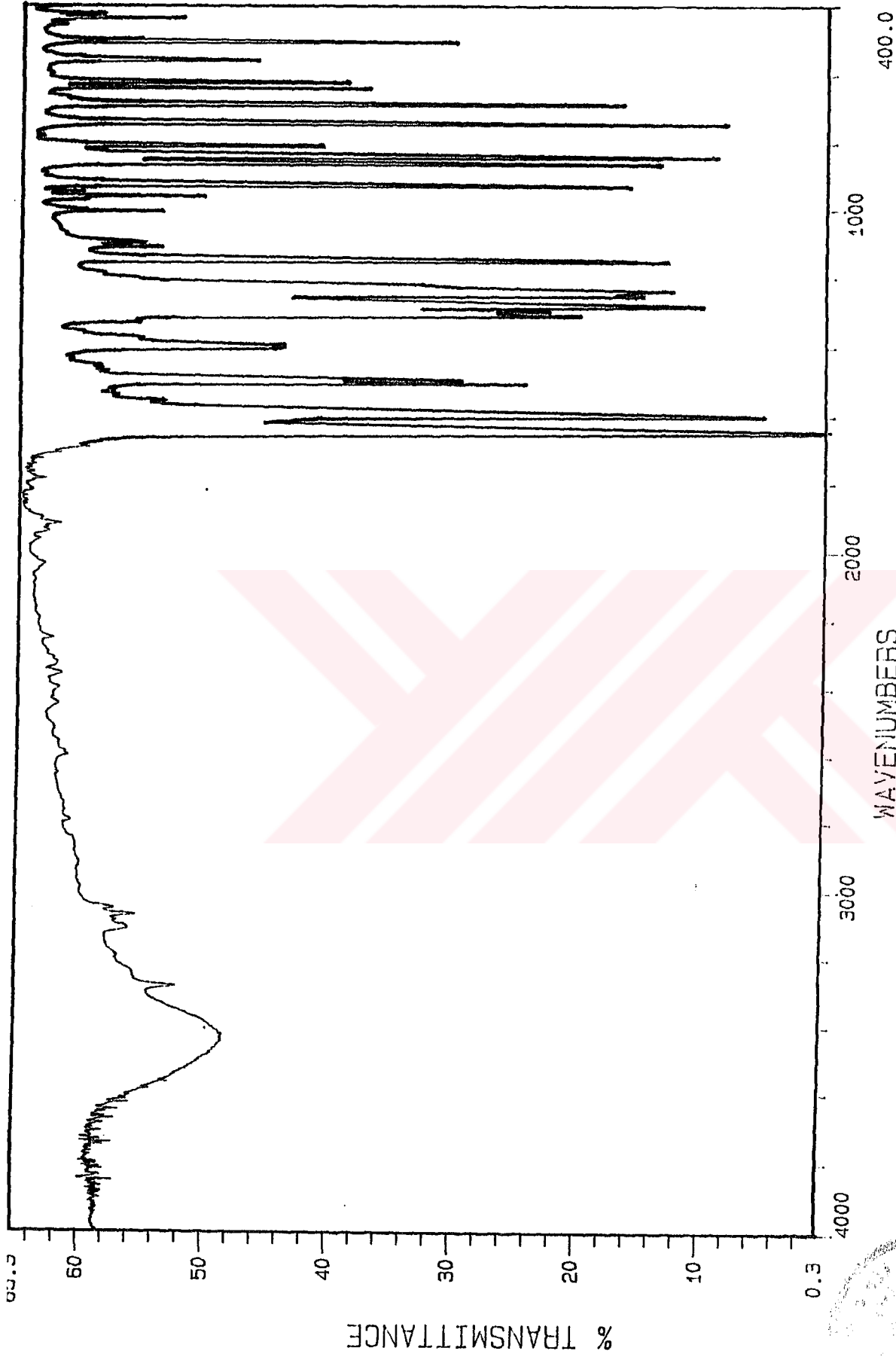
Elementel Analiz:

Teorik (%) : C 74.53 H 3.75

Deneysel (%) : C 74.50 H 3.74

Tüm spektroskopik bulgular, 1,4-FBB yapısını doğrulamaktadır.

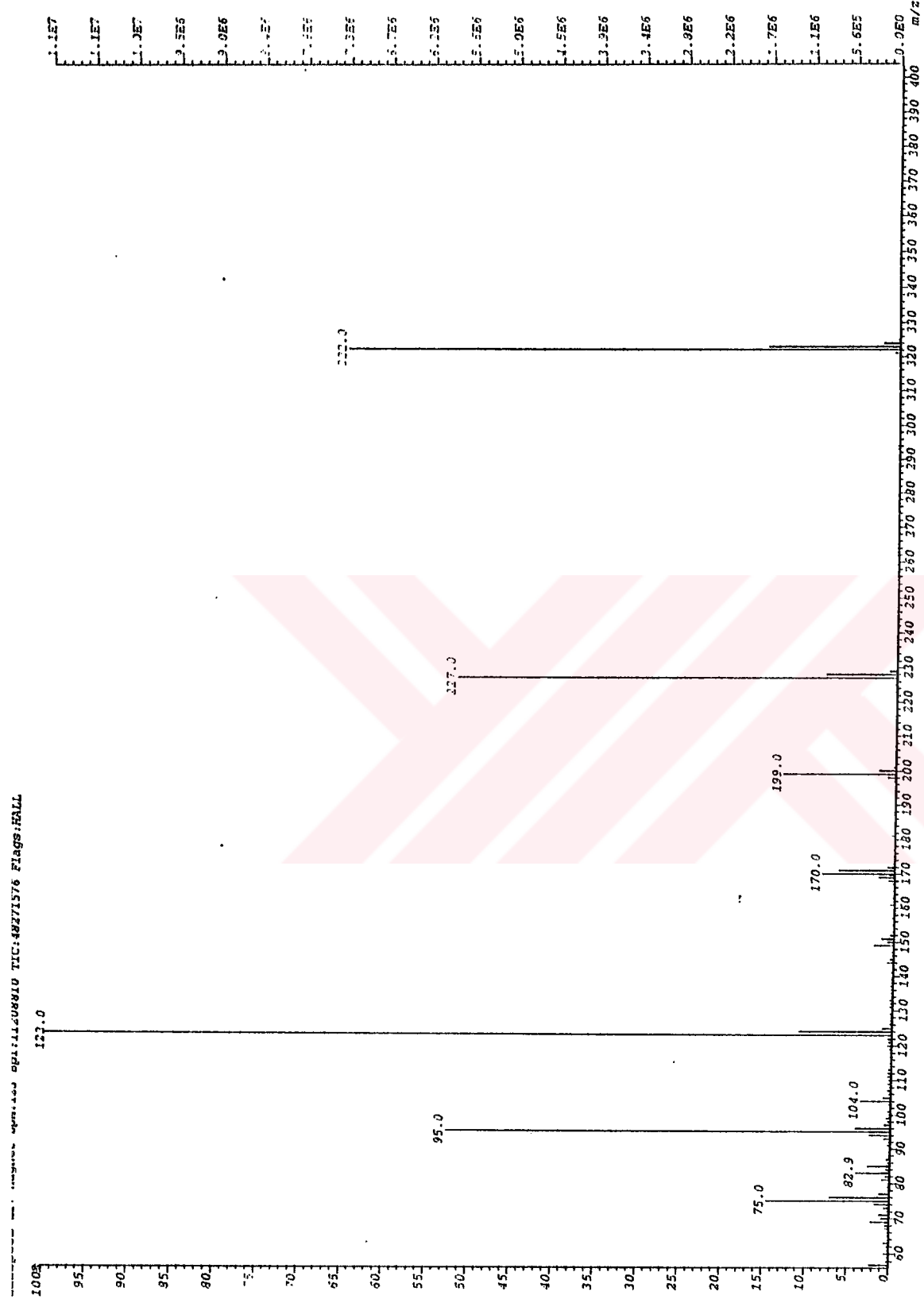




Şekil 4.31 1,4-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,4-FBB) FTIR Spektrumu



Sekil 4.32 1,4-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,4-FBB) ^1H -NMR Spektrumu

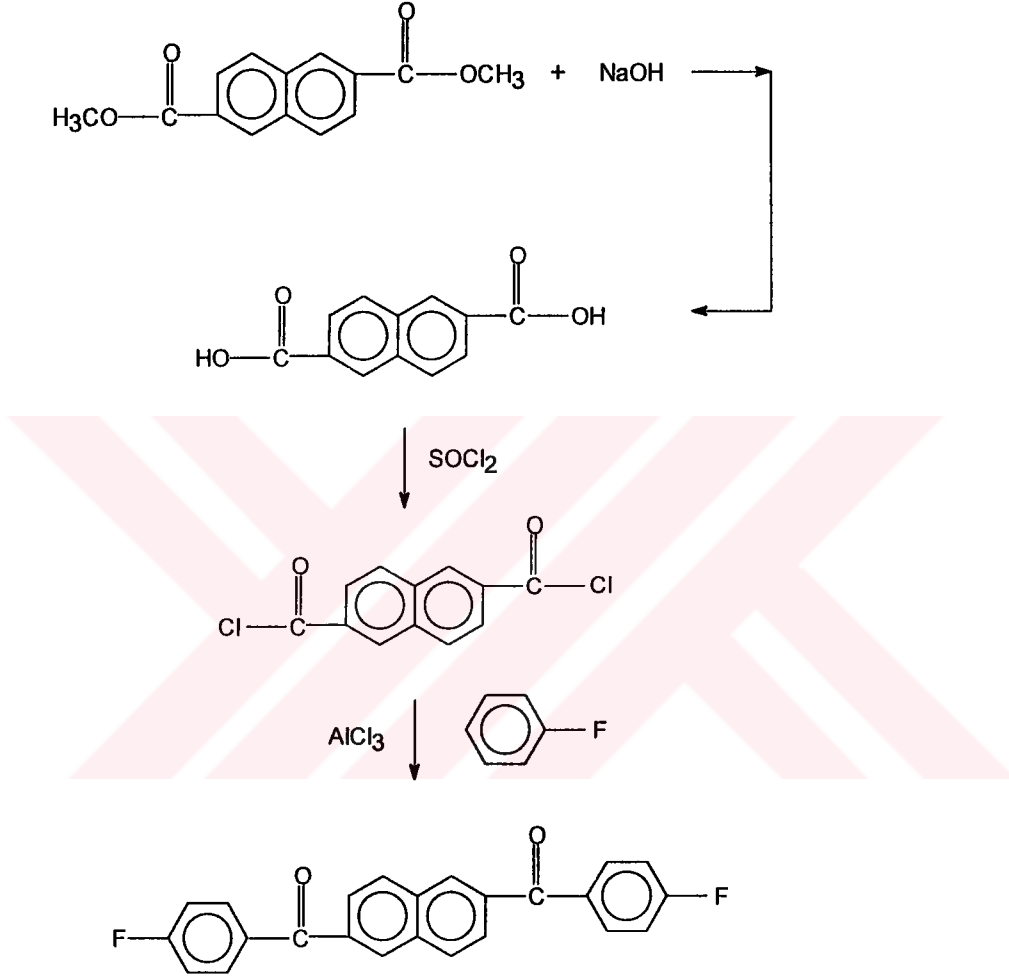


Şekil 4.33 1,4-Bis(4-florobenzoil) benzen (1,4-FBB) Kütle Spektrumu



4.1.7 2,6-Bis (4-fluorobenzoyl) naftalen (FBN) sentezi ve karakterizasyonu

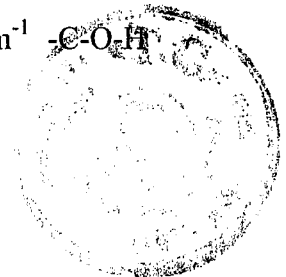
Bu çalışmada poli(arilen eter keton) sentezlerinde kullanılan yedi değişik yapıdaki dihalojenür bileşiklerinden biri olan FBN, üç aşamalı reaksiyon sonucunda sentezlendi. Monomer sentezi ile ilgili reaksiyon basamakları Şekil 4.34' de görülmektedir.

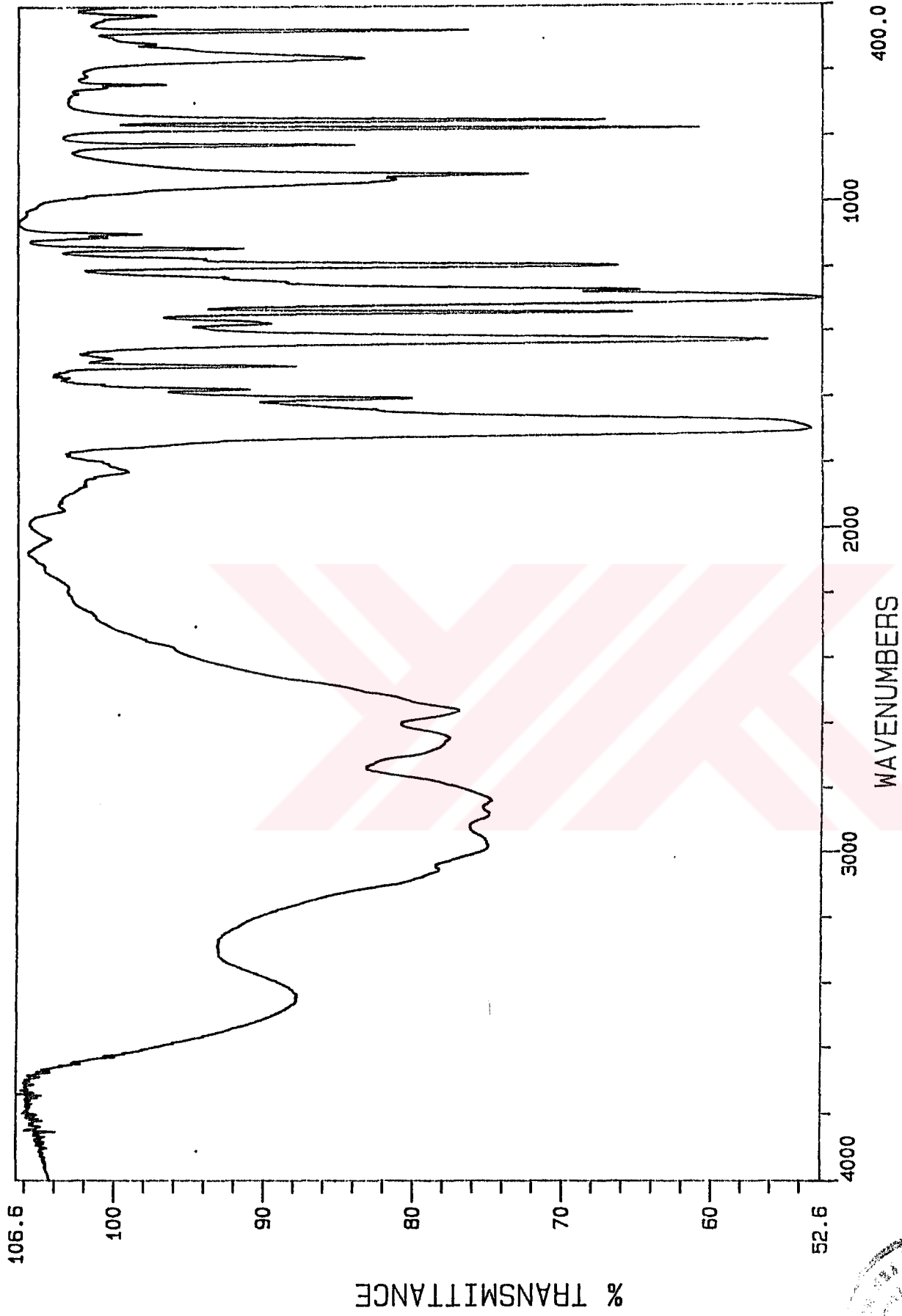


Şekil 4.34 FBN sentez mekanizması

FBN sentezinin ilk aşaması olan NDA sentezi, 2,6-bis naftalen dikarboksilik asit dimetil esterinin NaOH ile diesterifikasyon reaksiyonu ile gerçekleştirildi.

NDA' in Şekil 4.35' de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik 3440 cm^{-1} -OH gerilme, 1697 cm^{-1} -C=O gerilme, 1296 cm^{-1} -C-O gerilme, 1427 cm^{-1} -C-O-H bükülme pikleri izlenmektedir.





Şekil 4.35 2,6-Bis naftalen dikarboksilik asit (NDA) FTIR Spektrumu



Elementel Analiz:

Teorik (%) : C 66.66 H 3.73

Deneysel (%) : C 66.62 H 3.74

Tüm spektroskopik bulgular, NDA yapısını doğrulamaktadır.

FBN sentezinin ikinci aşamasında, elde edilen 2,6-bis naftalen dikarboksilik asit ile SOCl_2 reaksiyona sokularak 2,6-bis naftalen dikarboksilik asitklorür sentezlendi. Elde edilen asit klorür, ortam neminden etkilenecek şekilde kolaylıkla tekrar dikarboksilik asidine dönüştüğü için spektroskopik analizleri gerçekleştirilmemiştir. Ancak reaksiyon dizininin diğer aşamasında, Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu yüksek verimle gerçekleştirilmiş olması, sentezlenen asit klorürün yapısının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

FBN sentezinin son aşaması, elde edilen diasit klorürün, AlCl_3 katalizörü varlığında, florobenzen ile Friedel Crafts açılasyon reaksiyonu olup, dihalojenür bileşiği olan FBN sentezidir.

FBN' in Şekil 4.36' de verilen FTIR spektrumu incelendiğinde, karakteristik $3100 - 3051 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C - H gerilme, 1649 cm^{-1} C=O gerilme, 1280 cm^{-1} C-F gerilme pikleri izlenmektedir.

FBN' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, Şekil 4.37' de görülmektedir. Bu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm):

- 8.27 (2H, s, naftalen halkasında komşu protonu olmayan aromatik protonlar)
- 8.10-7.88 (8H, m, naftalen halkasında komşu protonu olan ve dış halka orto karbonil)
- 7.20 (4H, t, $J=6.8 \text{ Hz}$, dış halka orto flor)



FBN spektrumu incelendiğinde, naftalen halkasında, komşu karbonunda proton bulunmayan iki H, 8.27 ppm' de singlet olarak izlenmektedir. Naftalen halkasında komşu protonu olan aromatik protonlar ve karbonil grubuna orto konumdaki dış halka protonları 8.10-7.88 ppm' de multipler olarak izlenmektedir. En yüksek alanda, dış halkada flora orto konumdaki aromatik protonlar triplet olarak görülmektedir.

FBN' a ait Elektron Impact kütle spektrumu Şekil 4.38' da verilmiştir. Yüksek Ayırmalı (High Resolution) kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları aşağıda verilmektedir.

HR-MS: m/z 372.3700, C₂₄ H₁₄ O₂ F₂ için teorik 372.3702

EI-MS : m/z 372.1 (M⁺, 100 %), 277.0, 249.0, 220.0, 154.0, 123.0, 95.0, 75.0

Elementel Analiz:

Teorik (%) : C 77.41 H 3.78

Deneyisel (%) : C 77.39 H 3.76

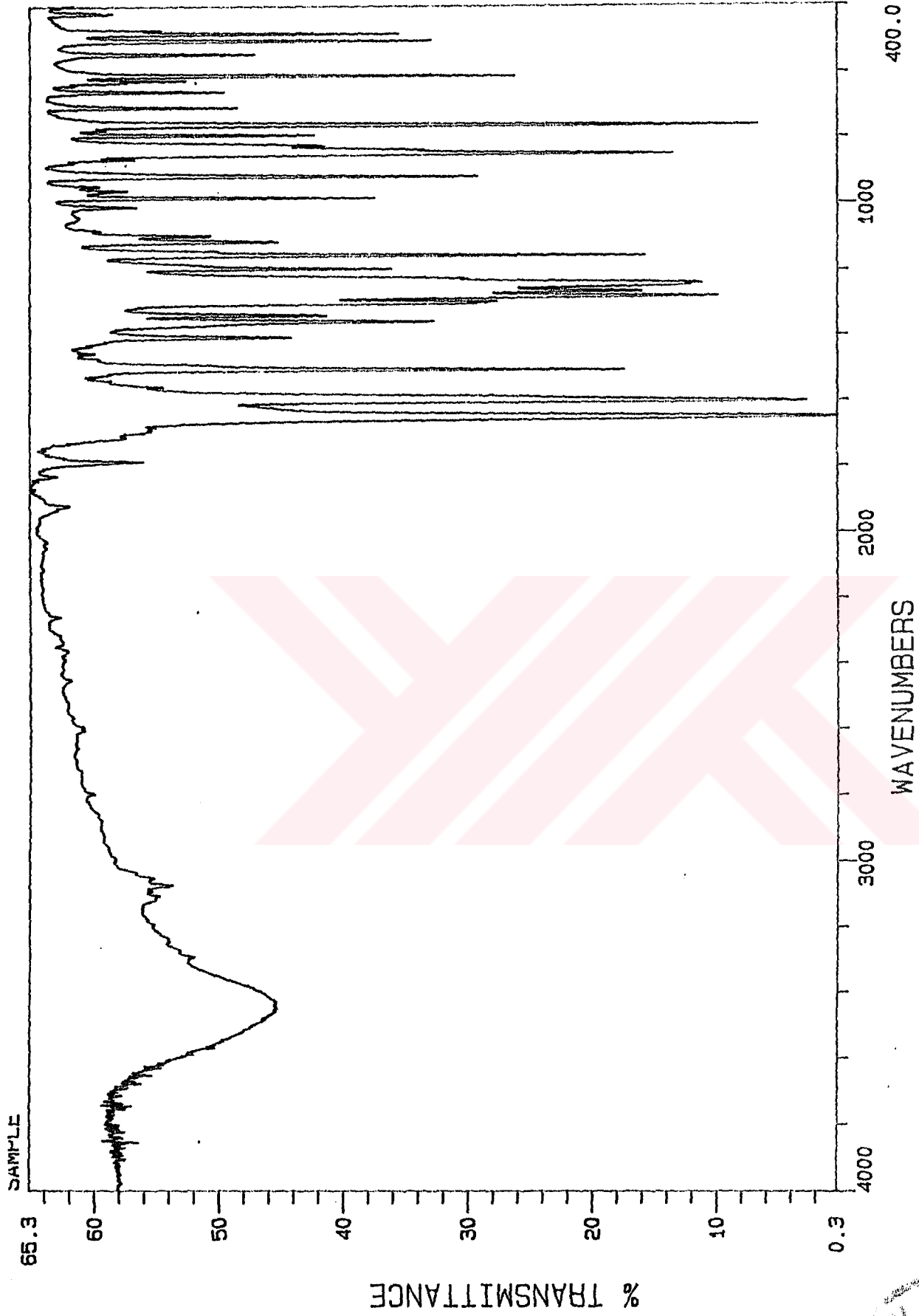
Tüm spektroskopik bulgular, FBN yapısını doğrulamaktadır.

4.2 Poli(arilen eter) Sentezleri ve Karakterizasyonları

4.2.1 Düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon) sentezi ve karakterizasyonu

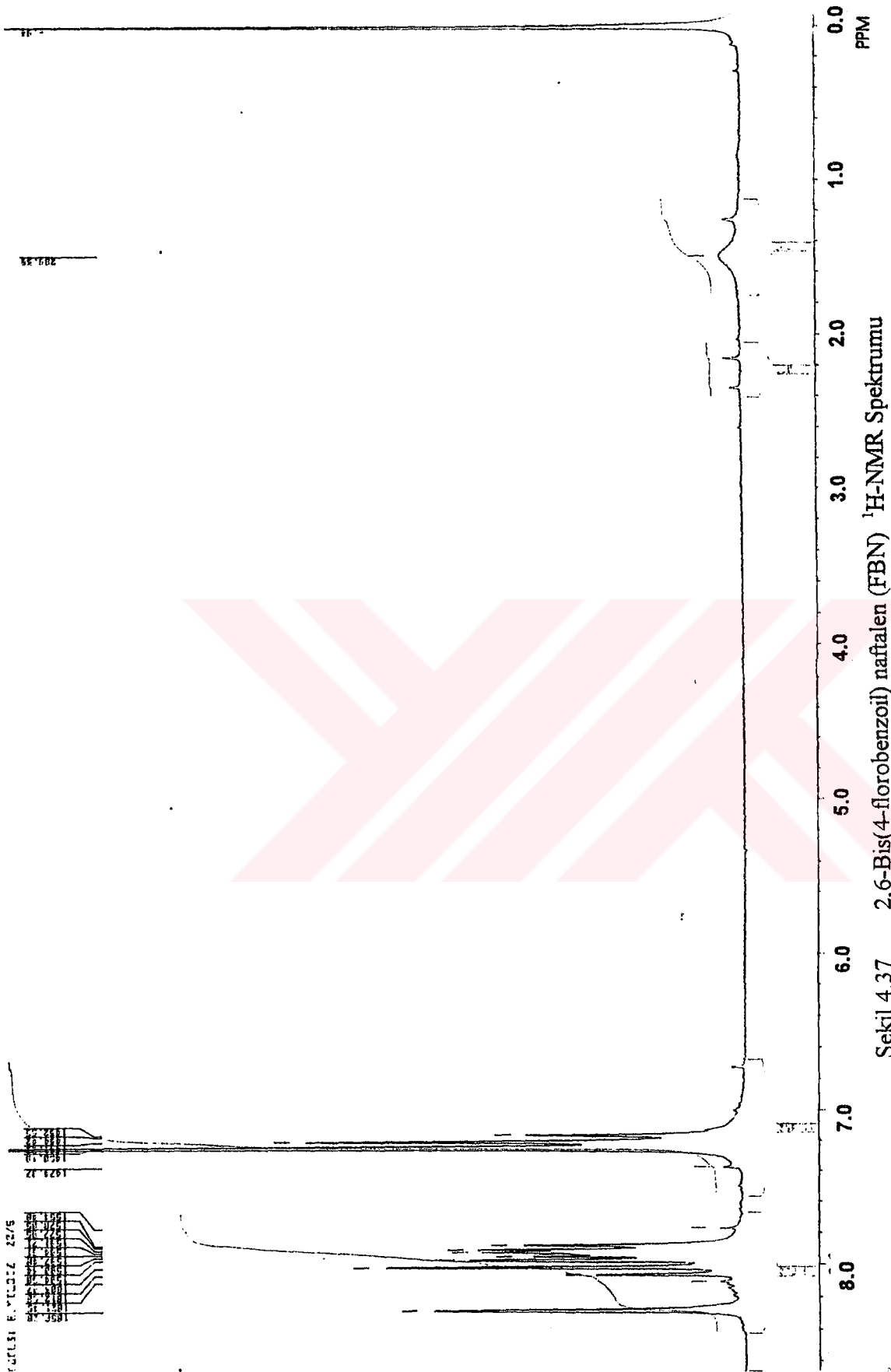
Mühendislik termoplastikleri arasında yer alan poli(arilen eter sülfon)' lar termal dayanımları çok yüksek, kimyasal maddelere dayanıklı, elektriği iletmeyen, çözünabilir amorf yapılı polimerlerdir. Polimer ana zincirindeki fonksiyonel gruplara bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) 190-225 °C arasında değişmektedir. Tüm bu üstün özelliklerine karşın, mekanik özellikleri poli(arilen eter keton)'lara oranla oldukça düşüktür. Kristalin yapıdaki poli(arilen eter keton)'lar ise, yüksek sıcaklıklarda gösterdikleri boyutsal kararlılık, kimyasal maddelere karşı dirençleri ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle uzay-havacılık sanayiilerinde kullanılan kompozit malzemelerin yapımında matriks reçine olarak kullanılmaktadır.

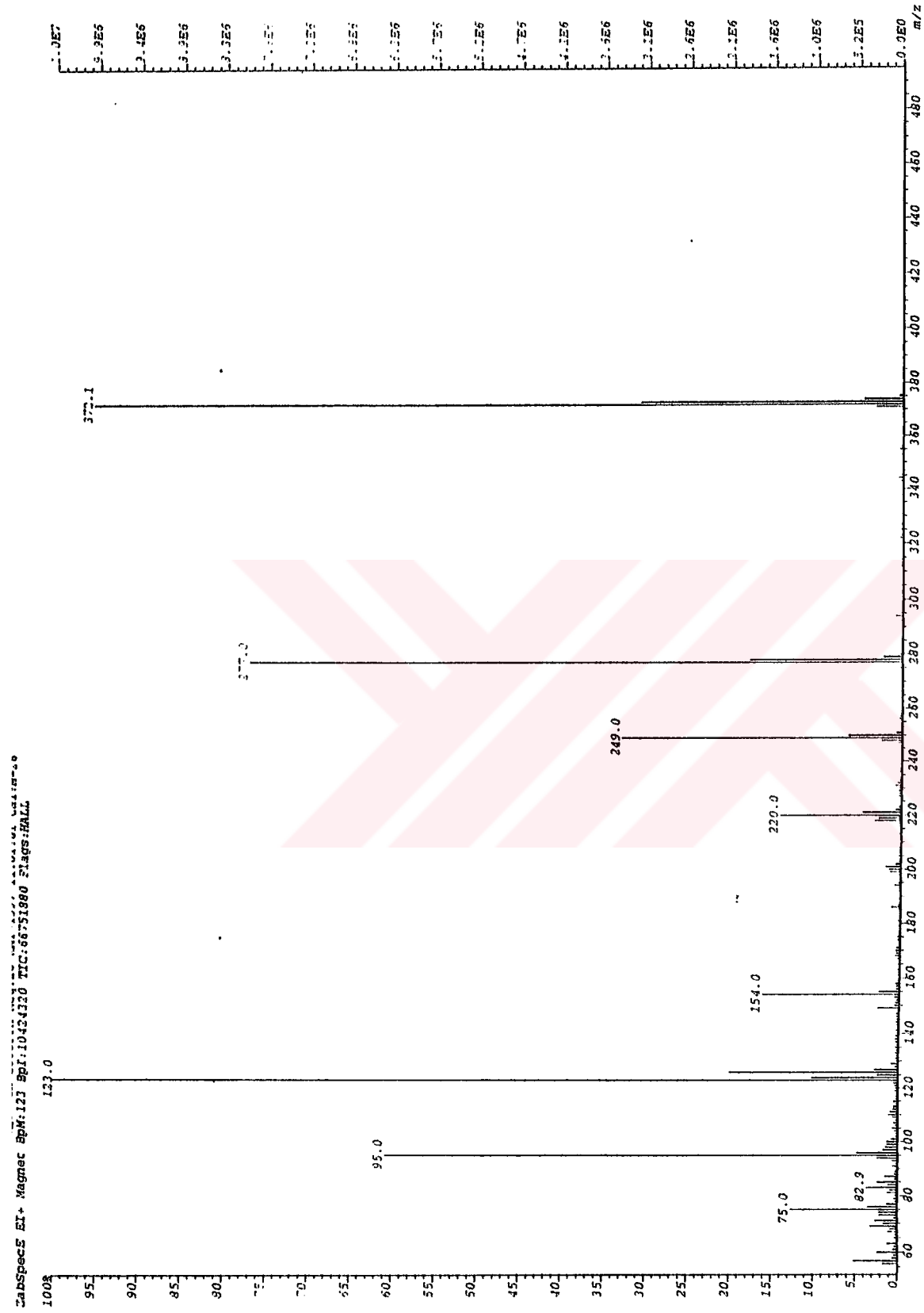




Şekil 4.36 2,6-Bis(4-florobenzoil) naftalen (FBN) FTIR Spektrumu







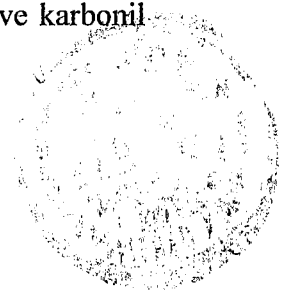
Şekil 4.38 2,6-Bis(4-florobenzoil) naftalen (FBN) Kütle Spektrumu



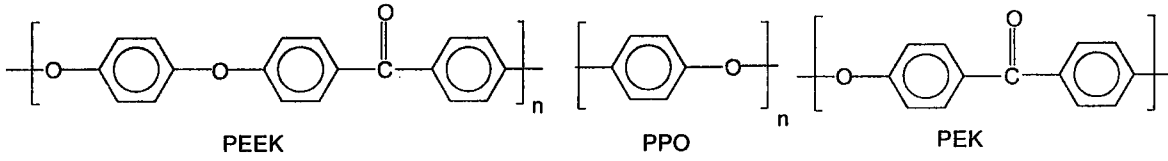
Ticari olarak yaygın kullanım alanına sahip olan PEEK'un camsı geçiş sıcaklığı (143°C) ile erime noktası (334°C) arasındaki fark 200°C ' dir. Erime noktalarının çok yüksek ve az çözünür olmaları nedeniyle işlenmeleri özel teknikler gerektirmektedir.

Poli(arilen eter keton) ve poli(arilen eter sülfon)'ların bilinen üstün özelliklerini bozmadan, arzu edilmeyen özelliklerini iyileştirmek amacıyla, polimer ana zincirinde keton ve sülfon gruplarını içeren yeni poli(arilen eter)'ler üzerine yapılan araştırmalar gün geçtikçe artmaktadır. Bu amaçla gerçekleştirilen ilk çalışmalar, her iki tür polimerin fiziksel karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir (Wu et al, 1989; 1, 2). Elde edilen PAEK-PAES karışımlarının (blend) sonucunda elde edilen malzemede faz ayrılması gözlenmesi üzerine, çalışmalar PAEK-PAES blok kopolimerlerinin sentezlenmesine yöneliktir. PAEK sistemi içinde düzensiz olarak PAES bloklarının sokulması sonucunda, elde edilen polimerde amorf yapının buna bağlı olarak da camsı geçiş sıcaklığının arttığı, buna karşın erime noktasının ise düştüğü görülmüştür. İstatistiksel, segmented ve blok PAEK-PAES kopolimerlerinin hazırlanmasında çeşitli teknikler kullanılmaktadır (Charlier et al, 1995; Cao et al, 1994; Cao et al, 1996; 1, 2). PAEK ve PAES'un çeşitli kombinasyonları kullanılarak amorf ve kristalin yapıda çeşitli kopolimerler sentezlenebilmektedir. Sonuçta elde edilen kopolimerin özellikleri, PAEK/PAES kütle oranlarına, segment uzunluğuna, her iki bloğun yapısına, molekül ağırlığı sayı ortalamasına ve molekül ağırlığı dağılımına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Wu, 1987).

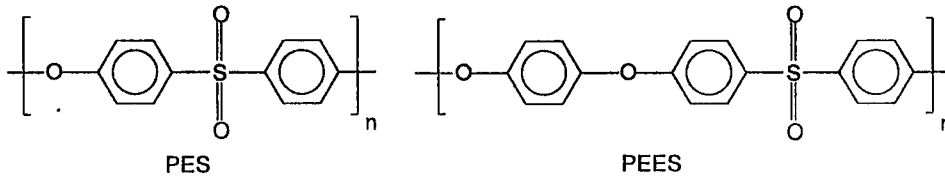
Aromatik halkalar arasında bağlantıyı sağlayan $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$ ve $-\text{O}-$ köprülerinin polimer ana zinciri içindeki dizilimlerine bağlı olarak çok farklı yapılarda polimerler sentezlenebilmektedir. Böylelikle bu tür poli(arilen eter)'lerin mevcut yapılarında var olan birçok özellikleri modifiye edilebilmekte ve iyileştirilmektedir (Rose, 1987; Staniland, 1989; Hale et al, 1967; Critchely et al, 1983; Belbin et al, 1987). Bu tür polimerlerin sentezinde karşılaşılan en önemli problem, monomer birimlerinin düzenli olarak yerleştirilebilmesidir. Örneğin, ticari olarak kullanılmakta olan PPO, PEK ve PEEK yarıkristalin malzemelerdir ve işlenmeleri özel teknikler gerektirmektedir. Kristalinite, polimerlerin işlenebilirliğini ve ısısal kararlılığını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Polimerin işlenebilirliğini iyileştirmek amacıyla yapılan çalışmalarda, oksijen ve karbonil



köprülerinin polimer zincirindeki dizilimlerinde yapılan değişikliklerin, polimerin kristalinitesini fazla etkilemediği görülmüştür.



Benzer örnek, amorf yapıda olan PES ve PEES için de verilebilir.



Polimer ana zincirindeki sülfonil grupları, polimere istenilen iyi özellikleri kazandırmanın yanı sıra, kristalizasyonu önleyici etki yapar. Ayrıca ısısal kararlılığı çok yüksek olan karbonil ve eter gibi esnek grupların polimer ana zincirinde yer alması, amorf yapıdaki polimere kolay işlenebilirlik özelliği kazandırmanın yanı sıra kristallenebilme özelliğini de ekler (Finocchiaro et al, 1996).

Ana zincirinde sülfonil ve karbonil grupları ardışık düzenli olarak yer alan bir polimer sentezlemek için gerekli olan ilk adım, monomer molekülünün tasarımıdır. Gerçekleştirilen bu çalışmada, sözkonusu amaç doğrultusunda ilk adım olarak sülfonil ve karbonil gruplarının ardışık düzenli olarak yer alan 4,4'-bis (4-florobenzoil) difenil sülfon monomeri sentezlendi ve bu monomer ile bisfenol A' dan çıkılarak, aromatik nükleofilik substitüsyon reaksiyonu ile poli(arilen eter keton sülfon) sentezlenmeye çalışıldı. Polimerizasyon reaksiyonunda farklı reaksiyon koşulları denenmesine karşın, başlangıçtan iki saat sonra polimerin çökmesi nedeni ile reaksiyona devam edilemedi. Oluşan polimer molekülünü çözücü ortamında tutmak için, poli(arilen eter)' lerde çözünürlüğünü artırıcı etkisi bilinen 6F Bisfenol A kullanılarak yukarıda belirtilen reaksiyon koşullarında denemeler tekrarlandı fakat yine aynı sorunlarla karşılaşıldı.



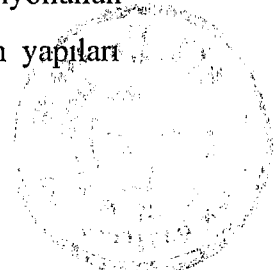
Elde edilen bu sonuçlar ışığında yapılan literatür araştırmalarında, polimer zincirinde keton ve sülfon gibi elektron çekici grupların ardışık düzenli olarak bulunmasının, polimerizasyon reaksiyonunda oluşan eter bağlarının parçalanmasını aktive edebileceği ileri sürülmüştür (Bunnett et al, 1951). Bir sülfon fonksiyonel grubunun yanısıra, aromatik halkada başka elektron çekici grupların varlığı, sülfon köprüsünün parçalanmasını hızlandırabilceği ve sonuçta sülfonik grupların oluşabileceği gibi yorumlar literatürde yer almaktadır (Livingston et al, 1937; Loudon et al, 1941). Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonunda, bu parçalanma reaksiyonunun, oluşan fenat anyonunun yok olmasına neden olabileceği ve böylelikle molekül ağırlığının artmasını engelleyeceği düşünülmektedir (Staniland et al, 1992).

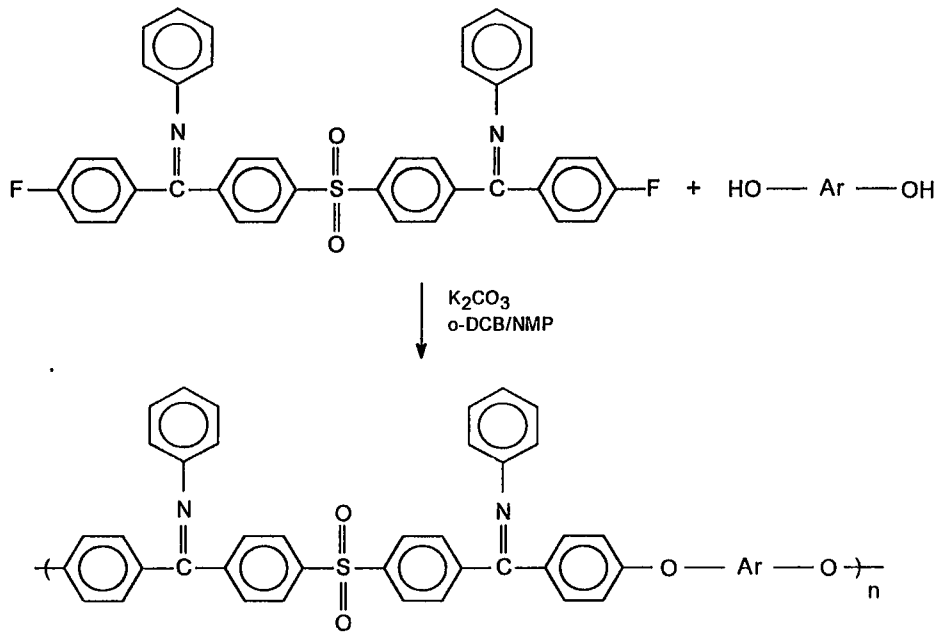
Literatürden elde edilen bilgiler doğrultusunda, sülfon grubuna komşu karbonil gruplarının, polimerizasyon reaksiyonu esnasında ortaya çıkardığı, zincir büyümesini engelleyici etkisini önlemek amacıyla karbonil grubunun bir primer amin ile ketimin grubuna dönüştürülmesi ile, istenmeyen bu tür etkileşimleri önleyeceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, poli(arilen eter keton)'ların sentezinde molekül ağırlığını arttırmak ve polimere çözünürlük özelliği kazandırmak için ketimin oluşum reaksiyonu kullanılmaktadır (Brink et al, 1993; Mohanty et al, 1987; McGrath et al, 1994; Pak et al, 1993).

Bu amaç doğrultusunda, sentezlenen dihalojenür bileşiği, 4,4'-bis (4-florobenzoil) difenil sülfon'un içerdiği karbonil grupları anilinle reaksiyona sokularak ketimin fonksiyonel grupları içeren yeni bir monomer sentezlendi ve polimerizasyon reaksiyonlarında kullanıldı.

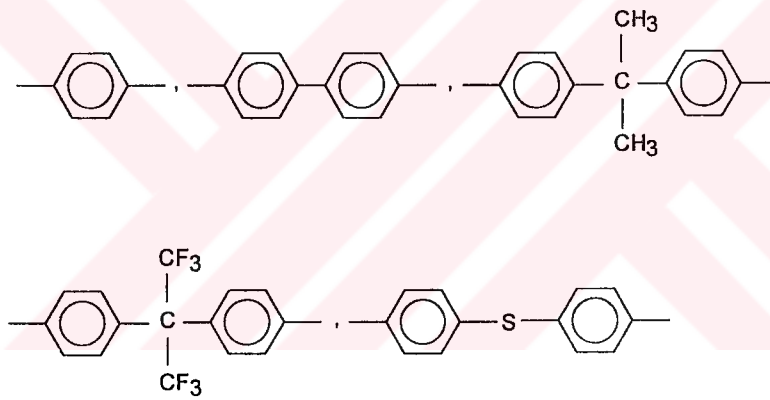
4.2.1.1 Poli(arilen eter ketimin sülfon) sentezi ve karakterizasyonu

Bu çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen 1,1'- bis (4 - floro - (N - benzo hidroksiliden anilin)) sülfon (FBHAS) monomerinin, farklı yapılarda beş aromatik bisfenol bileşiği ile aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda, beş adet ketimin fonksiyonel gruplu yeni poli(arilen eter) sentezlendi. Polimerizasyon reaksiyonunun mekanizması ve sentezlenen ketimin fonksiyonel gruplu poli(arilen eter)' lerin yapıları sırasıyla Şekil 4.39 ve Şekil 4.40' de görülmektedir.

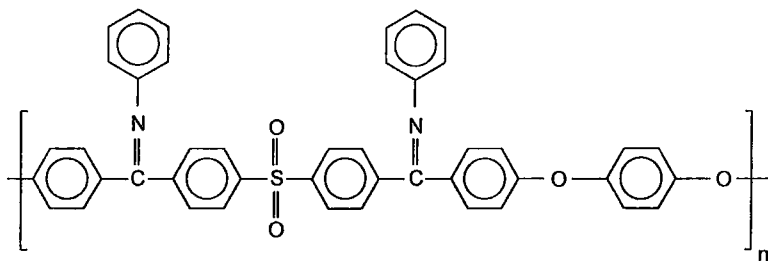




Ar:

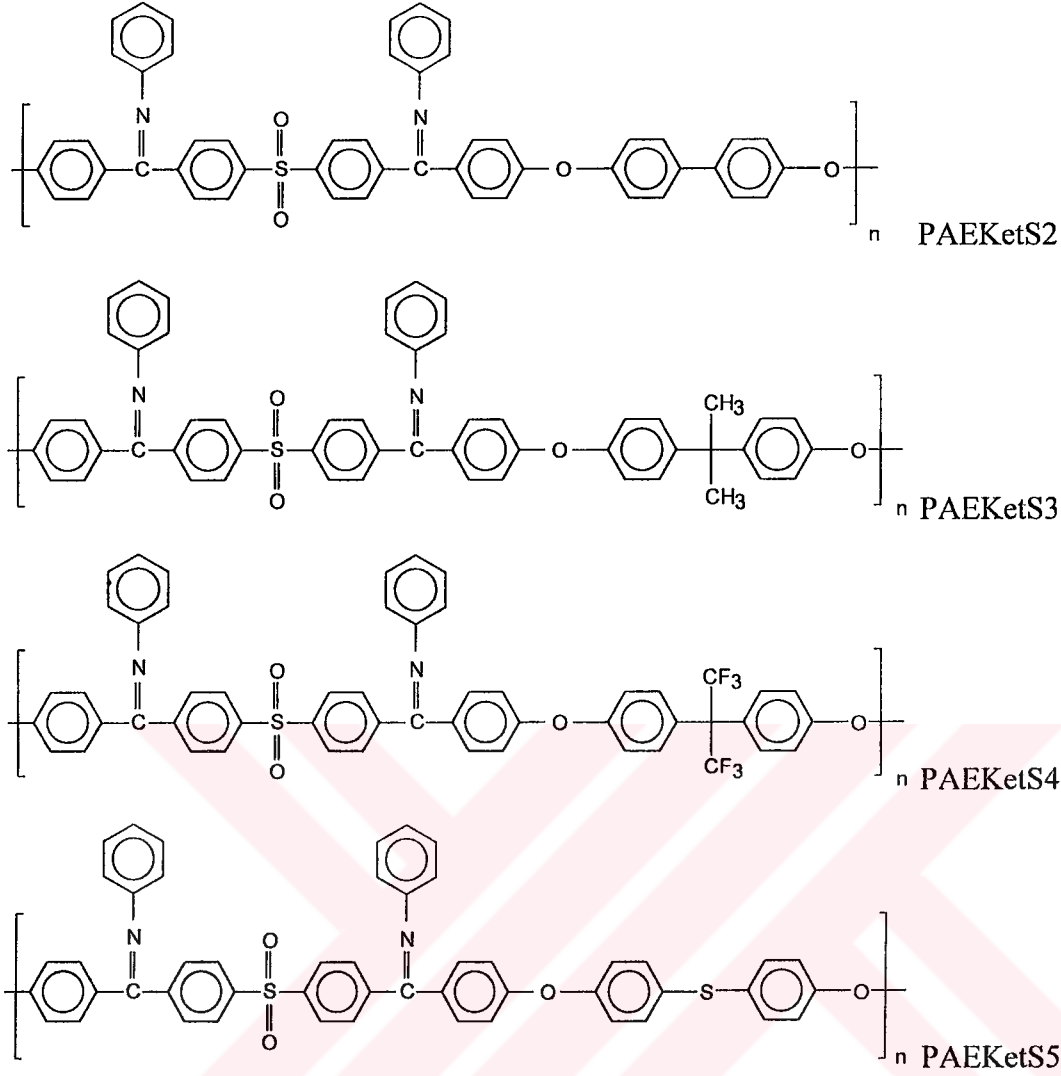


Şekil 4.39 Poli(arilen eter ketimin sülfon) sentezinin reaksiyon mekanizması



PAEKetS1

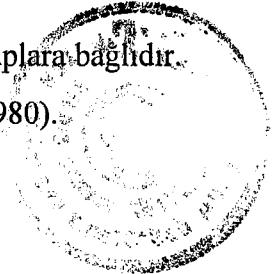




Şekil 4.40 Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların yapıları

Şekil 4.40' da açık formülleri verilen, poli(arilen eter ketimin sülfon)ların camısı geçiş sıcaklıkları Çizelge 4.1' de verilmiştir. Polimer zincirinin mikro yapısı, kristalinite, taktisite, moleküler ağırlık, zincir dallanması, polimerin T_g 'sini etkileyen en önemli etmenlerdir. Ana zincir esnekliği, moleküllerin dizilme düzeni, moleköl büyüklüğü, yan zincir esnekliği ve zincir polaritesi gibi polimer ana zincirinin mikroyapısını belirleyen özellikler T_g 'yi direkt olarak etkilemektedir. Polimer ana zincirinin esnekliğinin azalması, sterik engellemelerden dolayı polimerin T_g 'sini artırır.

Sterik engelleme, polimer ana zincirinin uzunluğuna, yapısına ve içerdiği gruplara bağlıdır. Sterik engellemeye neden olan en önemli grup, p-fenilen grubudur (Rabek, 1980).



Çizelge 4.1 Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların camsı geçiş sıcaklıkları

Polimer	T _g (°C)
PAEKetS1	180
PAEKetS2	190
PAEKetS3	185
PAEKetS4	180
PAEKetS5	160

Benzer şekilde, bu çalışmada sentezlenen ketimin fonksiyonel gruplu polimerler içinde en yüksek T_g yapısında p-fenilen grupları içeren PAEKetS2 kodlu polimerde tespit edilmiştir. İçerdiği tiyo (-S-) grubundan dolayı esnek yapıda olan PAEKetS5 kodlu polimer, molekül ağırlığının düşük olmasından dolayı en düşük T_g 'ye sahiptir. PAEKetS3 kodlu polimer, içerdiği izopropiliden grubu nedeniyle zayıf hidrojen bağı yapma eğiliminde olduğu için T_g 'si PAEKetS4 kodlu örnekten daha yüksektir.

Sentezlenen poli(arilen eter ketimin sülfon)ların intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri Çizelge 4.2' de verilmiştir. Ketimin fonksiyonel gruplu poli(arilen eter)' lerde en yüksek viskozite değerlerine PAEKetS2 kodlu polimerde, en düşük viskozite değerlerine ise PAEKetS5 kodlu polimerde ulaşılmıştır. PAEKetS5 kodlu polimerin intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerlerinin diğer polimerlere oranla daha düşük oluşu, büyük olasılıkla kullanılan 4,4'-tiyodifenol monomerinin içerdiği safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.2 Poli(arilen eter ketimin sülfon)ların intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri

Polimer	$\eta_{red, 25^{\circ}C, NMP}$ (dl/g)	$[\eta]_{c=0, 25^{\circ}C, NMP}$ (dl/g)
PAEKetS1.	0.22	0.30
PAEKetS2	0.28	0.36
PAEKetS3	0.20	0.26
PAEKetS4	0.24	0.32
PAEKetS5	0.19	0.25

Sentezlenen ketimin fonksiyonel gruplu polimerlerin M_w , M_n ve polidispersite indeks değerleri Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Bilindiği gibi, lineer polimerlerde T_g değeri, polimer molekül ağırlığının artan bir fonksiyonu olup, polimerin molekül ağırlığı sayı ortalaması (M_n) ile doğrusal olarak değişir. Bu bağımlılık, zincir sonu segmentlerinin, moleküler hareketdeki etkisinin bir sonucudur. Moleküler hareket, serbest hacmi artırır ve zincir sayısı artarsa (M_n azalır) serbest hacim, sıcaklığa bağlı olarak hızla artar. Böylelikle camsı geçiş, daha düşük sıcaklıklarda gözlenir (Billmeyer, 1971; Rabek, 1980). Sentezlenen poli(arilen eter ketimin sülfon)' larda en yüksek M_w ve M_n değeri PAEKetS2 kodlu polimerde, en düşük M_w ve M_n değeri PAEKetS5 kodlu polimerde gözlenmiştir. Bu sonuçlar, sözkonusu polimerlerin T_g değerleri ile birlikte düşünüldüğünde, PAEKetS2 kodlu polimerin M_w ve M_n değerlerinin yüksek oluşunun, T_g değerinin de diğerlerine göre daha yüksek olmasını doğrulamaktadır.

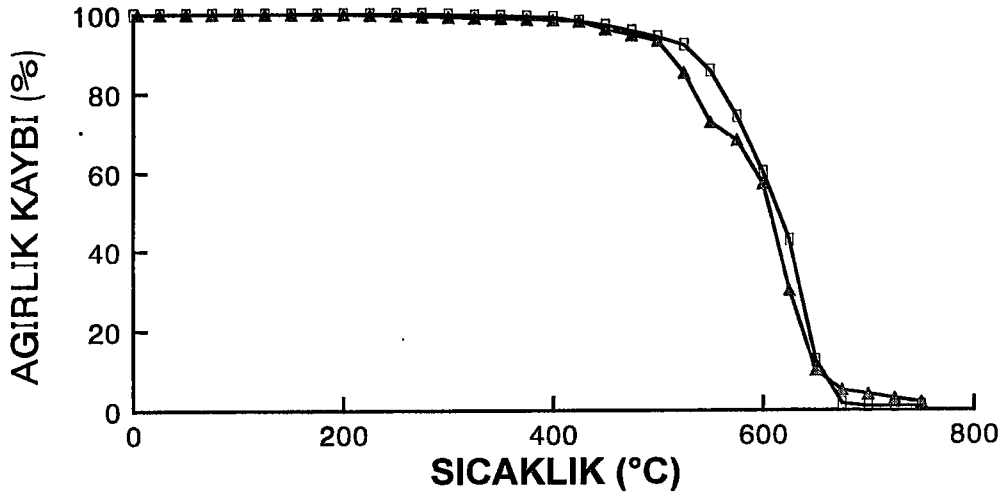
Çizelge 4.3 Poli(arilen eter ketimin sülfon)ların M_w , M_n ve M_w/M_n değerleri

Polimer	$M_w (x 10^{-3})$	$M_n (x 10^{-3})$	M_w/M_n
PAEKetS1	15.8	7.3	2.2
PAEKetS2	18.6	9.2	2.0
PAEKetS3	15.5	7.1	2.2
PAEKetS4	16.2	8.6	1.9
PAEKetS5	15.0	7.0	2.1

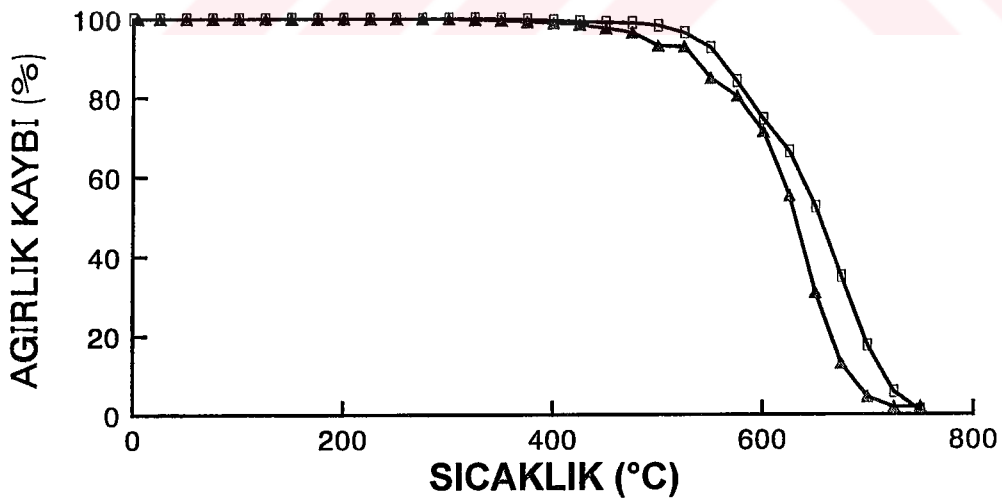
Ketimin fonksiyonel gruplu poli(arilen eter)lerin termogravimetrik analiz sonuçları Çizelge 4.4' de verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi, tüm poli(arilen eter ketimin sülfon) larda benzer termooksidatif kararlılık gözlenmektedir. Sözkonusu polimerlere ait TGA termogramları Şekil 4.41-4.45' de görülmektedir.

Sentezlenen tüm poli(arilen eter ketimin sülfon)ların çözünürlükleri Çizelge 4.5' de verilmiştir. Ketimin fonksiyonel gruplu polimerler, oda sıcaklığında, bilinen çözücülerde, geniş bir konsantrasyon aralığında, kolaylıkla çözünmektedir.



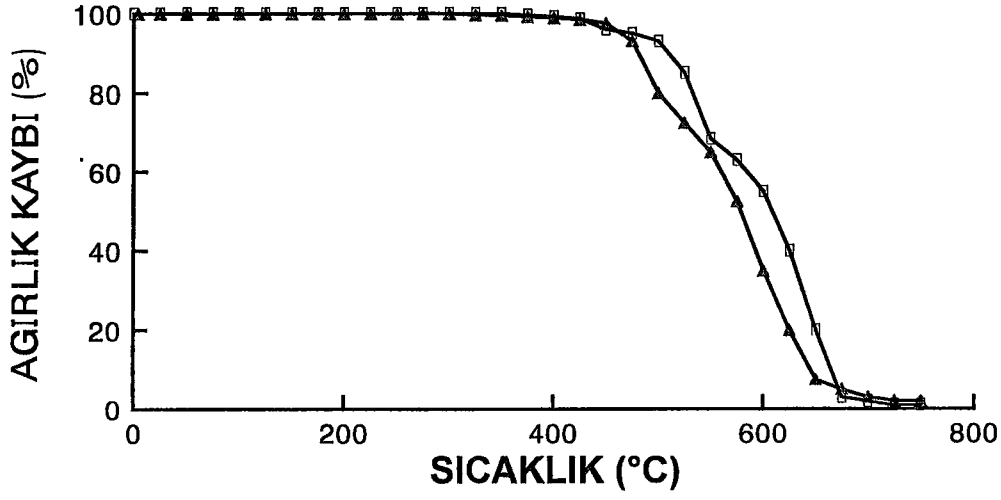


Şekil 4.41 HK esaslı Poli(arilen eter ketimin sülfon) (Δ) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların () TGA termogramları

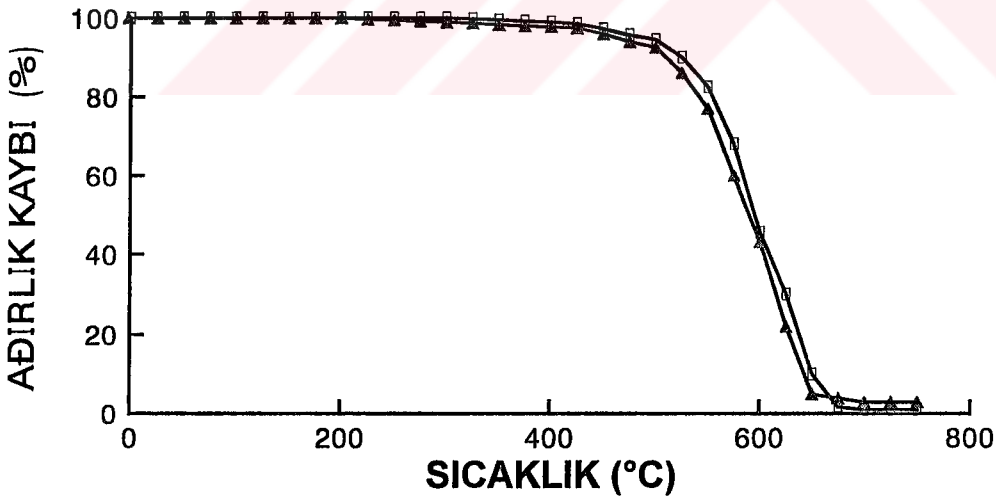


Şekil 4.42 DHBF esaslı Poli(arilen eter ketimin sülfon) (Δ) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların () TGA termogramları

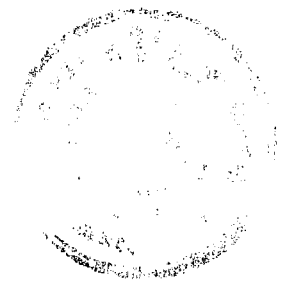


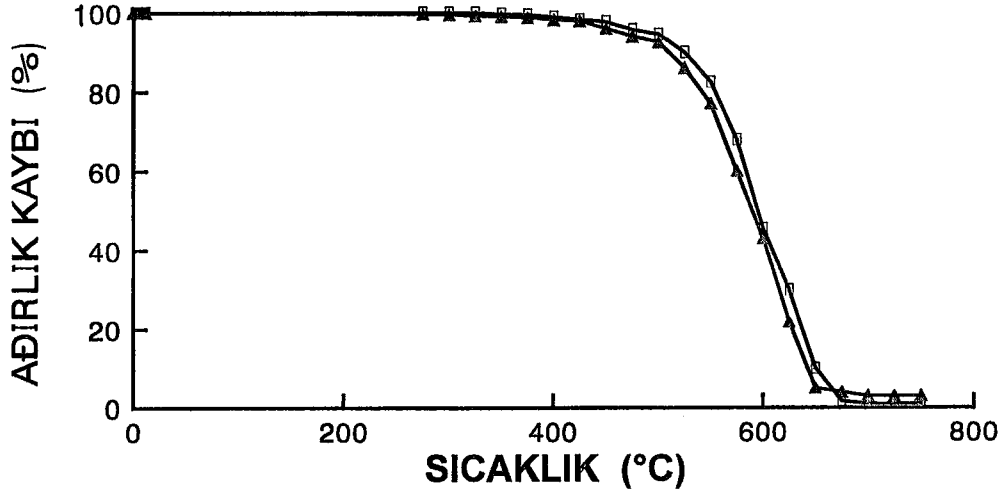


Şekil 4.43 Bis A esaslı Poli(arilen eter ketimin sülfon) (Δ) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların () TGA termogramları



Şekil 4.44 6F Bis A esaslı Poli(arilen eter ketimin sülfon) (Δ) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların () TGA termogramları





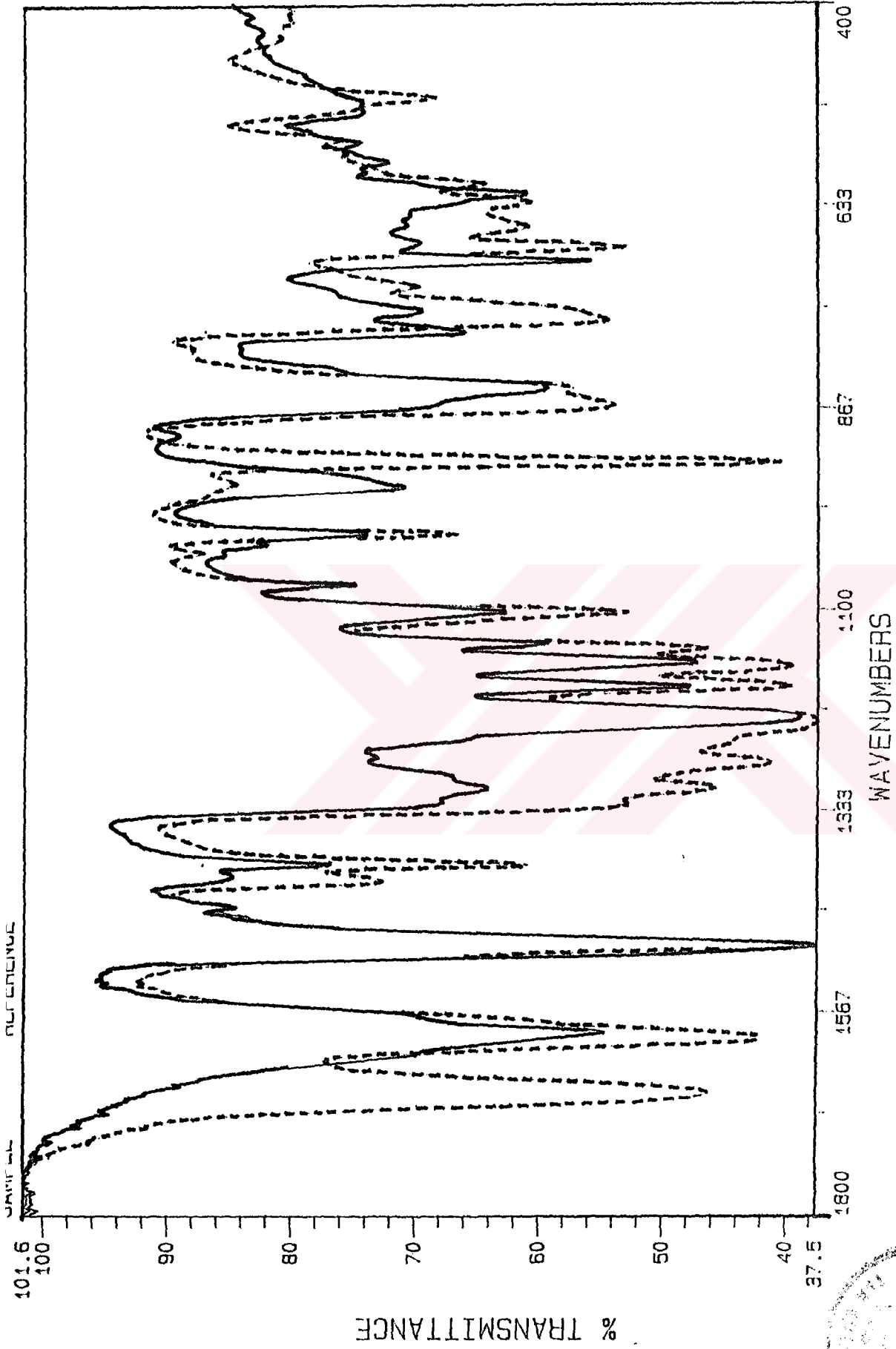
Şekil 4.45 HFS esaslı Poli(arilen eter ketimin sülfon) (Δ) ve poli(arilen eter keton sülfon)' ların () TGA termogramları

Çizelge .4.4 Poli(arilen eter ketimin sülfon) ların termooksidatif stabilite değerleri

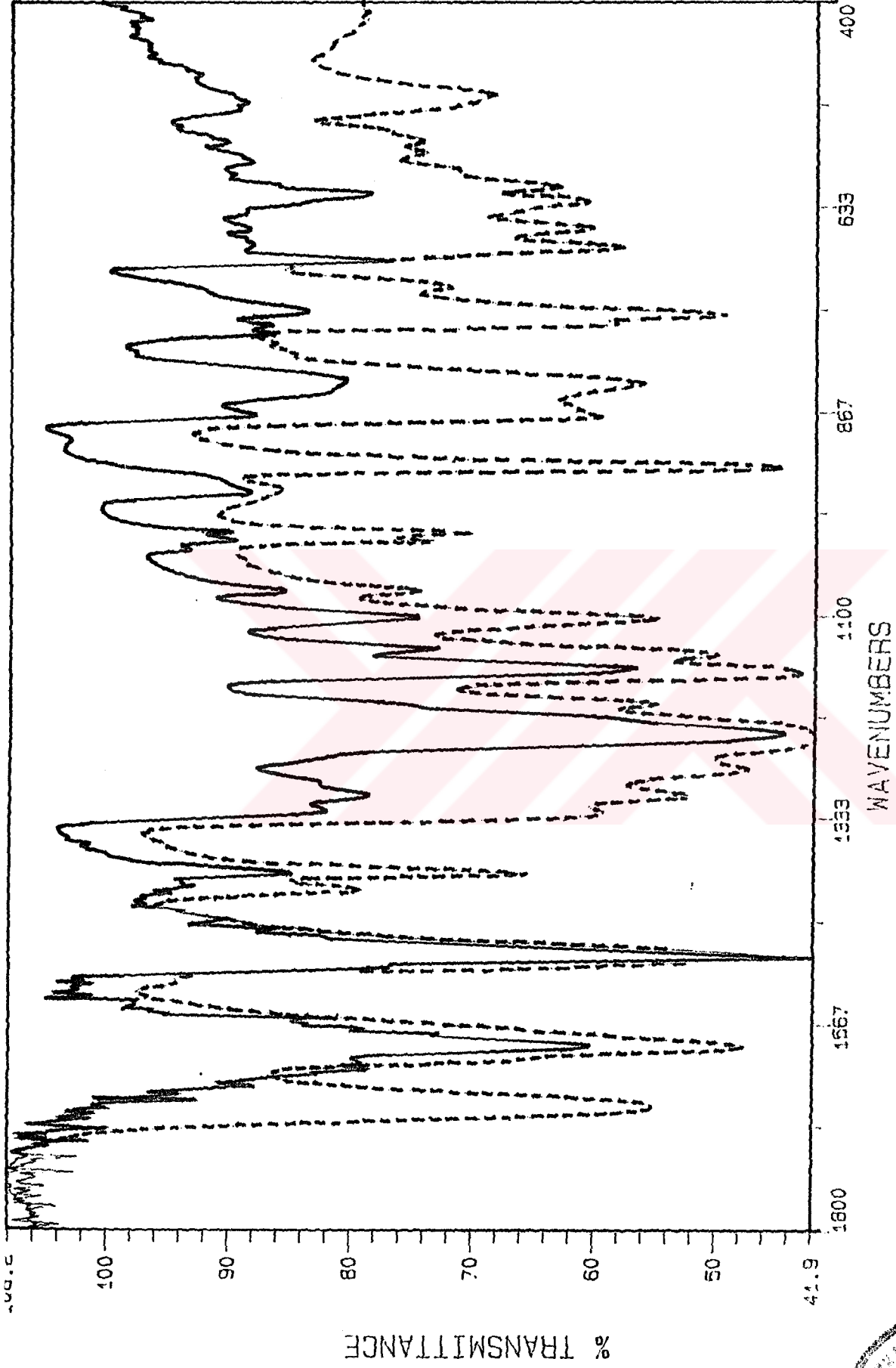
Polimer	%5 ağırlık kaybı (°C)	%50 ağırlık kaybı (°C)	%95 ağırlık kaybı (°C)	Bakiye (%) 750 °C
PAEKetS1	450	600	660	1
PAEKetS2	475	625	700	1
PAEKetS3	460	575	670	1
PAEKetS4	460	580	650	1
PAEKetS5	465	570	650	1

Sentezlenen ketimin fonksiyonel gruplu poli(arilen eter)' lerin FTIR spektrumları Şekil 4.46 - 4.50' de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde, 3050-3060 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 1580 - 1590 cm^{-1} C=N (imin) gerilme, 1480 - 1490 cm^{-1} aromatik C=C halka gerilme, 1305 - 1325 asimetrik O=S=O gerilme, 1220 - 1240 cm^{-1} C-O-C gerilme, 1160 - 1170 cm^{-1} simetrik O=S=O gerilme bantları tüm poli(arilen eter ketimin sülfon)' larda gözlenmektedir.



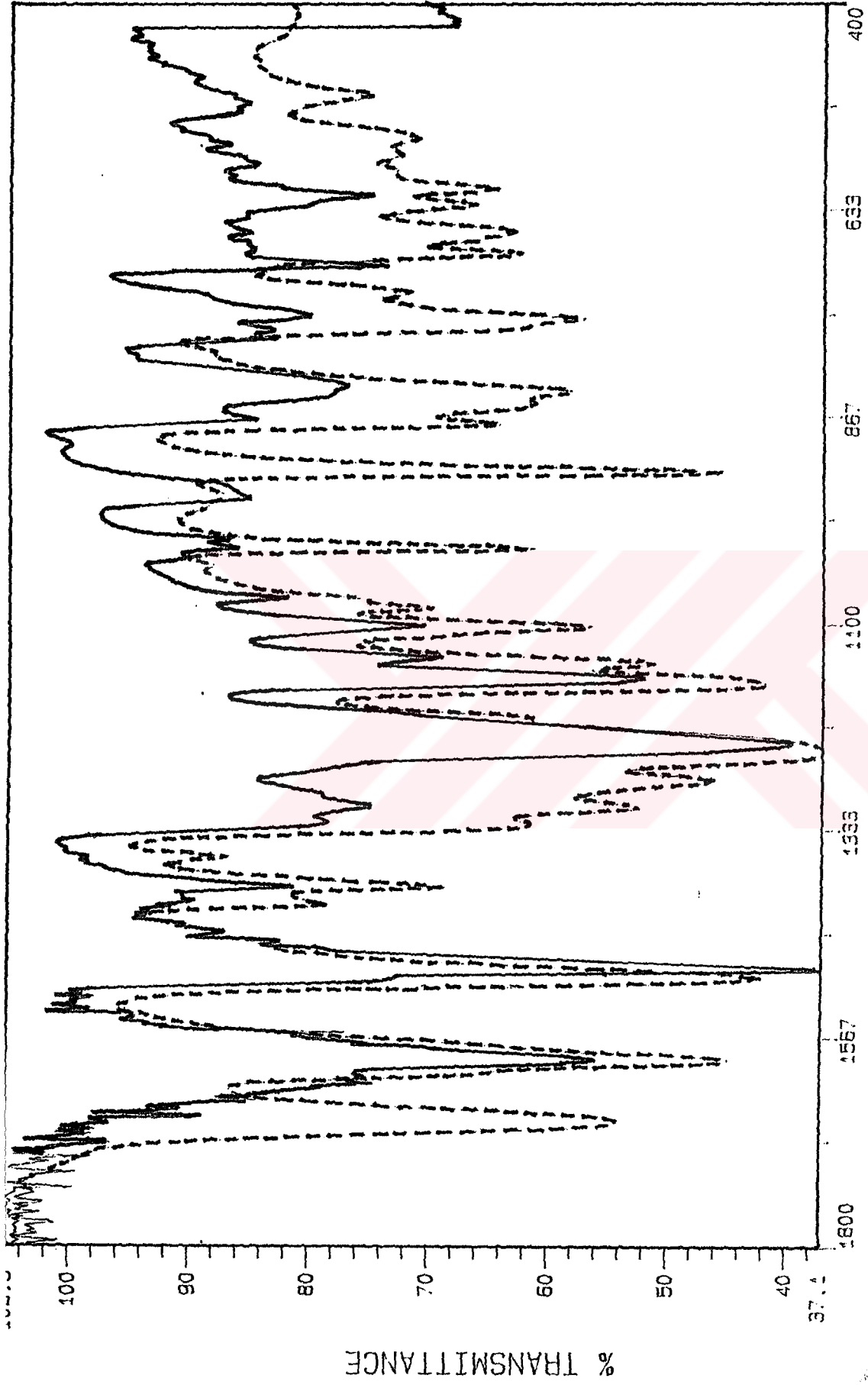


Şekil 4.46 HK esaslı Poli(arilen eter ketimin sülfon) ve poli(arilen eter keton sülfon)'ların FTIR Spektrumları
(---: Poli(arilen eter ketimin sülfon), —: Poli(arilen eter keton sülfon))

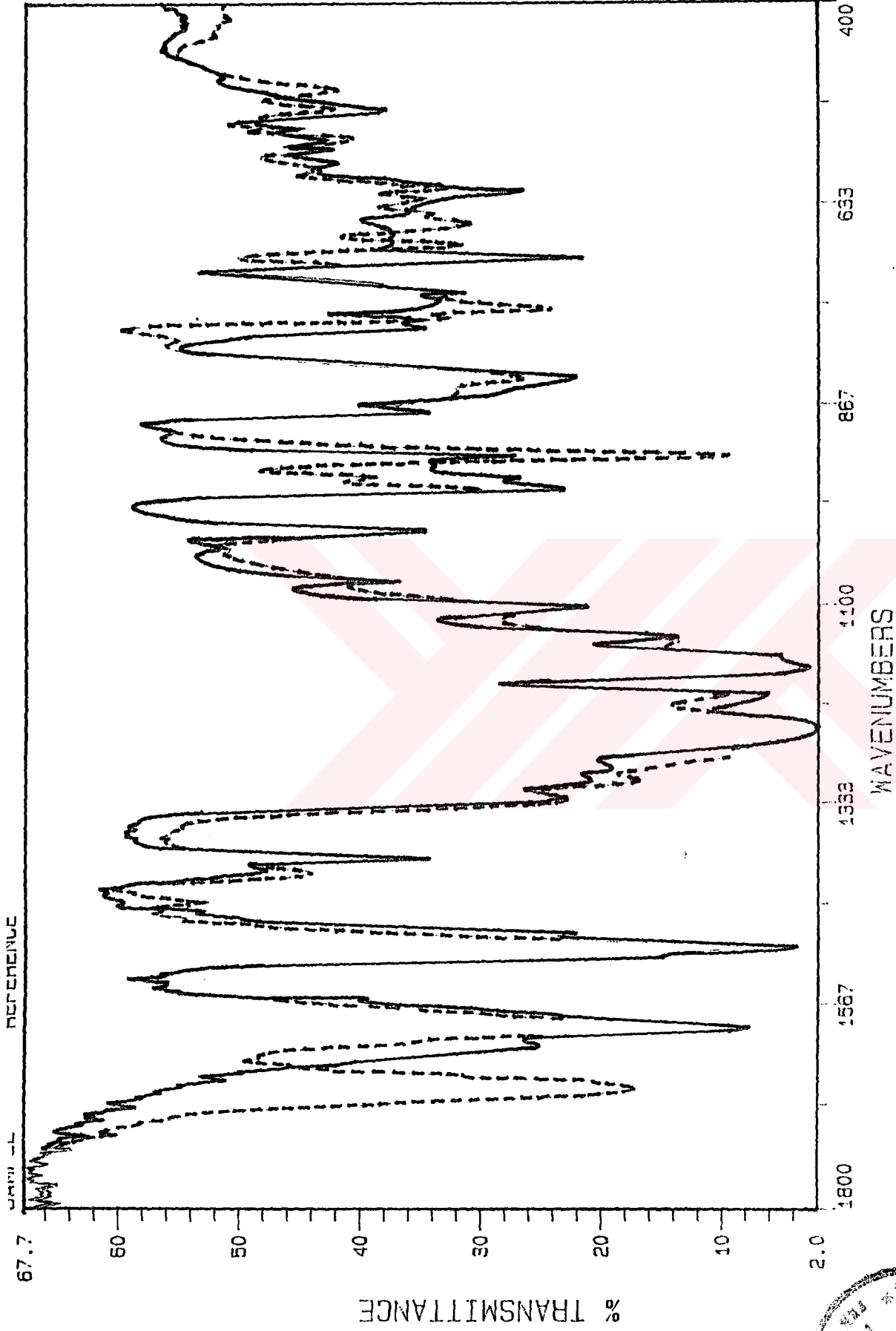


Şekil 4.47 DHBP esaslı Poli(arylene eter ketimin sülfon) ve poli(arylene eter keton sülfon)'ların FTIR Spektrumları
 (—: Poli(arylene eter ketimin sülfon), ----: Poli(arylene eter keton sülfon))



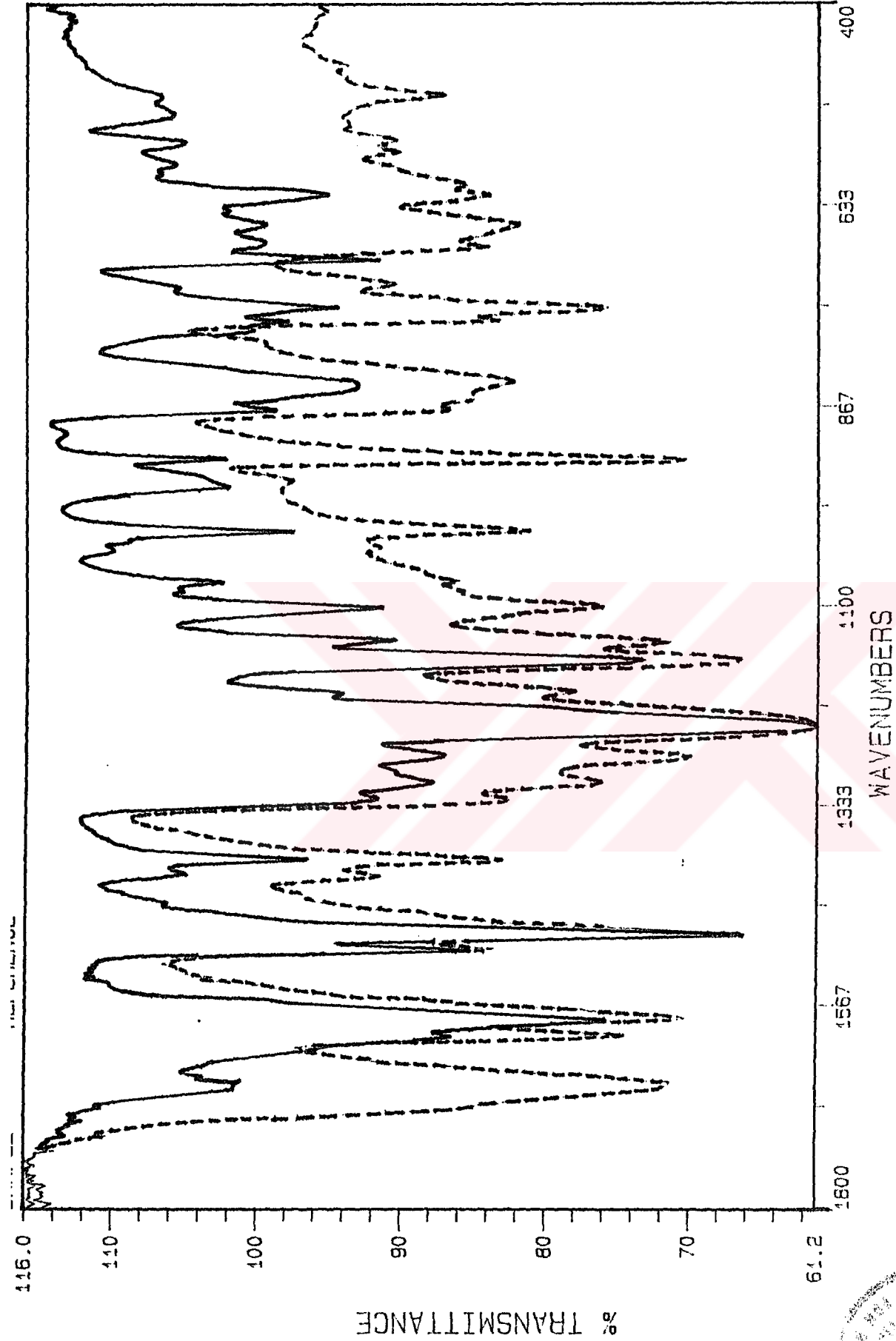


Şekil 4.48 Bis A esalı Poli(arilen eter ketimin sülfon) ve poli(arilen eter keton sülfon)'ların FTIR Spektrumları
(—: Poli(arilen eter ketimin sülfon), ----: Poli(arilen eter keton sülfon))



Şekil 4.49 6F Bis A esash Poli(arilen eter ketimin sülfon) ve poli(arilen eter keton sülfon)'ların FTIR Spektrumları
(—: Poli(arilen eter ketimin sülfon), ----: Poli(arilen eter keton sülfon))





Şekil 4.50 HFS esaslı Poli(arylene eter ketimin sülfon) ve poli(arylene eter keton sülfon)'ların FTIR Spektrumları
(—: Poli(arylene eter ketimin sülfon), ---: Poli(arylene eter keton sülfon))



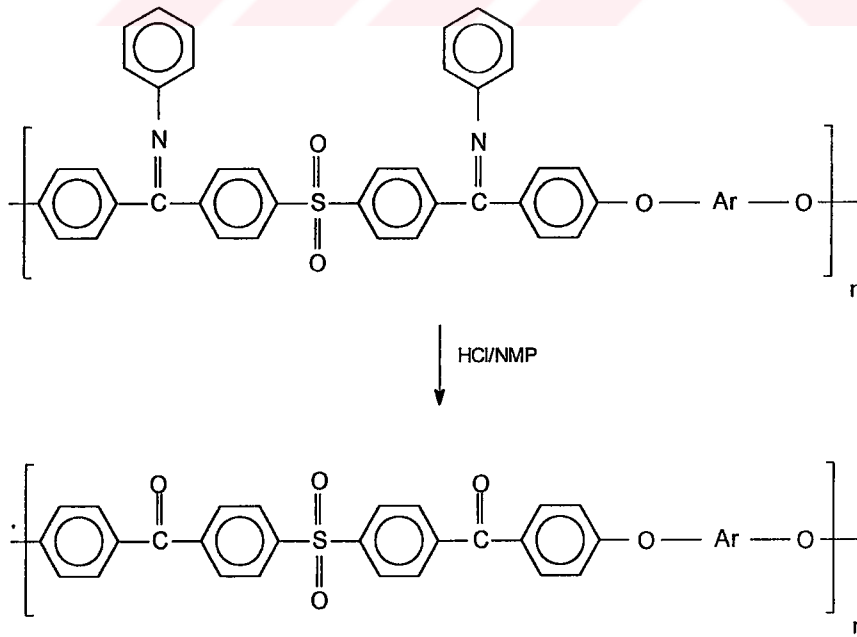
Çizelge 4.5 Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların çözünürlükleri

Polimer	Kloroform	NMP	DMAc	DMSO	Toluen	THF
PAEKetS1	+	+	+	+	+	+
PAEKetS2	+	+	+	+	+	+
PAEKetS3	+	+	+	+	+	+
PAEKetS4	+	+	+	+	+	+
PAEKetS5	+	+	+	+	+	+

Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların X-ışınları difraksiyon spektrumları Şekil 4.51' de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, ketimin fonksiyonel gruplu poli(arilen eter)' lerin tümünün, amorf yapıda olmakla birlikte çok az miktarda kristalin yapının da varlığı görülmektedir.

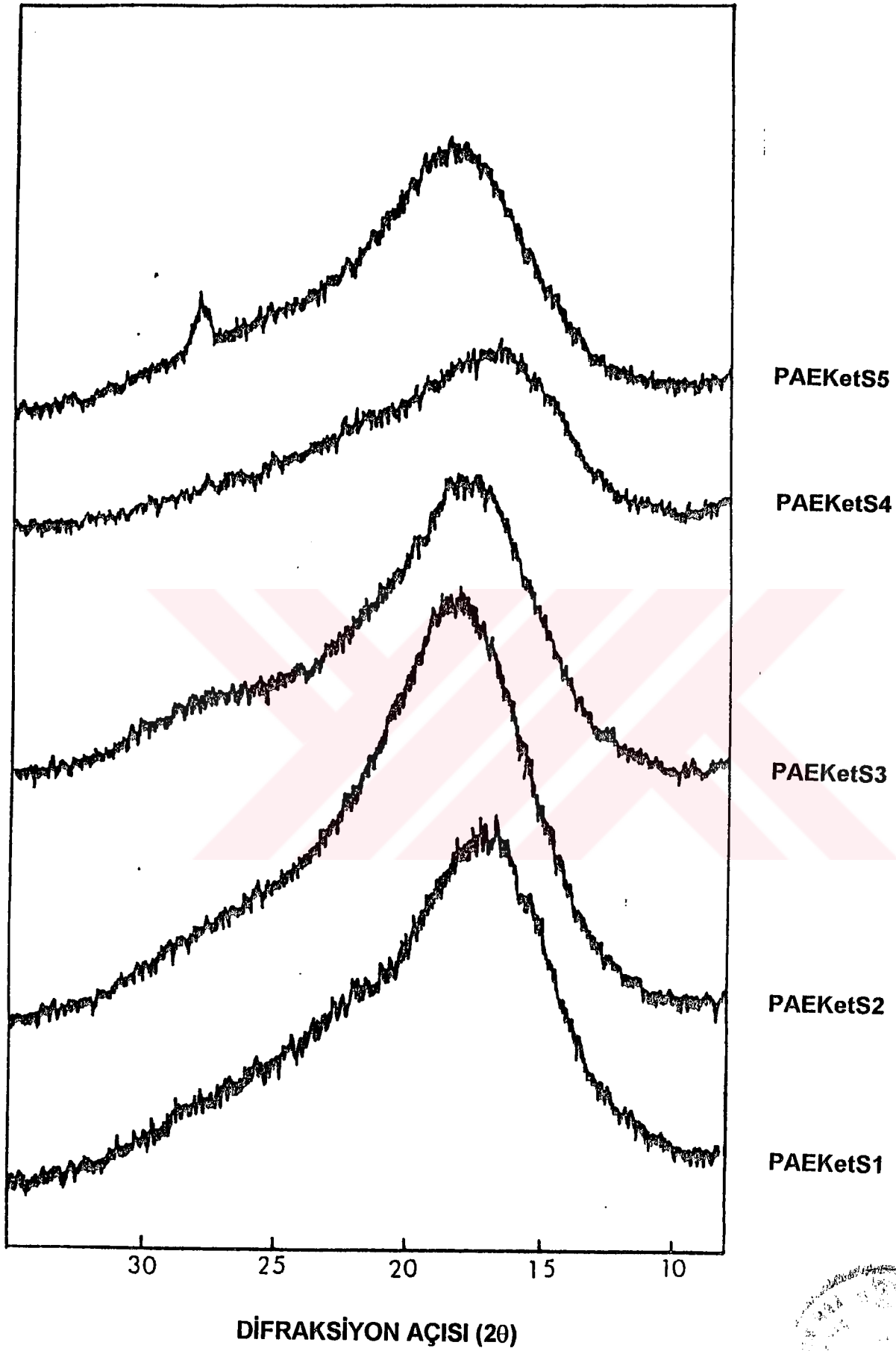
4.2.1.2 Düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon) sentezi ve karakterizasyonu

PAEKetS' ların hidroliz reaksiyonlarının mekanizması ve elde edilen PAEKS' ların yapıları, sırasıyla Şekil 4.52 ve Şekil 4.53' de verilmiştir.



Şekil 4.52 Poli(arilen eter ketimin sülfon)' un hidroliz reaksiyonu mekanizması

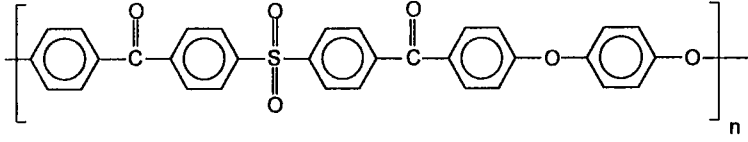




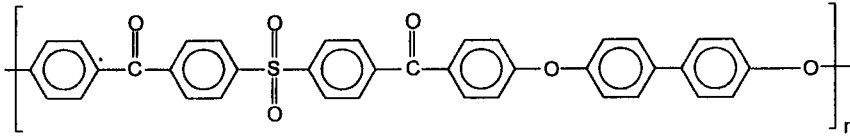
Şekil 4.51 Poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların X-ışınları Difraksiyon Spektrumları



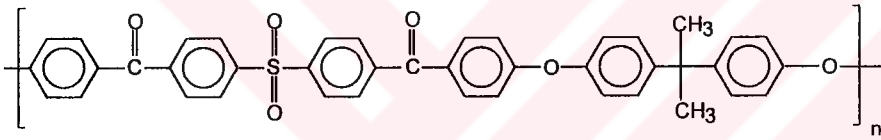
Poli(arilen eter keton sülfon)' lar, sentez yöntemleri Bölüm 3.3.1.1' de detaylı olarak belirtilen poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların, zayıf asidik koşullar altında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonları sonucunda sentezlendi. Polimer ana zincirindeki ketimin fonksiyonel gruplarının keton gruplarına dönüştürülmesi için gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonu, Bölüm 3.3.1.2' de detaylı olarak anlatılmıştır.



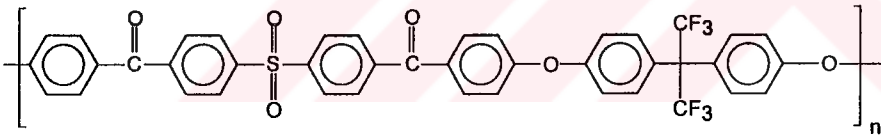
PAEKS1



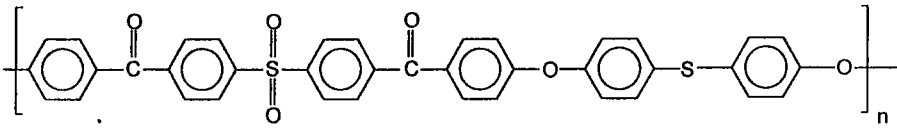
PAEKS2



PAEKS3



PAEKS4



PAEKS5

Şekil 4.53 Poli(arilen eter keton sülfon)' ların yapıları

Yukarıda açık formülleri verilen, poli(arilen eter keton sülfon)ların T_g ' leri Çizelge 4.6' da verilmiştir. Çizelge 4.1' in Çizelge 4.6 ile karşılaştırılmasından görüleceği gibi, poli(arilen eter keton sülfon)' ların T_g değerlerinde, ketimin fonksiyonel gruplu homologlarına göre 5 - 20 °C 'lık artışlar gözlenmiştir.



Çizelge 4.6 Poli(arilen eter keton sülfon)' ların camsı geçiş sıcaklıkları

Polimer	T _g (°C)
PAEKS1	185
PAEKS2	195
PAEKS3	193
PAEKS4	190
PAEKS5	180

Polimerdeki ketimin gruplarının hidroliz reaksiyonu sonucunda oluşan karbonil grupları, polimer ana zincirini daha sert yapar. Polimer zincirinin esnekliğindeki azalma, polimerin T_g 'sini artırır (Rabek, 1980). Polimer ana zincirinde esneklik veren imin gruplarının varlığı ve buna bağlı olarak moleküler asimetrisinin söz konusu olmasının bir sonucu olarak polimerin fiziksel özelliklerinden biri olan T_g 'nin düşük olması beklenmektedir.

Poli(arilen eter ketimin sülfon)' larda gözlendiği gibi, poli(arilen eter keton sülfon)' larda en yüksek T_g, PAEKS2 kodlu polimerde, en düşük T_g değeri ise PAEKS5 kodlu polimerde saptanmıştır. Bu durum, elde edilen polimerin sert-çubuk (rigid-rod) yapısından kaynaklanmaktadır. Elde edilen polimer her ne kadar amorf yapıda olmasına rağmen çözünürlüğünün çok az olması, polimerin sert-çubuk yapısının bir sonucudur.

Sentezlenen poli(arilen eter keton sülfon)ların intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7 Poli(arilen eter keton sülfon)ların intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri

Polimer	η_{red} , 25°C, NMP (dl/g)	$[\eta]_{c=0}$ 25°C, NMP (dl/g)
PAEKS1	0.25	0.34
PAEKS2	-	-
PAEKS3	0.24	0.28
PAEKS4	0.27	0.36
PAEKS5	0.23	0.26

PAEKetS2 kodlu polimerin hidrolizi sonrası elde edilen poli(arilen eter keton sülfon)' un (PAEKS2) intrinsik ve indirgenmiş viskozite ölçümleri, sözkonusu örnek hiçbir çözücünde tam olarak çözünmediği için yapılamamıştır. Beklenildiği gibi, sözkonusu polimerlerde, en düşük viskozite değeri, PAEKS5 kodlu örnekte elde edilmiştir.

Poli(arilen eter keton sülfon)' ların intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerlerinin, ketimin fonksiyonel gruplu homologlarının viskozite değerleri ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.7) çok farklı olmadıkları gözlenmiştir.

Polimerlerin M_w , M_n ve polidispersite indeks değerleri Çizelge 4.8' de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Poli(arilen eter keton sülfon)' ların M_w , M_n ve M_w/M_n değerleri

Polimer	$M_w (x 10^{-3})$	$M_n (x 10^{-3})$	M_w/M_n
PAEKS1	12.3	5.6	2.2
PAEKS2	-	-	-
PAEKS3	12.0	5.5	2.1
PAEKS4	13.5	7.1	1.9
PAEKS5	12.1	5.8	2.0

PAEKetS ve PAEKS' lerin polidispersite indeksi değerleri karşılaştırıldığında da görüleceği gibi, her iki tür polimerin M_w , M_n değerleri hemen hemen aynıdır. Bu seri poli(arilen eter keton sülfon)' larda en düşük M_w ve M_n değeri PAEKS5 kodlu örnekte gözlenmiştir.

Sözkonusu poli(arilen eter)' lerin termogravimetrik analiz sonuçları Çizelge 4.9' da verilmiştir. Çizelge 4.9' dan da görüleceği gibi, tüm poli(arilen eter keton sülfon)' lar benzer termooksidatif kararlılık göstermektedir. Ancak Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.9 karşılaştırıldığında görüleceği gibi, poli(arilen eter keton sülfon)' lar, ketimin fonksiyonel gruplu homologlarından ısısal olarak daha karardır. Sözkonusu polimerlere ait TGA termogramları Şekil 4.41 - 4.45' de görülmektedir.



Çizelge 4.9 Poli(arilen eter keton sülfon)' ların termooksidatif stabilite değerleri

Polimer	%5 ağırlık kaybı (°C)	%50 ağırlık kaybı (°C)	%95 ağırlık kaybı (°C)	Bakiye (%) 750 °C
PAEKS1	475	620	675	1
PAEKS2	530	650	725	1
PAEKS3	475	600	680	1
PAEKS4	480	600	670	1
PAEKS5	478	610	680	1

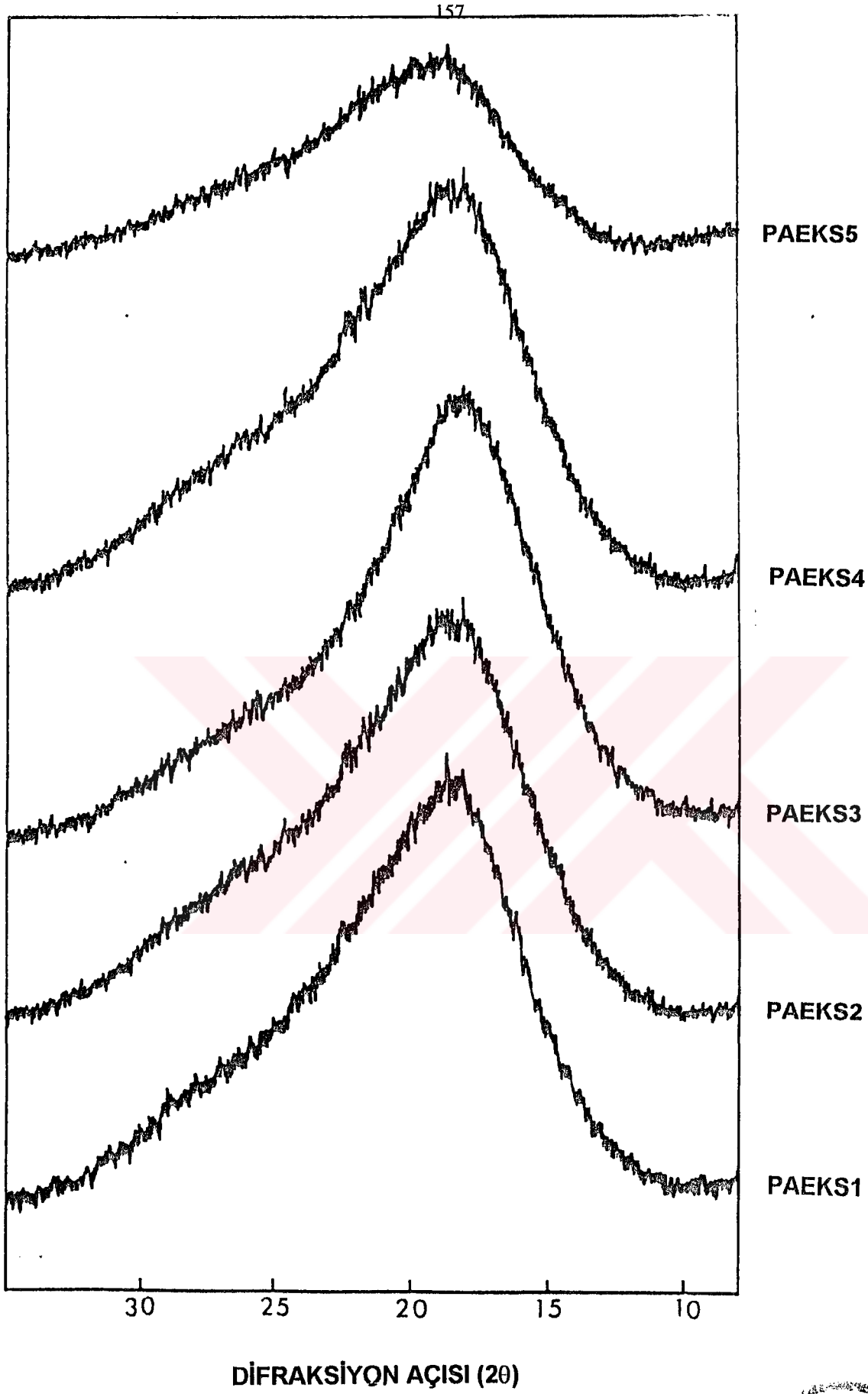
Sentezlenen tüm poli(arilen eter keton sülfon)ların ağırlıkca %5 konsantrasyondaki çözünürlükleri Çizelge 4.10' da verilmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda polimerler çözünmemektedir.

Çizelge 4.10 Poli(arilen eter keton sülfon)' ların çözünürlükleri

Polimer	Kloroform	NMP	DMAc	DMSO	Toluen	THF
PAEKS1	+	+	+	+	+	+
PAEKS2	-	-	-	-	-	-
PAEKS3	+	+	+	+	+	+
PAEKS4	+	+	+	+	+	+
PAEKS5	+	+	+	+	+	+

Poli(arilen eter keton sülfon)' ların ve ketimin türevlerinin FTIR spektrumları, karşılaştırmalı olarak Şekil 4.46 - 4.50' de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde, 3044-3090 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 1660 cm^{-1} C=O gerilme, 1493 cm^{-1} aromatik C=C halka gerilme, 1307 - 1327 asimetrik O=S=O gerilme, 1228 cm^{-1} C-O-C gerilme, 1165 cm^{-1} simetrik O=S=O gerilme bantları tüm poli(arilen eter keton sülfon)' larda gözlenmektedir.

Poli(arilen eter keton sülfon)' ların X-ışınları difraksiyon spektrumları Şekil 4.54' de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon)' ların



Şekil 4.54

Poli(arilen eter keton sülfon)' ların X-ışınları Difraksiyon Spektrumları



tümünün, amorf yapıda olmakla birlikte çok az miktarda kristalin yapının varlığı da görülmektedir.

4.2.2 Tersiyer bütül grupları içeren poli(arilen eter) sentezi ve karakterizasyonu

Poli(arilen eter keton)'lar, yüksek sıcaklıklarda gösterdikleri boyutsal kararlılık, üstün mekanik ve elektriksel özellikler ve ayrıca termal oksidasyona karşı dirençli olmaları gibi üstün özelliklerinin yanısıra bilinen organik çözücülerde kolaylıkla çözünmemeleri ve işlenmelerinde karşılaşılan güçlükler nedeniyle bazı dezavantajlara sergilerler. Günümüzde bu konu ile ilgili yapılan araştırmalar, polimerin üstün özelliklerini bozmadan, çözünebilir ve işlenebilir yeni poli(arilen eter keton)'lar sentezlenmeye yöneliktir.

Poli(arilen eter keton)'ların çözünürlüğünü ve buna bağlı olarak da işlenebilirliğini arttıran faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

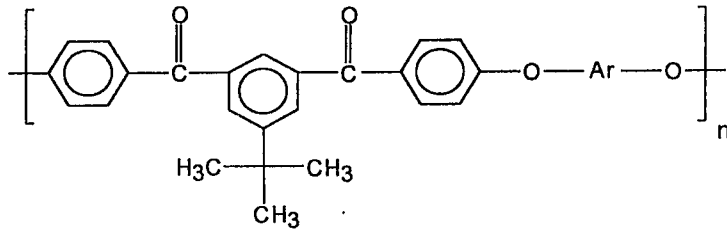
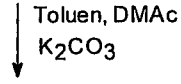
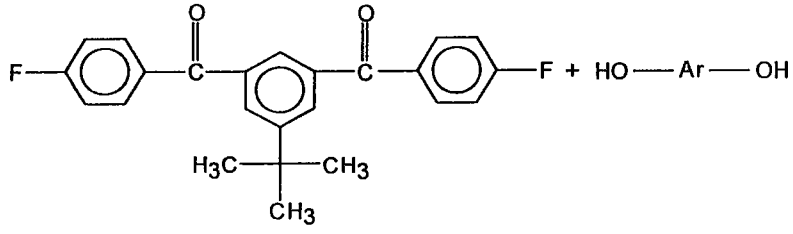
- Polimer yapısına esnek grupların yerleştirilmesi
- Polimer sentezinde kullanılan monomerlerin büyük gruplar içermesi
- Polimer ana zincirine meta bağ içeren birimlerin yerleştirilmesi
- Polimerin molekül ağırlığının kontrol edilmesi

Bu amaç doğrultusunda yapılan çalışmada, polimer ana zincirinde tersiyer bütül grupları içeren yeni, çözünebilir ve işlenebilir poli(arilen eter)'ler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

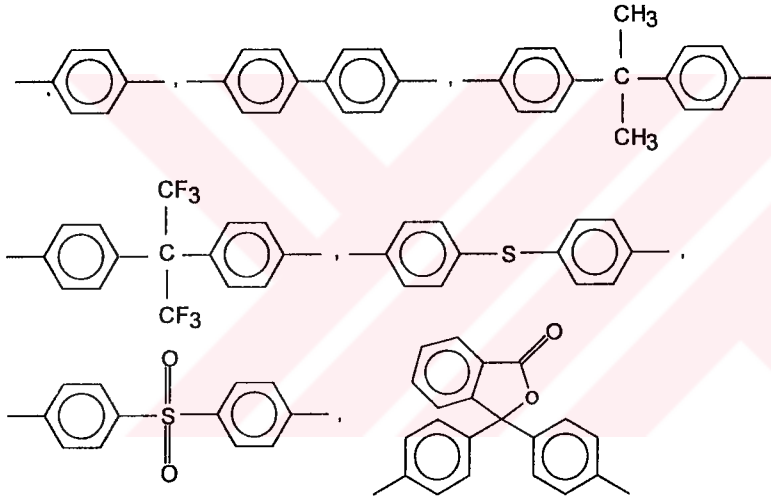
4.2.2.1 TBFBB esaslı poli(arilen eter) sentezi ve karakterizasyonu

Tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen 5-tersiyer bütül-1,3-bis (4-florobenzoil) benzen (TBFBB) monomeri ile ticari olarak bulunabilen, farklı yapılardaki 7 adet aromatik bisfenol bileşiklerinden çıkılarak, aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile yeni poli(arilen eter)'ler sentezlendi. Polimerizasyon reaksiyonunun mekanizması Şekil 4.55' de görülmektedir.



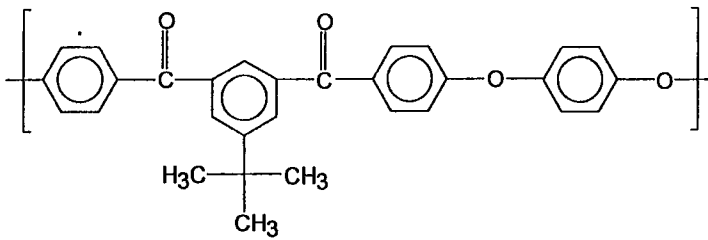


Ar:

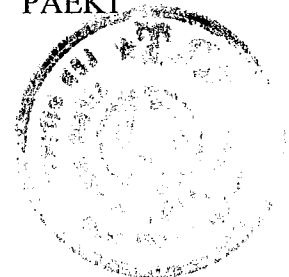


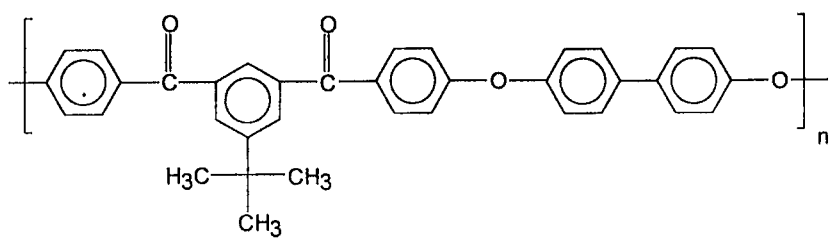
Şekil 4.55 TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin sentez mekanizması

Sentezlenen poli(arilen eter)' lerin yapıları Şekil 4.56' da verilmiştir.

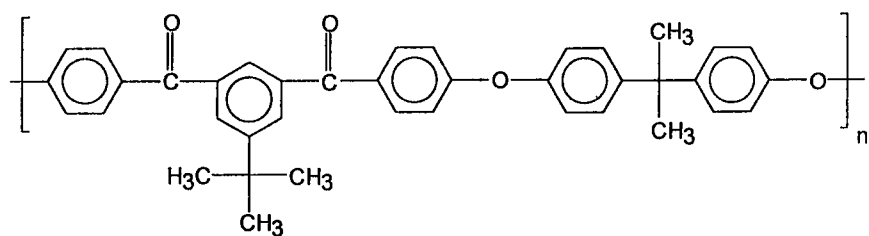


PAEK1

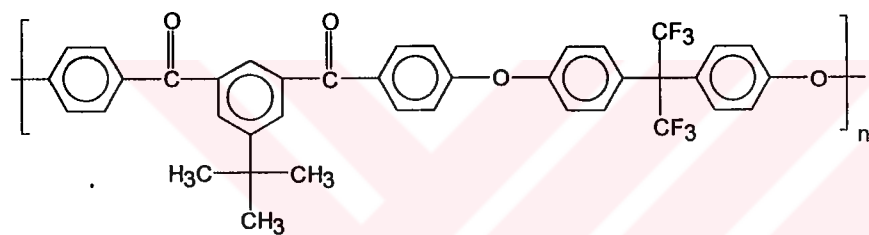




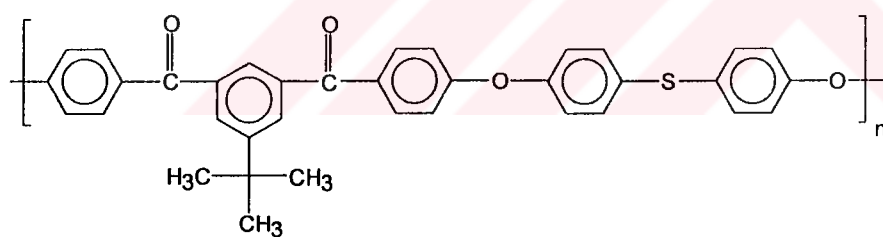
PAEK2



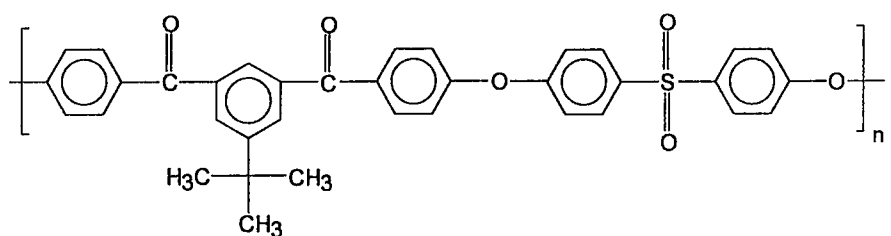
PAEK3



PAEK4

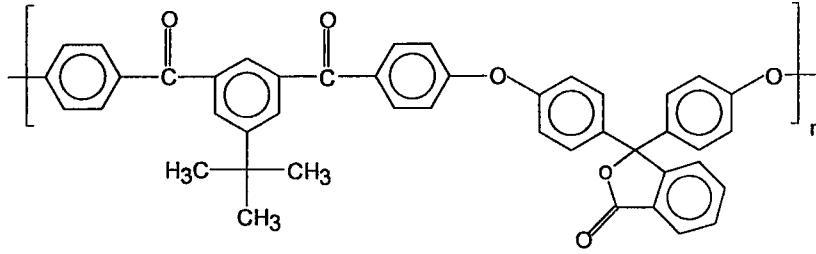


PAEK5



PAEK6





PAEK7

Şekil 4.56 TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin yapıları

Yukarıda açık formülleri verilen, poli(arilen eter)lerin camsı geçiş sıcaklıkları Çizelge 4.11' de verilmiştir.

Çizelge 4.11 TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin camsı geçiş sıcaklıkları

Polimer	T_g (°C)
PAEK1	170
PAEK2	190
PAEK3	175
PAEK4	185
PAEK5	155
PAEK6	195
PAEK7	220

Bu çalışmada sentezlenen poli(arilen eter)' in camsı geçiş sıcaklıklarının, polimer ana zincirinde yer alan bisfenol gruplarına bağlı olarak 155 °C ile 220°C arasında değiştiği ve en yüksek T_g değerinin PAEK7 kodlu örnekte, en düşük T_g değerinin ise PAEK5 kodlu örnekte olduğu saptandı.

Camsı geçiş sıcaklıkları, polimer zincirinde yer alan monomer birimlerinin yapılarındaki farklılıklara bağlı olarak aşağıdaki gibi bir eğilim göstermektedir.

$$\text{PAEK5} < \text{PAEK1} < \text{PAEK3} < \text{PAEK4} < \text{PAEK2} < \text{PAEK6} < \text{PAEK7}$$



Polieterifikasyon reaksiyonlarında bisfenol bileşiği olarak tiyodifenol' ün kullanıldığı PAEK5 kodlu polimerin T_g değerinin diğer poli(arilen eter)' lerin T_g değerlerine kıyasla daha düşük olması, bisfenolün içerdiği safsızlıklar nedeniyle polimerin molekül ağırlığının düşük olmasının yanı sıra, yapısındaki -S- grubunun polimer zincirine esneklik kazandırması ile açıklanabilir. Bununla birlikte en yüksek T_g değerinin PAEK7 kodlu polimerde elde edilmesinin nedeninin ise, sentezinde bisfenol olarak kullanılan fenolftalein' in heterosiklik yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. PAEK5 ve PAEK6 kodlu polimerlerin yapıları ile T_g değerleri birlikte incelendiğinde, sülfon grubunun polimere kazandırdığı rigiditenin etkisi daha iyi gözlenmektedir.

Hernekadar,.Percec ve çalışma arkadaşları gerçekleştirdikleri bir çalışmada, dihalojenür bileşiği olarak 1,3-bis (4-florobenzoil)-5-terciyerbütıl benzen ve bisfenol bileşiği olarak da hidrokinon kullanarak, DMAc/toluen ortamında, hidrokinon molünün 2.5 katı K_2CO_3 kullanarak, 160°C sıcaklıkta polieterifikasyon reaksiyonu sonucunda, PAEK1 ile aynı yapıda bir poli(arilen eter) sentezlemeye çalışmışlar ise de, elde ettikleri polimerde T_g gözleyemediklerini rapor etmişlerdir (Percec et al, 1995). Bu çalışmada, hazırlanan aynı yapıdaki polimerin (PAEK1) camsı geçiş sıcaklığı, 170 °C olarak saptanmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri Çizelge 4.12' de verilmiştir.

Çizelge 4.12 TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri

Polimer	$\eta_{red, 25^\circ C, NMP}$ (dl/g)	$[\eta]_{c=0, 25^\circ C, NMP}$ (dl/g)
PAEK1	0.553	0.625
PAEK2	0.736	0.804
PAEK3	0.695	0.755
PAEK4	0.844	0.918
PAEK5	0.503	0.582
PAEK6	0.716	0.784
PAEK7	0.762	0.815

Polimerlerin intrinsik viskozite değerleri 0.582 ile 0.918 dl/g arasında, indirgenmiş viskozite değerleri ise 0.503 ile 0.844 dl/g arasında değişmektedir. En yüksek viskozite değerine PAEK4 kodlu örnekte, en düşük viskozite değerine ise PAEK5 kodlu örnekte ulaşıldığı gözlemlendi.

Polimerlerin M_w , M_n ve polidispersite indeks değerleri Çizelge 4.13’ de verilmiştir.

Çizelge 4.13 TBFBB esaslı poli(arilen eter)’ lerin M_w , M_n ve M_w/M_n değerleri

Polimer	$M_w (x 10^{-3})$	$M_n (x 10^{-3})$	M_w/M_n
PAEK1	125.3	54.3	2.3
PAEK2	174.1	82.9	2.1
PAEK3	159.5	83.7	1.9
PAEK4	198.0	94.3	2.1
PAEK5	113.6	49.1	2.3
PAEK6	168.5	80.0	2.1
PAEK7	182.1	82.7	2.2

TBFBB esaslı poli(arilen eter)’ lerin M_w , M_n ve polidispersite indeksi değerleri incelendiğinde, en yüksek M_w değerine PAEK4 kodlu örnekte, en düşük M_w değerine ise PAEK5 kodlu örnekte ulaşıldığı, polidispersite indeks değerlerinin de 1.9-2.3 arasında değiştiği gözlemlendi.

TBFBB esaslı poli(arilen eter)’ lerin dinamik termogravimetrik analiz sonuçları Çizelge 4.14’ de verilmiştir.

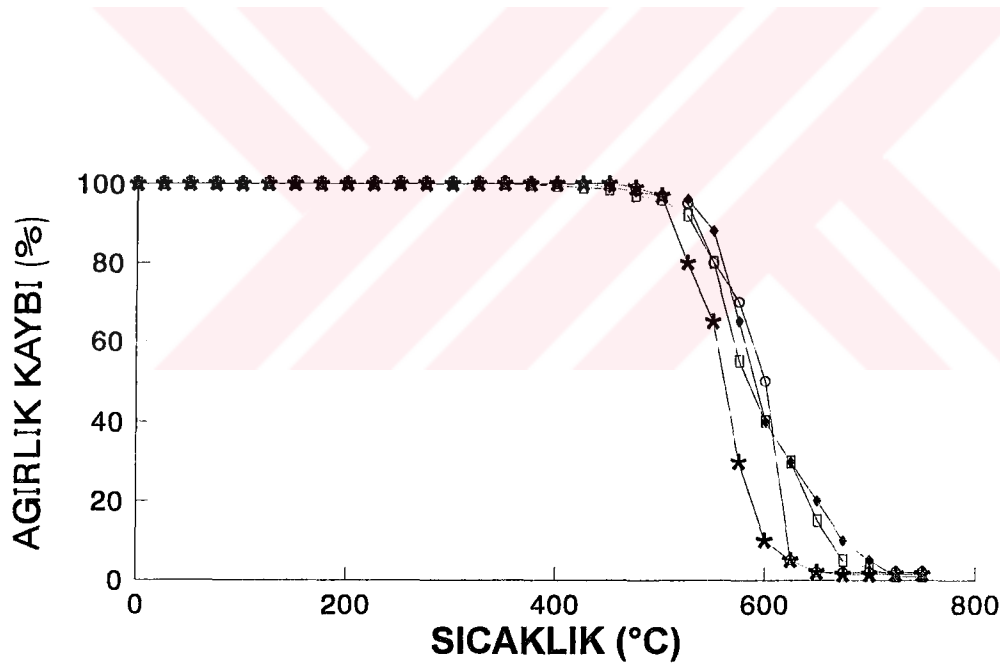
Termogravimetrik analiz sonuçlardan da görüleceği gibi, tüm polimerlerde %5 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık 475 - 535°C arasında değişmektedir ve 750 °C ‘ daki bakiye oranı ise % 1 - 2 arasındadır.

TBFBB esaslı poli(arilen eter)’ lerin TGA termogramları Şekil 4.57 1-2’ de görülmektedir.



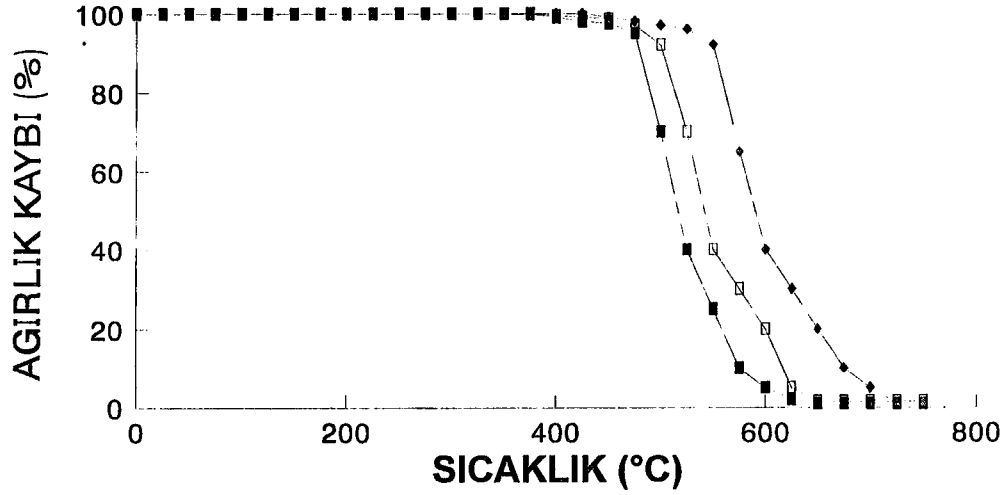
Çizelge 4.14 TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin termooksidatif kararlılıkları

Polimer	%5 ağırlık kaybı (°C)	%50 ağırlık kaybı (°C)	%95 ağırlık kaybı (°C)	Bakiye (%) 750 °C
PAEK1	525	570	650	1.0
PAEK2	535	580	680	1.0
PAEK3	510	560	590	1.5
PAEK4	520	580	600	2.0
PAEK5	495	535	610	1.5
PAEK6	540	585	690	1.5
PAEK7	475	510	590	1.0



Şekil 4.57-1 TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin TGA termogramları
 (: TBFBB/HK, ♦: TBFBB/DHBF, *: TBFBB/Bis A, o: TBFBB/6F Bis A)





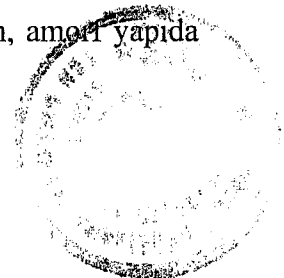
Şekil 4.57-2 TBFBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin TGA termogramları
(: TBFBFBB/HFS, ♦: TBFBFBB/SDF, : TBFBFBB/FF)

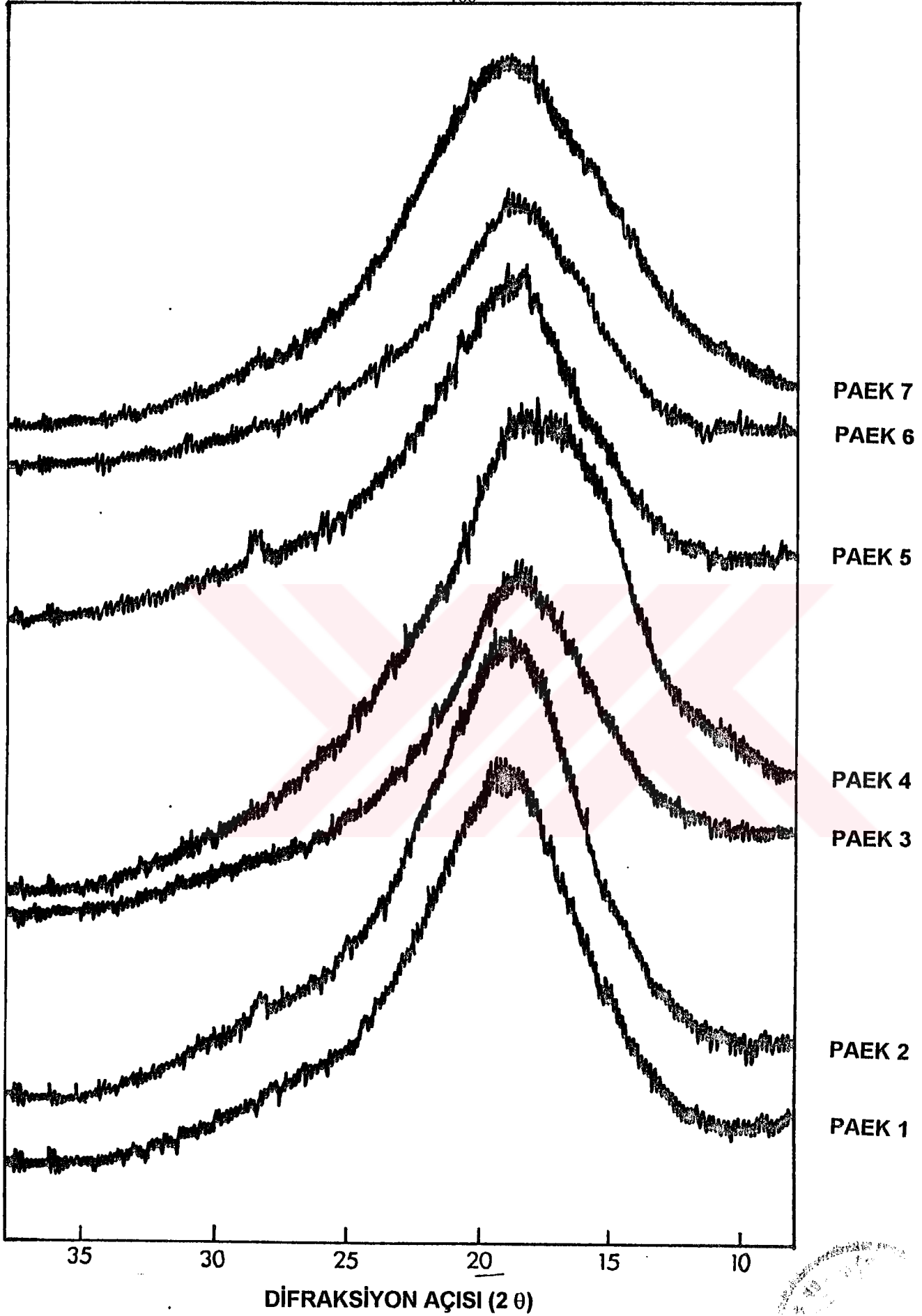
Bu grupta sentezlenen tüm poli(arilen eter)lerin çözünürlükleri Çizelge 4.15' de verilmiştir. TBFBFBB esaslı polimerlerin tümü oda sıcaklığında, NMP, DMAc ve DMSO gibi polar aprotik çözücülerde, geniş konsantrasyon aralığında kolaylıkla çözünmektedir.

Çizelge 4.15 Poli(arilen eter)' lerin çözünürlükleri

Polimer	Kloroform	NMP	DMAc	DMSO	Toluen	THF
PAEK1	+	+	+	+	+	+
PAEK2	+	+	+	+	+	+
PAEK3	+	+	+	+	+	+
PAEK4	+	+	+	+	+	+
PAEK5	+	+	+	+	+	+
PAEK6	+	+	+	+	+	+
PAEK7	+	+	+	+	+	+

Poli(arilen eter)' lerin X-ışınları difraksiyon spektrumları Şekil 4.58' de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, TBFBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin tümünün, amorf yapıda olmakla birlikte çok az miktarda kristalin yapının varlığı da görülmektedir.





Şekil 4.58 TBFBB esaslı Poli(arilen eter)'lerin X-ışınları Difraksiyon Spektrumları

TBFBB esaslı poli(arilen eter)' ler uygulanarak birbirine yapıştırılmış alüminyum plakaların tensilon cihazında gerçekleştirilen çekme-kopma deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.16' da verilmiştir.

Çizelge 4.16 TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin kesme dayanım (shear strength) değerleri

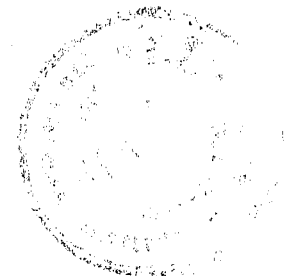
Polimer	Kesme dayanımı (MPa)		
	Min.	Max.	Ort.
PAEK1	5.650	8.882	7.444
PAEK2	4.136	6.184	5.393
PAEK3	5.002	6.469	5.473
PAEK4	6.694	9.781	8.052
PAEK5	5.178	9.658	7.315
PAEK6	6.607	10.632	8.227
PAEK7	5.353	9.433	7.121

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, TBFBB esaslı poli(arilen eter)' ler arasında, alüminyum yüzeye en iyi yapışmanın sülfon grupları içeren PAEK6 kodlu polimerde, en zayıf yapışmanın ise PAEK2 ve PAEK3 kodlu polimerlerde olduğu saptandı.

TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin su absorplama kapasiteleri ASTM D 570-81 metoduna göre tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17' de verilmektedir.

Sentezlenen TBFBB esaslı poli(arilen eter)' ler arasında en fazla su absorplama özelliğinin, bisfenol olarak dihidroksi difenil sülfon kullanılan polimerde, en az su absorplama özelliğinin ise 6F bisfenol A kullanılan polimere ait olduğu görüldü. Tüm poli(arilen eter)' lerde su absorplama eğilimleri aşağıda sıralanmıştır.

PAEK6>PAEK7>PAEK1>PAEK2>PAEK3>PAEK5>PAEK4



Çizelge 4.17 TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin su absorplama kapasiteleri

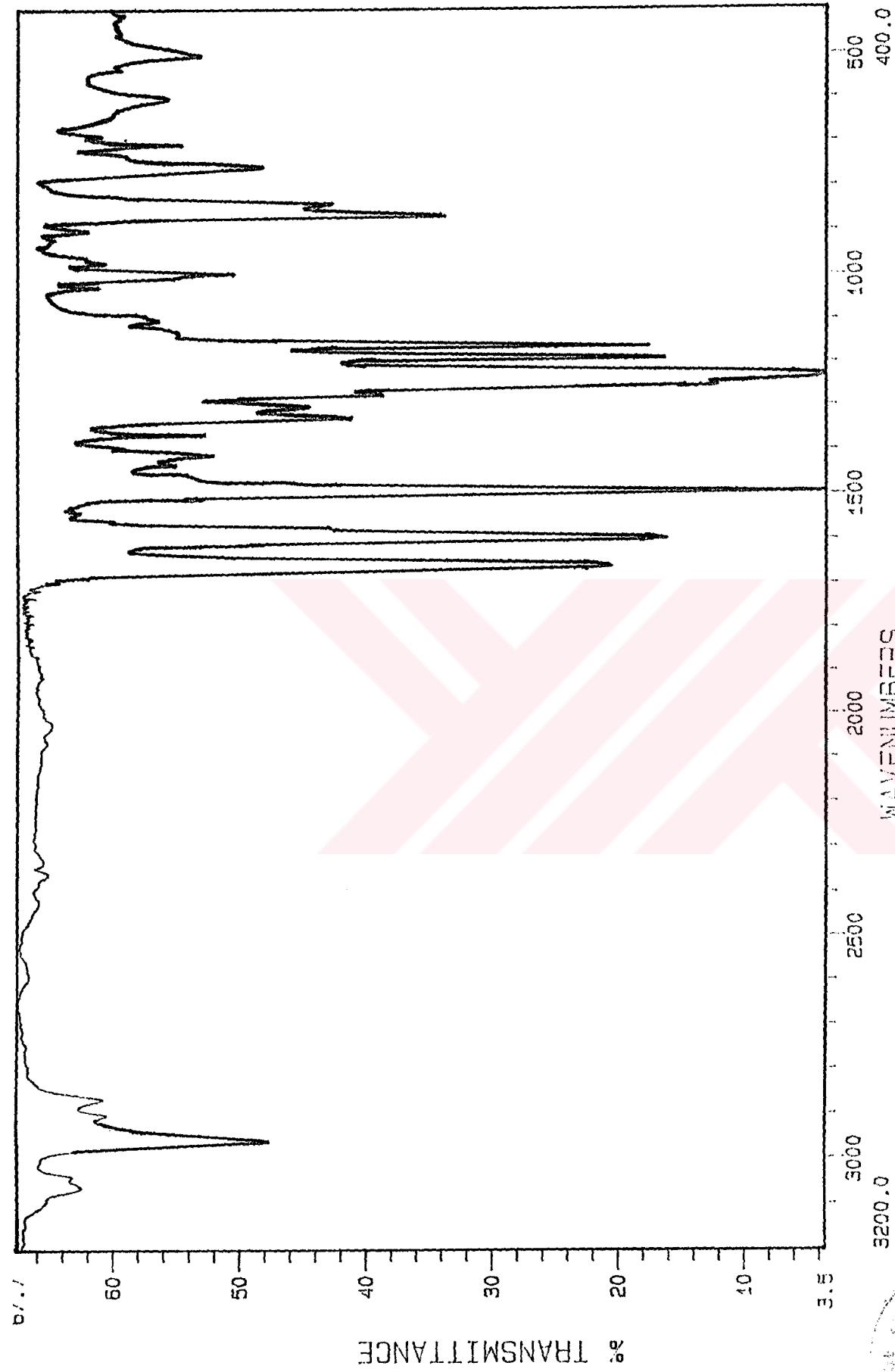
Polimer	Su absorpama kapasitesi (%)
PAEK1	0.5471
PAEK2	0.5208
PAEK3	0.4252
PAEK4	0.3484
PAEK5	0.3984
PAEK6	0.9814
PAEK7	0.9656

Sentezlenen TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin FTIR spektrumları Şekil 4.59 - 4.65' de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde, $3044-3067\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilme, 2966 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1660 cm^{-1} C=O gerilme, 1493 cm^{-1} C=C halka gerilme, 1230 cm^{-1} C-O-C gerilme piklerinin varlığı ile polimerlerin yapıları doğrulanmıştır.

Poli(arilen eter)' lerin ASTM D 638M - 91a metodu uygulanarak saptanan mekanik özellikleri Çizelge 4.18' de verilmiştir.

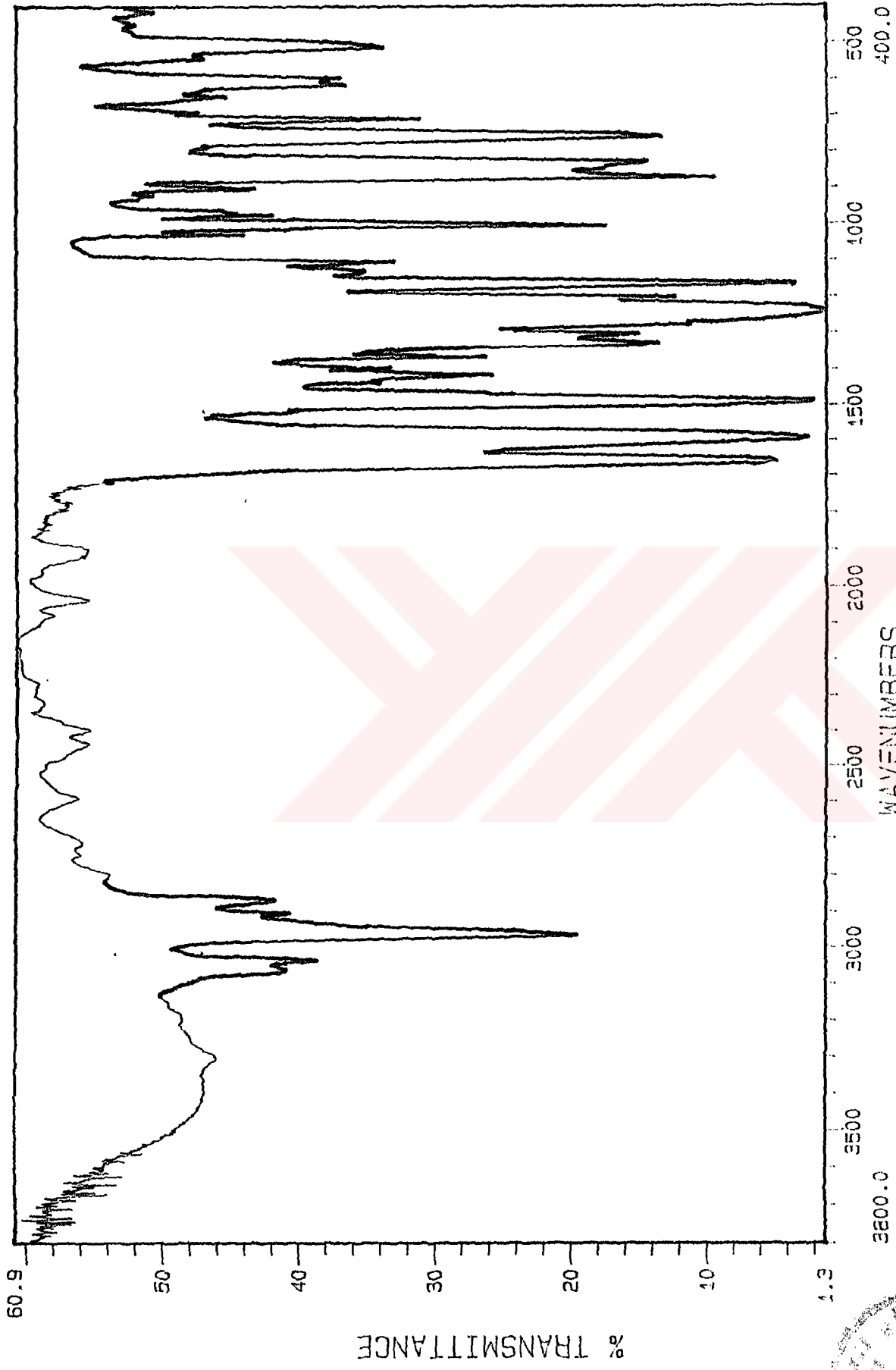
Çizelge 4.18 TBFBB esaslı poli(arilen eter)' lerin mekanik özellikleri

Polimer	Çekme dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Young Modulus (MPa)	Second Modulus (MPa)	Kopma noktası enerji (J)
PAEK1	74.155	3.400	2444.773	5878.488	0.1525
PAEK2	88.000	4.988	2328.916	5295.318	0.3735
PAEK3	87.678	4.024	2536.640	5109.860	0.2715
PAEK4	85.247	3.702	2647.452	5434.206	0.1770
PAEK5	88.071	4.182	2474.085	6079.997	0.3195
PAEK6	93.079	4.838	2329.167	4557.307	0.2285
PAEK7	94.619	4.034	2675.592	5271.036	0.2185

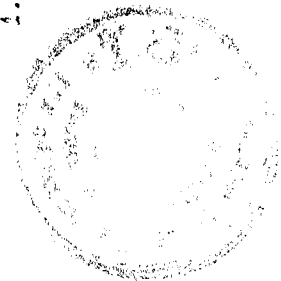


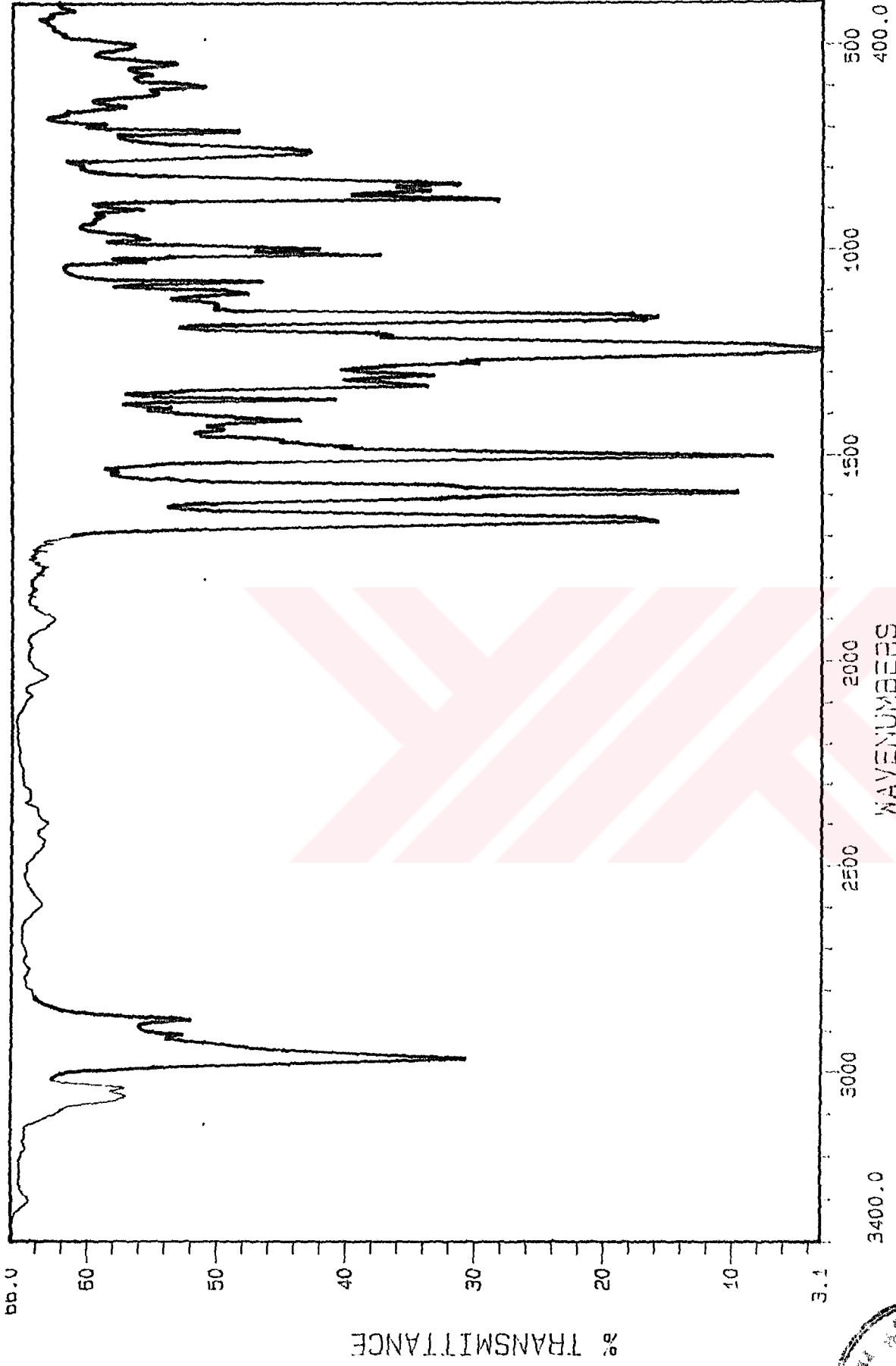
Şekil 4.59 TBFB/BB/HK esaslı poli(arilen eter) FTIR Spektrumu





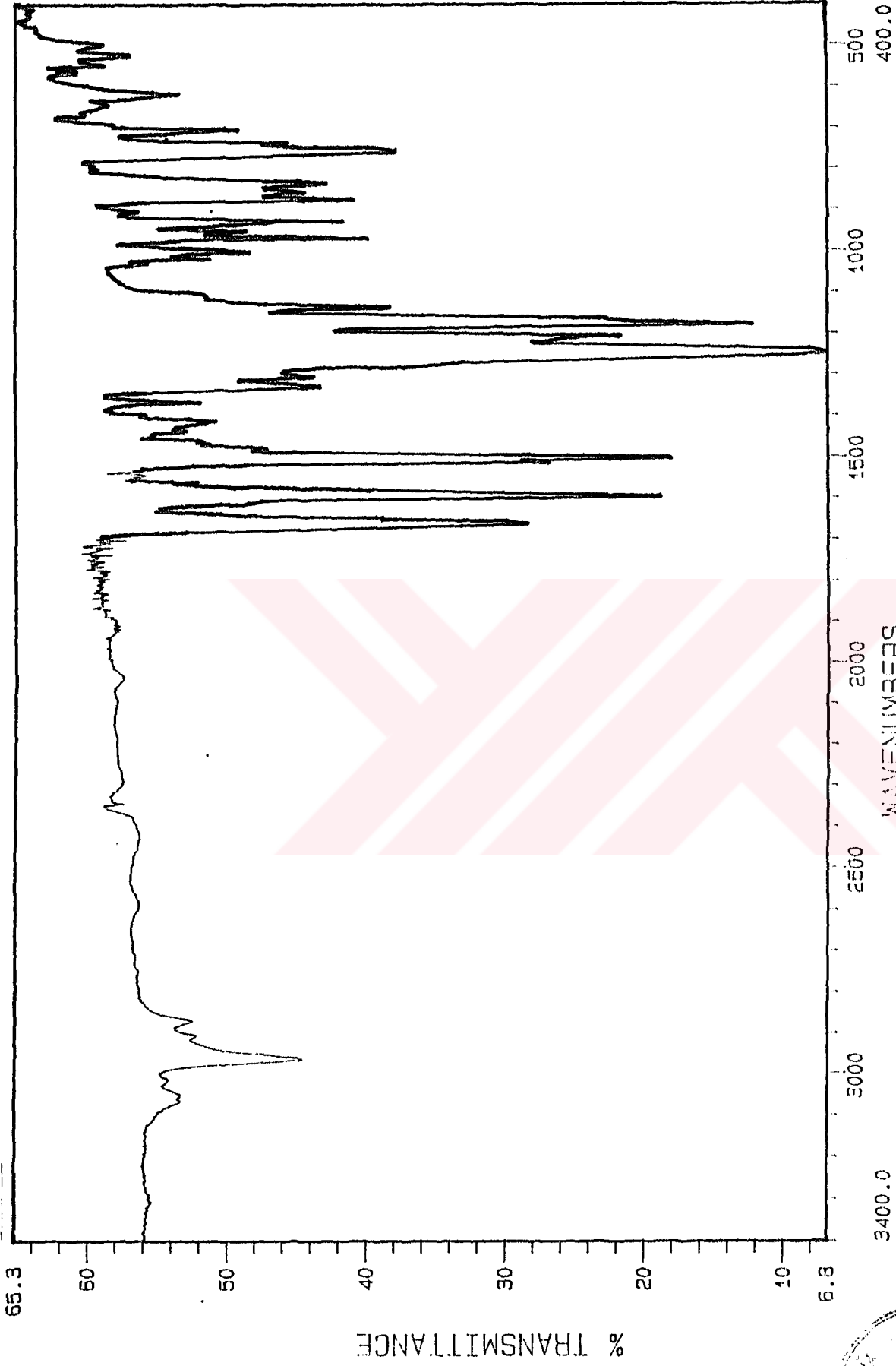
Şekil 4.60 TBFBP/DHBP esashi poli(arilen eter) FTIR Spektrumu



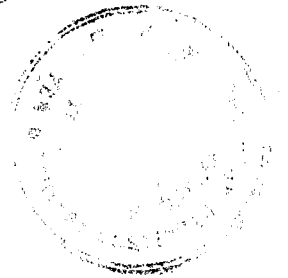


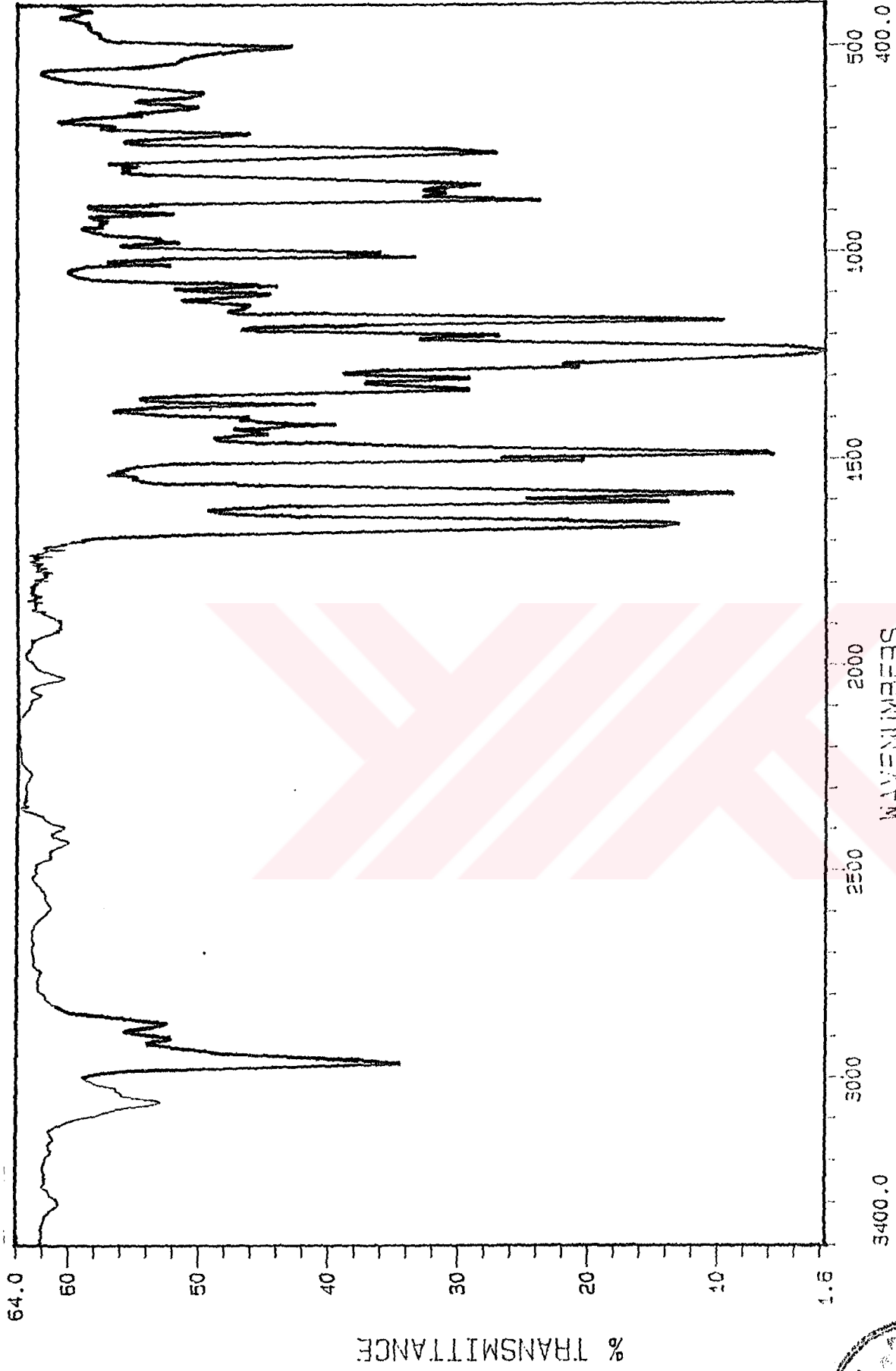
Şekil 4.61 TBFB/Bis A esaslı poli(arilen eter) FTIR Spektrumu





Şekil 4.62 TBFB/6F Bis A esaslı poli(arilen eter) FTIR Spektrumu



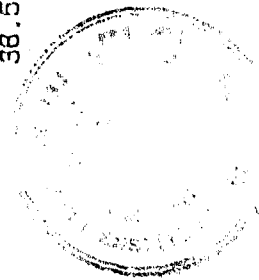


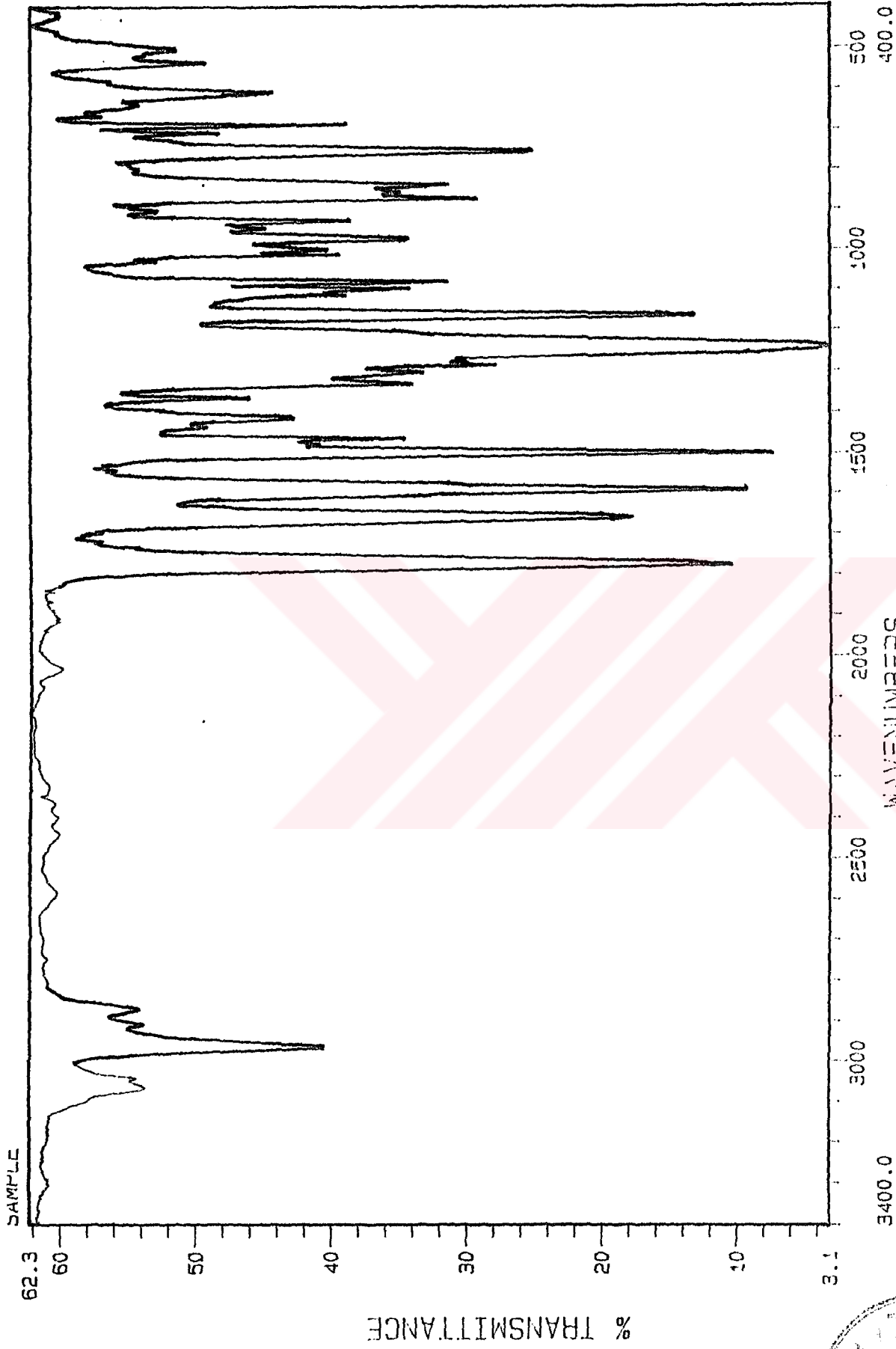
Şekil 4.63 TBFB/HS esası poli(arilen eter) FTIR Spektrumu



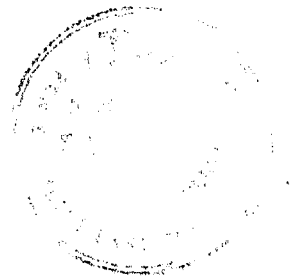


Şekil 4.64 TBFBF/SDF esaslı poli(arilen eter) FTIR Spektrumu





Şekil 4.65 TBFB/FF esası poli(arilen eter) FTIR Spektrumu



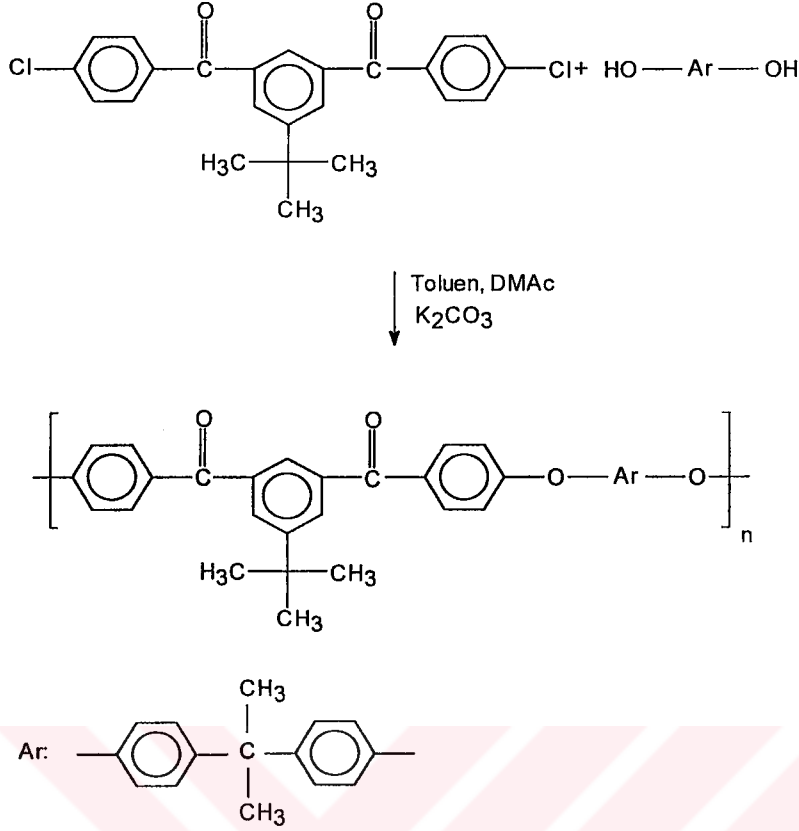
Bölüm 3.4.13.1' de detaylı olarak açıklanan yöntem kullanılarak hazırlanan test örnekleri 25 °C sıcaklık ve %65 relatif nem koşulunda 2 gün şartlandırıldıktan sonra çekme-kopma mukavemeti deneyleri gerçekleştirildi. Yapılan testler sonucunda, en yüksek kopma mukavemeti değerinin PAEK7 kodlu örneğe, en düşük kopma mukavemeti değerinin ise PAEK1 kodlu örneğe ait olduğu saptandı. Buna karşın, kopma anındaki en yüksek uzama değeri PAEK2 kodlu polimerde, en düşük uzama değeri ise PAEK1 kodlu polimerde ölçüldü. Polimerlerin elastisite modülü değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek Young modülü PAEK7 kodlu polimerde, en düşük Young modülü ise PAEK2 kodlu polimerde saptandı. Elde edilen çekme-kopma mukavemeti değerleri, ticari olarak kullanılmakta olan ICI' ın Victrex PEEK ürününün çekme-kopma mukavemeti değerleri (90 MPa) ile karşılaştırıldığında, sentezlenen poli(arilen eter)' lerin kompozit malzeme hazırlamada çok iyi bir matriks polimer olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

4.2.2.2 TBKBB esaslı poli(arilen eter) sentezi ve karakterizasyonu

Bölüm 4.2.2.1' de sentezi ve sonuçları irdelenen poli(arilen eter)' ler, TBFB monomerinden çıkılarak sentezlendi. Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonunda, ayrılan grup flor yerine klor olması durumunda, polimerizasyon reaksiyonunun ne şekilde etkileneceği, elde edilen polimerlerin karakterizasyon sonuçlarında ne tür sapmalar gözleneceğini saptamak için, TBKBB monomeri sentezlendi. Klor grupları içeren bu aromatik dihalojenür bileşiği, aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyon mekanizması üzerinden bir aromatik bisfenol bileşiği olan Bisfenol A ile reaksiyona sokularak, PAEK3 polimeri ile aynı yapıda bir poli(arilen eter) sentezlendi. Polimerizasyon reaksiyonunun mekanizması Şekil 4.66' da görülmektedir.

Literatürde, bir karbonil grubu ile aktive edilmiş bis(aril halojenür) bileşiğinden çıkılarak sentezlenen poli(arilen eter keton)' larda, ayrılan grubun flor olması durumunda, yüksek molekül ağırlıklı polimerler, ayrılan grubun klor olması durumunda ise düşük molekül ağırlıklı polimerler elde edildiği bildirilmektedir (Percec et al, 1991).



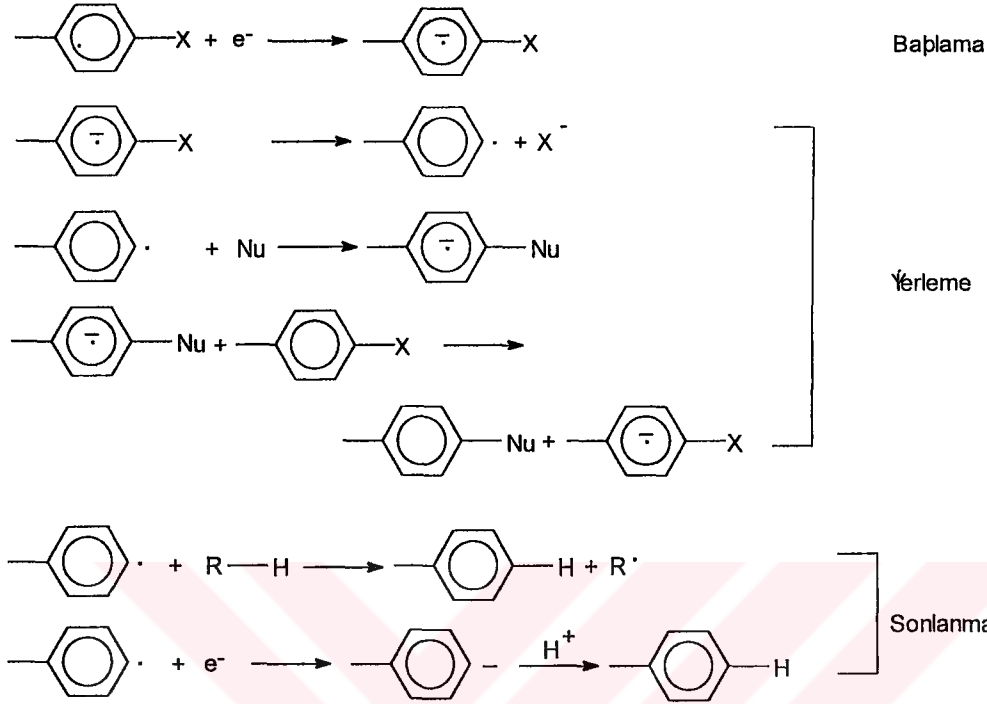


Şekil 4.66 TBKBB esaslı poli(arilen eter)' in sentez mekanizması

Bir karbonil ve/veya sülfon grubu ile aktive edilmiş bis (aril halojenür) bileşiği ile gerçekleştirilen aromatik nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu S_NAr mekanizması üzerinden yürür. S_NAr reaksiyonlarında, flor grubunun süstitüsyon hızı, klorun süstitüsyon hızından daha yüksektir (Newton et al, 1972; Miller, 1968). Bis (aril halojenür) bileşiği olarak klorobenzofenon kullanılan bir reaksiyonda klor grubunun kopması, polimerizasyon reaksiyonunun ilerleme kademesinde reaktif olmayan benzofenon zincir sonlanmasının oluşmasına yol açar. Bu yan reaksiyon $S_{RN} 1$ mekanizması olarak adlandırılır (Amatore et al, 1988). $S_{RN} 1$ mekanizması Şekil 4.67' de görülmektedir.

Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonunun başlama aşamasında, aril halojenür bir radikal iyon oluşturmak için bir elektron alır. Halojenür, bir elektron bırakır ve bir fenil radikali oluşturur. Oluşan fenil radikali, bir nükleofil ile reaksiyona girebilir ve süstitüsyon ürünü oluşturur veya bir sonlanma reaksiyonu verebilir. En sıklıkla rastlanan sonlanma şekli, bir hidrojen vericisinden hidrojen abstraksiyonu şeklinde gelişen

sonlanmadır. Oluşan polimerin molekül ağırlığı, ilerleme ve sonlanma kademeleri hız sabitlerine direkt olarak bağıntılıdır.

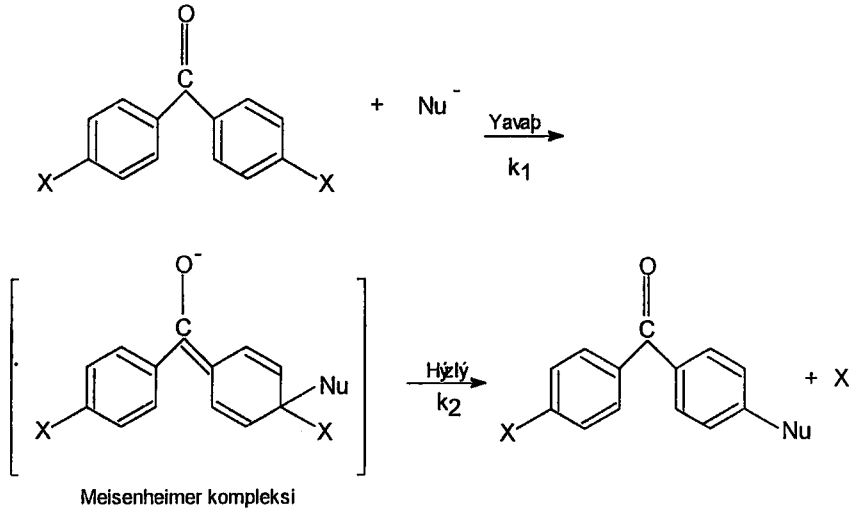


Şekil 4.67 Aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonunda $S_{RN}1$ mekanizması

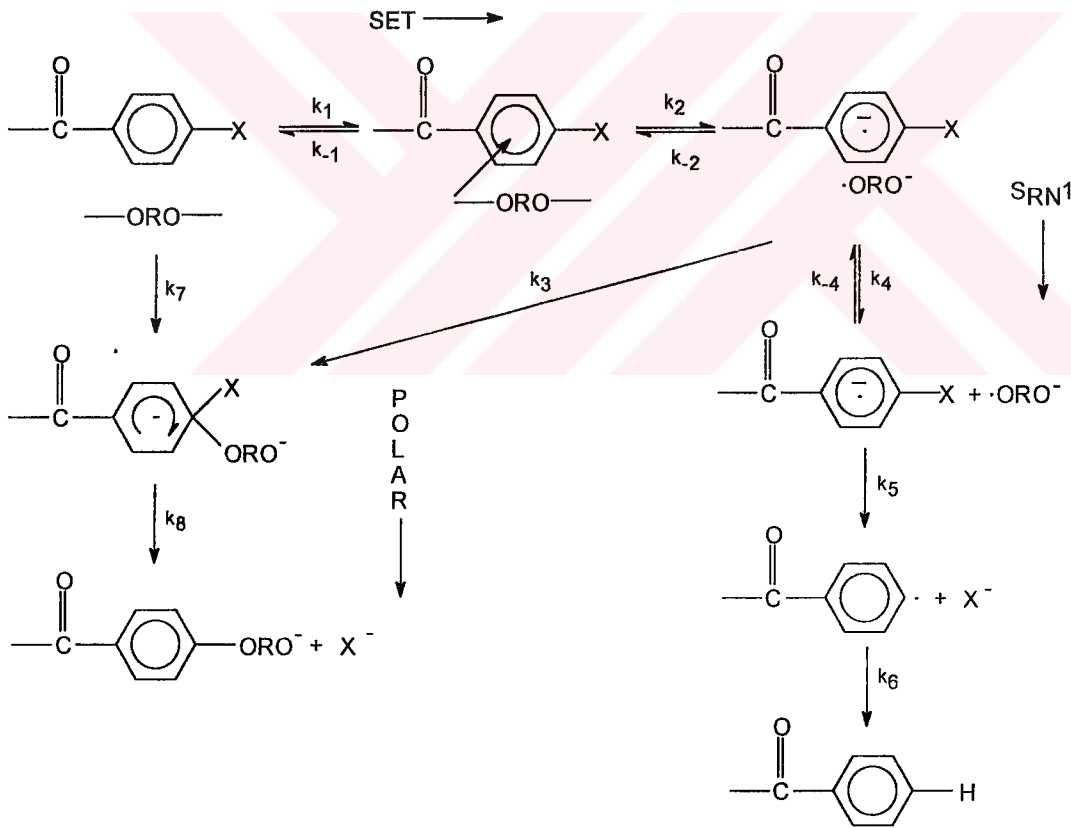
S_NAr mekanizması üzerinden gerçekleşen tüm reaksiyonlar, nükleofilden elektrofile bir tek elektron şifti (single-electron shift) içerir. Nükleofil ile elektrofil arasında bağ oluşumu ve tek elektron şifti aynı anda gerçekleşirse, oluşan ürün Meisenheimer kompleksi olarak adlandırılır ve reaksiyon bir polar pathway üzerinden gerçekleşir. Meisenheimer kompleksinin oluşum mekanizması Şekil 4.68' de görülmektedir.

Eğer bağ oluşumu tek elektron şifti ile eş anlı oluşmazsa, oluşan ürünün konfigürasyonu bir radikal anyon-radikal çift olarak adlandırılır. Bu çift, SET (single electron transfer) adımını izleyerek Meisenheimer kompleksini oluşturmak üzere biraraya gelebilir veya bir radikal ve bir radikal anyon oluşturmak üzere parçalanabilir. Tüm bu olası mekanizmalar Şekil 4.69' da görülmektedir.

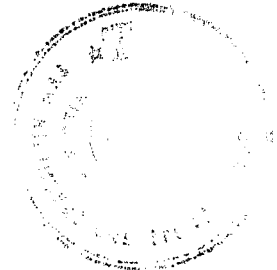




Şekil 4.68 Aromatik nükleofilik süstitüsyon reaksiyonunun S_NAr mekanizması



Şekil 4.69 Karbonil grubu ile aktive edilmiş bis (aril klorür)lerin bisfenolatlar ile polimerizasyon reaksiyon mekanizması



Meisenheimer kompleksi, hem polar ve hem de SET adımlarını izleyerek oluşur. SET adımını izleyerek oluşan ara ürünler, bir π -kompleksi ve bir radikal anyon-radikal çifti (charge-transfer complex) dir (Bacaloğlu et al, 1987; Bacaloğlu et al, 1988; Bacaloğlu et al, 1989; Bacaloğlu et al, 1990). Halojen, Meisenheimer kompleksini bir halojen iyonu olarak terkeder ve sübstütüsyon ürünü oluşur.

Bu adımlar, polimer zincirinin ilerleme kademelerini oluşturur. Polimer zincirinin bir reaktif olmayan benzofenon zincir sonlanması ile sonbulması sadece SET adımı ile gerçekleşir.

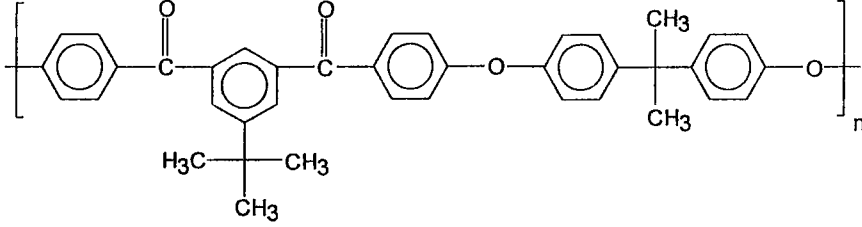
Bis (aril florür)' ler, bis (aril klorür)' lere oranla daha yüksek k_7 ve k_3 , daha düşük k_5 değerlerine sahip olduğu için, bis (aril florür)' lerden sentezlenen poli(arilen eter)' lerin molekül ağırlıkları bis (aril klorür)' lerden sentezlenen polimerlere nazaran daha yüksektir. Halojene bağlı aromatik karbonun daha yüksek elektrofilik karaktere sahip olmasından dolayı, bis (aril florür)' lerin k_7 ve k_3 hız sabitlerinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir. Elektrofilik karakterin yüksek oluşu, flor grubunun klor grubuna oranla daha yüksek elektronegativiteye sahip olmasının bir sonucudur. Diğer taraftan, bis (aril florür)' lerde k_5 hız sabiti daha düşüktür.

Karbon - flor bağ kuvveti (bond strength), karbon-klor bağ kuvvetinden daha büyük olduğu için bu bağın parçalanması, karbon - klor bağının parçalanmasından daha zordur. Karbon - flor bağ kuvveti, karbon-klor bağ kuvvetinden yaklaşık olarak 30 kcal/mol oranında daha yüksektir.

Sonuç olarak, k_1 hız sabiti $F > Cl > Br > I$ yönünde azalmaktadır. Bu eğilim, halojenin elektronegativitesi ile açıklanmaktadır. Elektronegativite arttıkça, halojene bağlı aromatik karbonun elektropozitif karakteri artar ve nükleofilik saldırı hızı artar (Miller, 1968; Rossi et al, 1983; Saveant et al, 1971). Buna karşın, k_4 hız sabiti $F < Cl < Br < I$ yönünde artmaktadır (Bunnett, 1978). Diğer bir ifadeyle, aril halojenürün radikal anyonunun, aril radikali ve halojen iyonuna parçalanma hız sabiti (k_4), karbon-halojen bağ kuvveti azaldıkça artar.



Literatürden elde edilen bu bilgilerin ışığında, klor grupları içeren bir aromatik bis(aril halojenür) bileşiği sentezlendi ve aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(arilen eter) sentezinde kullanıldı. Elde edilen polimerin açık formülü aşağıda verilmiştir.



PAEK8

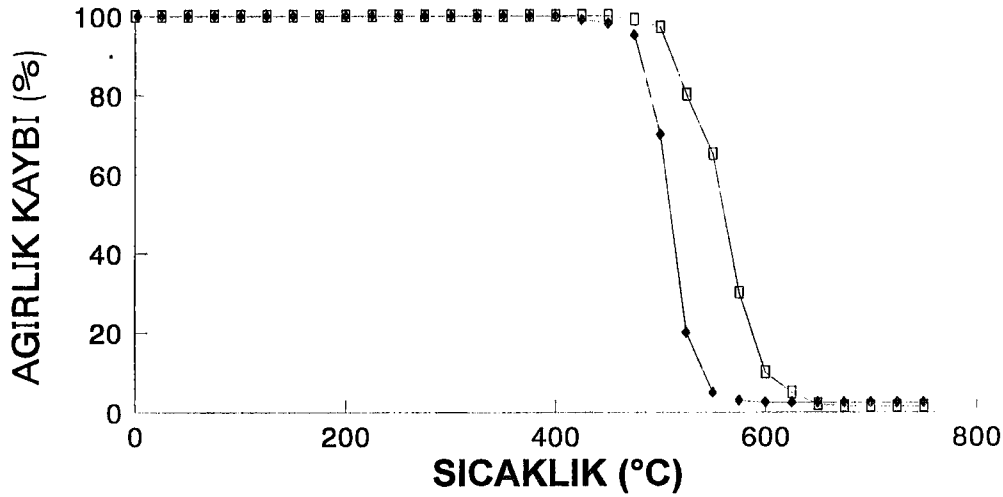
Yukarıda açık formülü görülen polimer, yapısal olarak PAEK3 ile aynıdır. Elde edilen polimerin karakterizasyon sonuçları, aynı zincir yapısına sahip olan polimerin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.19’ da verilmiştir.

Çizelge 4.19 TBKBB esaslı poli(arilen eter)’ in karakterizasyon sonuçları

Testler	PAEK8	PAEK3
T_g (°C)	148	175
η_{red} , 25°C, NMP (dl/g)	0.325	0.695
$[\eta]_{c=0}$ 25°C, NMP (dl/g)	0.396	0.755
M_w ($\times 10^{-3}$)	22.8	159.5
M_n ($\times 10^{-3}$)	10.4	83.7
M_w/M_n	2.2	1.9
%5 ağırlık kaybı (°C)	480	510
%50 ağırlık kaybı (°C)	510	560
%95 ağırlık kaybı (°C)	545	590
Bakiye (%)	2.5	1.5

TBKBB’ den çıkılarak sentezlenen polimerin, TBFBB’ den çıkılarak sentezlenen homologuna göre T_g değeri düşük, molekül ağırlığı daha az, termooksidatif stabilitesi daha düşüktür. Polimerin TGA termogramı, TBFBB/Bis A polimerinin TGA termogramı ile

karşılaştırmalı olarak Şekil 4.70' de görülmektedir. TBKBB/Bis A polimerinin FTIR spektrumu Şekil 4.71' de görülmektedir.

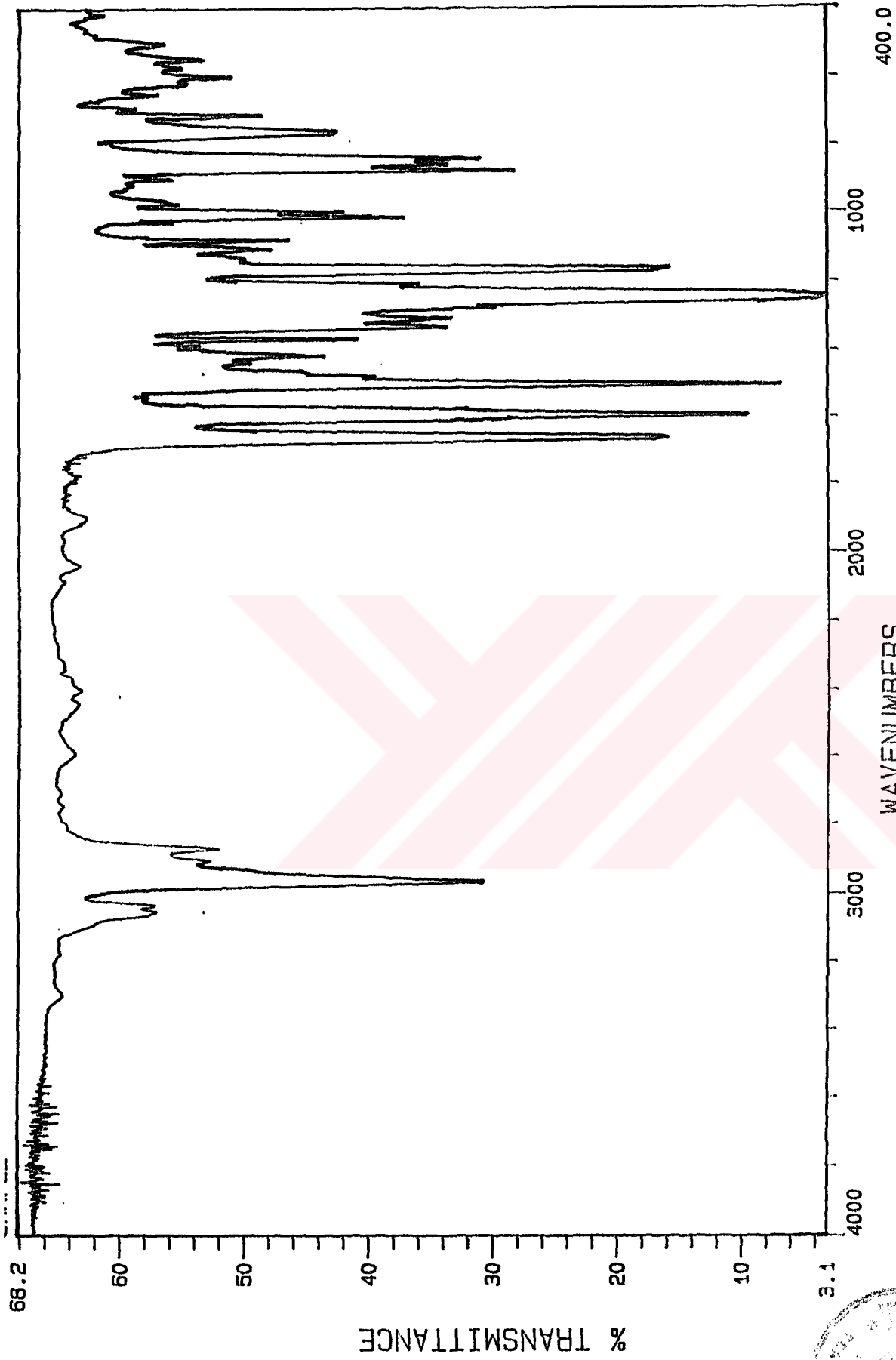


Şekil 4.70 TBFBB/Bis A ve TBKBB/Bis A polimerlerin TGA termogramları
(: TBFBB/Bis A, ♦: TBKBB/Bis A)

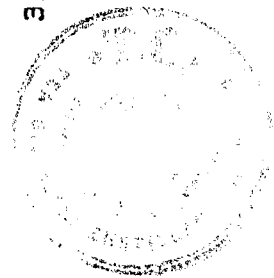
4.2.2.3 TBHBB esaslı poli(arilen eter) sentezi ve karakterizasyonu

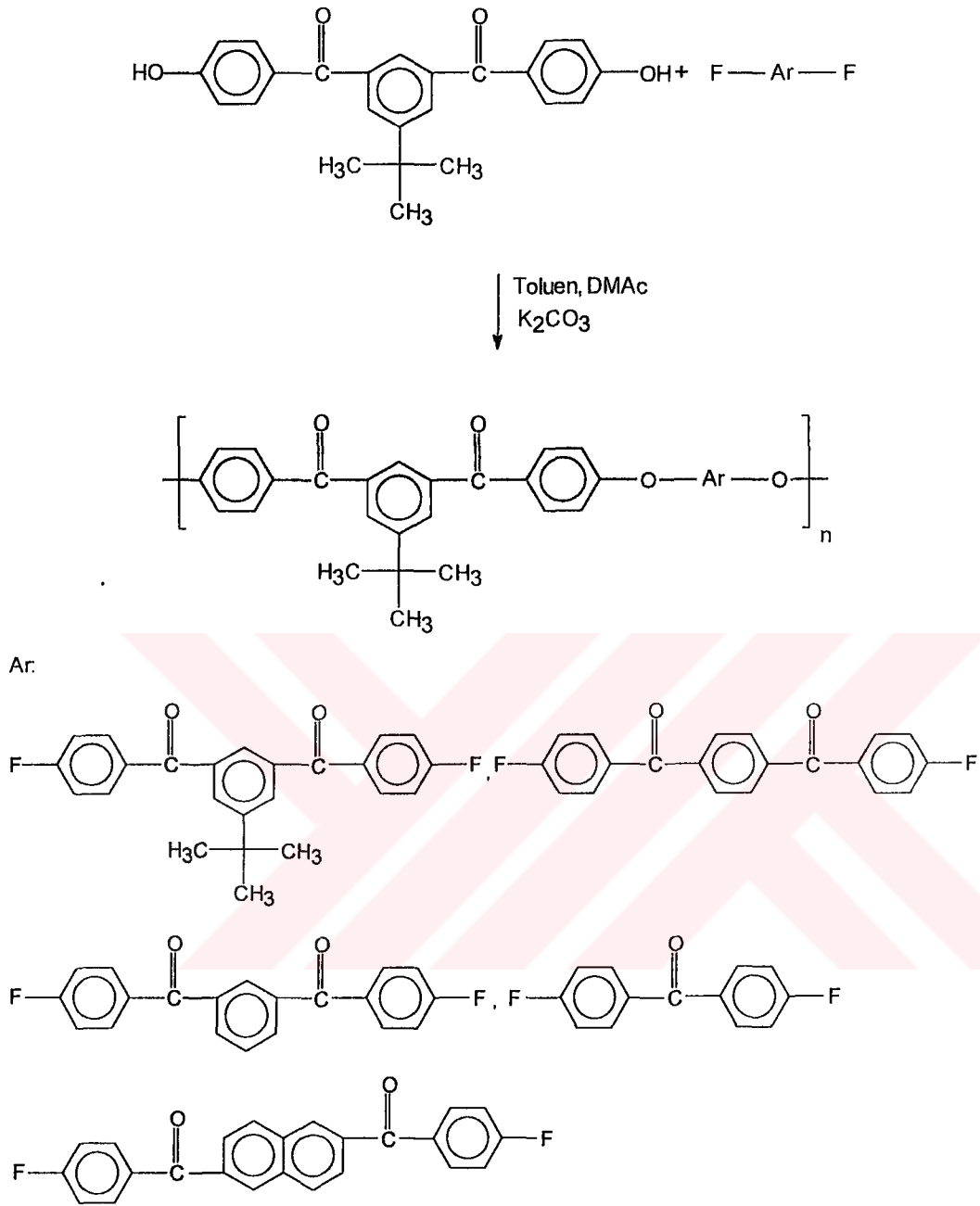
Tez çalışmasının bu bölümünde, tersiyer bütıl grupları içeren yeni bir bisfenol bileşiği olan 5-terciyer bütıl-1,3-bis (4-hidroksibenzoil) benzen sentezlendi ve bu aromatik bisfenol' den çıkılarak, farklı yapılarıdaki aromatik dihalojenür bileşikleri ile aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda, beş adet yeni poli(arilen eter keton) sentezlendi ve karakterize edildi. Polimerizasyon reaksiyonunun mekanizması Şekil 4.72' de görülmektedir.





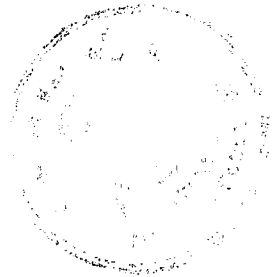
Şekil 4.71 TBKBB/Bis A polimerinin FTIR spektrumu

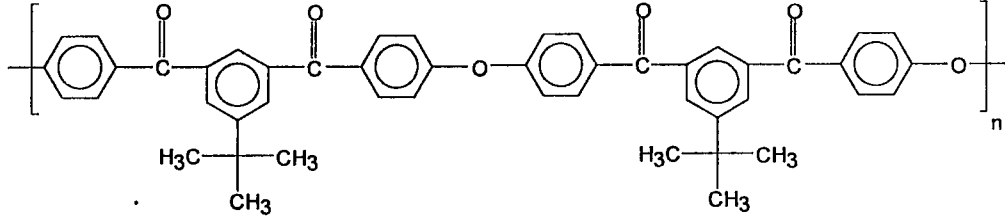




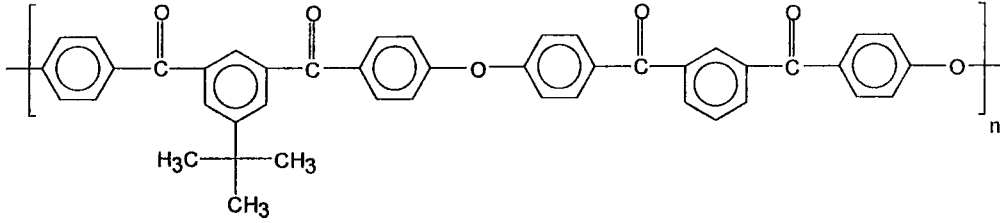
Şekil 4.72 TBHBB esaslı poli(arilen eter) sentezi mekanizması

Sentezlenen poli(arilen eter keton)' ların açık formülleri ve kodları Şekil 4.73' de verilmiştir.

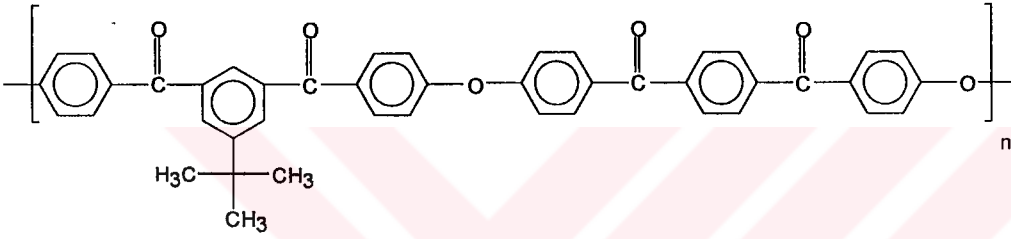




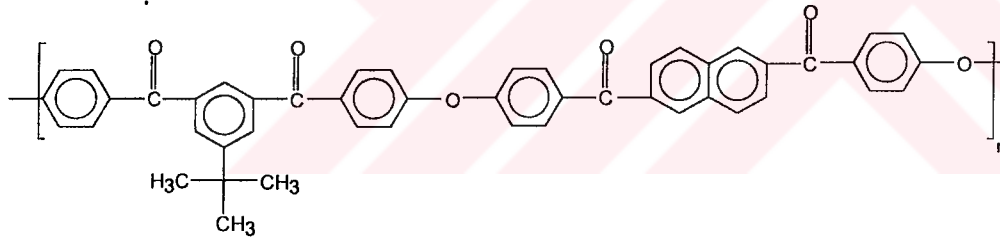
PAEK9



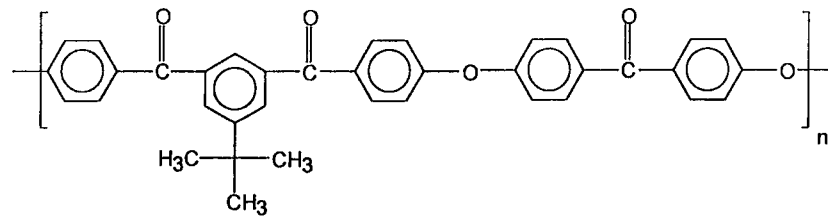
PAEK10



PAEK11



PAEK12



PAEK13

Şekil 4.73 TBHBB esaslı poli(arilen eter keton)' ların yapıları

Yukarıda açık formülleri verilen, poli(arilen eter keton)' ların camısı geçiş sıcaklıkları (T_g)

Çizelge 4.20' de verilmiştir. Camısı geçiş sıcaklıkları incelendiğinde, polimer ana zincirinde yer alan dihalojenür gruplarına bağlı olarak 170 °C ile 190°C arasında değiştiği

ve PAEK12 kodlu örneğin en yüksek T_g değerini, PAEK13 kodlu örneğin en düşük T_g değerini gösterdiği saptandı. Camsı geçiş sıcaklıklarında, polimerin yinelenen birimindeki yapı değişikliklerine bağlı olarak aşağıdaki gibi bir eğilim görülmektedir.

$$\text{PAEK13} < \text{PAEK9} < \text{PAEK10} < \text{PAEK11} < \text{PAEK12}$$

Çizelge 4.20 TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin camsı geçiş sıcaklıkları

Polimer	T_g (°C)
PAEK9	183
PAEK10	180
PAEK11	188
PAEK12	190
PAEK13	170

Polimer zincirindeki yinelenen birimlere bağlı olarak PAEK10 kodlu örnekdeki meta bağlarının varlığının bir sonucu olarak T_g değerinin PAEK11 kodlu örneğin T_g değerinden daha düşük olduğu, buna karşın PAEK9 kodlu örnekde ise, polimer zincirinin içerdiği tersiyer bütül gruplarının PAEK10 kodlu polimere oranla daha fazla olması nedeniyle bu durum, polimerin serbest hacmini azaltmakta ve buna bağlı olarak da T_g değerinin PAEK10 kodlu polimerin T_g değerinden daha yüksek olarak bulunmaktadır. En yüksek T_g değerinin PAEK12 kodlu polimerde görülmesi, polimer ana zincirindeki naftalen yapısının varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. En düşük T_g değerinin PAEK13 kodlu polimerde saptanmasının, polimer ana zincirindeki karbonil gruplarının sayısının, eter gruplarının sayısına oranındaki azalmadan kaynaklandığı sonucuna varıldı.

TBHBB' den çıkılarak sentezlenen poli(arilen eter keton)' ların intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri Çizelge 4.21' de verilmiştir. Polimerlerin intrinsik viskozite değerleri 0.512 ile 0.657 dl/g arasında, indirgenmiş viskozite değerleri ise 0.436 ile 0.568 dl/g arasında değişmektedir. En yüksek viskozite değerine PAEK10 kodlu örnekte, en düşük viskozite değerine ise PAEK11 kodlu örnekte ulaşıldığı gözlemlendi.



Çizelge 4.21 TBHBB esaslı poli(arilen eter)lerin intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerleri

Polimer	η_{red} , 25°C, NMP (dl/g)	$[\eta]_{c=0}$ 25°C, NMP (dl/g)
PAEK9	0.558	0.628
PAEK10	0.563	0.657
PAEK11	0.436	0.512
PAEK12	0.533	0.614
PAEK13	0.527	0.591

Polimerlerin M_w , M_n ve polidispersite indeks değerleri Çizelge 4.22' de verilmiştir. TBHBB' den çıkılarak sentezlenen poli(arilen eter keton)' ların M_w , M_n ve polidispersite indeksi değerleri incelendiğinde, en yüksek M_w değerine PAEK9 kodlu örnekte, en düşük M_w değerine ise PAEK13 kodlu örnekte ulaşıldığı gözlemlendi.

Çizelge 4.22 TBHBB esaslı poli(arilen eter)lerin M_w , M_n ve M_w/M_n değerleri

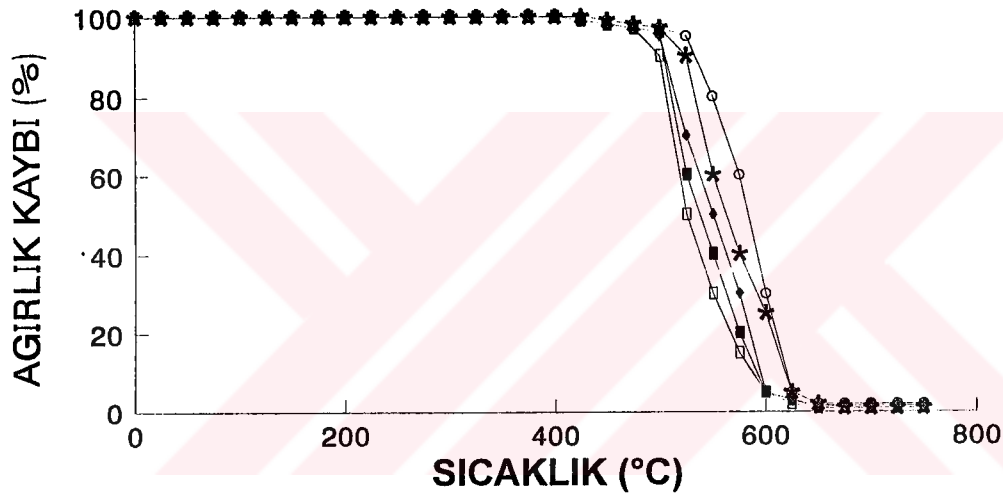
Polimer	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_n ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n
PAEK9	133.1	78.3	1.7
PAEK10	125.6	78.5	1.6
PAEK11	114.3	57.2	2.0
PAEK12	129.7	64.9	2.0
PAEK13	110.9	61.6	1.8

Söz konusu poli(arilen eter keton)' ların dinamik termogravimetrik analiz sonuçları Çizelge 4.23' de verilmiştir. Elde edilen sonuçlardan da görüleceği gibi, TBHBB esaslı tüm polimerlerde %5 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklık 490 - 520°C arasında değişmektedir ve kül oranı ise % 1 - 2 arasındadır. TBHBB esaslı poli(arilen eter keton)' ların TGA termogramları Şekil 4.74' de görülmektedir.



Çizelge 4.23 TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin termooksidatif stabilite değerleri

Polimer	%5 ağırlık kaybı (°C)	%50 ağırlık kaybı (°C)	%95 ağırlık kaybı (°C)	Bakiye (%) 750 °C
PAEK9	490	520	590	1.0
PAEK10	505	545	600	1.5
PAEK11	510	560	615	1.0
PAEK12	520	570	620	2.0
PAEK13	510	530	605	1.0



Şekil 4.74 TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin TGA termogramları
 (: TBHBB/TBFBB, ♦: TBHBB/1,3-FBB, *: TBHBB/1,4-FBB,
 o: TBHBB/FBN, : TBHBB/FBF)

Sentezlenen tüm poli(arilen eter keton)' ların çözünürlükleri Çizelge 4.24' de verilmiştir. TBHBB esaslı polimerlerin tümü oda sıcaklığında, NMP ve DMAc gibi polar aprotik çözücülerde, geniş konsantrasyon aralığında kolaylıkla çözünmektedir.

Poli(arilen eter keton)' ların X-ışınları difraksiyon spektrumları Şekil 4.75' de verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde, TBHBB esaslı poli(arilen eter keton)' ların tümü amorf yapıda olmakla birlikte çok az miktarda kristalin yapının varlığı da görülmektedir.

Çizelge 4.24 Poli(arilen eter)' lerin çözünürlükleri

Polimer	Kloroform	NMP	DMAc	DMSO	Toluen	THF
PAEK9	+	+	+	+	+	+
PAEK10	+	+	+	+	+	+
PAEK11	+	+	+	+	+	+
PAEK12	+	+	+	+	+	+
PAEK13	+	+	+	+	+	+

TBHBB esaslı poli(arilen eter keton)' lar kullanılarak birbirine yapıştırılmış alüminyum plakaların tensilon cihazında gerçekleştirilen kesme dayanımı deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.25' de verilmiştir.

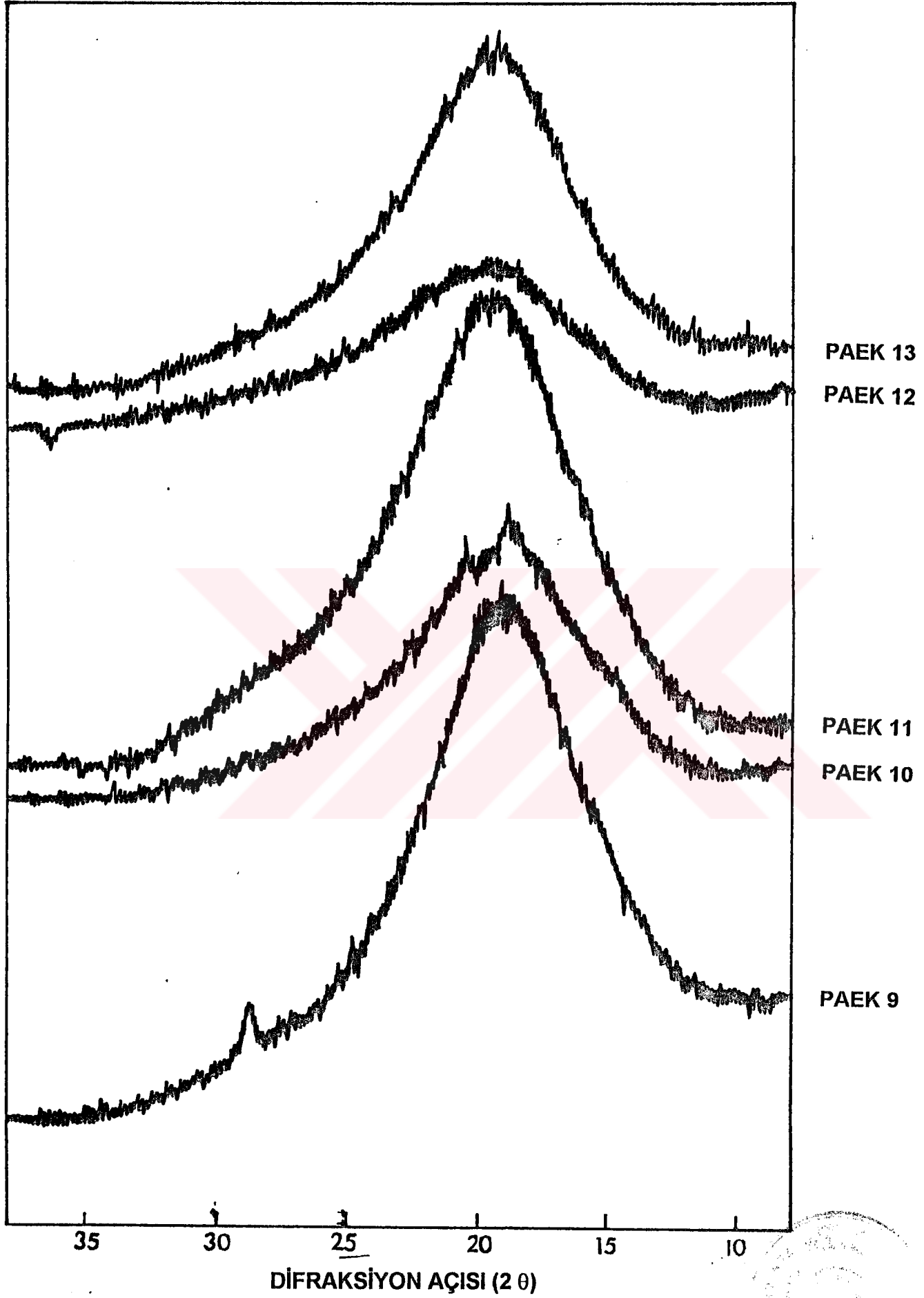
Çizelge 4.25 TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin kesme dayanım (shear strength) değerleri

Polimer	Kesme dayanımı (MPa)		
	Min.	Max.	Ort.
PAEK9	6.873	8.873	7.963
PAEK10	7.363	8.657	7.801
PAEK11	6.783	8.173	7.495
PAEK12	6.426	8.127	7.480
PAEK13	10.188	16.493	13.714

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, diflorobenzofenon' dan çıkılarak sentezlenen PAEK13 kodlu polimerin alüminyum plakalar arasına en iyi yapışmayı sağladığı, diğer polimerlerin ise kesme dayanımı değeri arasında belirgin farklar olmadığı bulunmuştur.

TBHBB' den çıkılarak sentezlenen poli(arilen eter keton)' ların su absorplama kapasiteleri ASTM D 570-81 metoduna göre saptandı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.26' da verilmektedir.





Şekil 4.75 TBHBB esaslı Poli(arilen eter)' lerin X-ışınları Difraksiyon Spektrumları

Çizelge 4.26 TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin su absorplama kapasiteleri

Polimer	Su absorpama kapasitesi (%)
PAEK9	0.6820
PAEK10	0.5294
PAEK11	0.8207
PAEK12	0.5275
PAEK13	0.6171

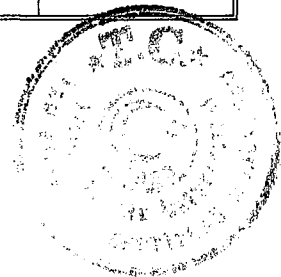
Sentezlenen poli(arilen eter keton)' larda en fazla su absorplama özelliğini, bis (aril halojenür) bileşiği olarak 1,4-bis (4-florobenzoil) benzen' den, en az su absorplama özelliğini ise 2,6-bis (4-florobenzoil) naftalen' den çıkılarak sentezlenen polimerin gösterdiği saptandı. Poli(arilen eter keton)' larda su absorplama özellikleri aşağıda sırada azalmaktadır.

PAEK11>PAEK9>PAEK13>PAEK10>PAEK12

Poli(arilen eter)' lerin ASTM D 638M - 91a yöntemine göre yapılan mekanik test sonuçları Çizelge 4.27' de verilmiştir.

Çizelge 4.27 TBHBB esaslı poli(arilen eter)' lerin mekanik özellikleri

Polimer	Çekme dayanımı (MPa)	Uzama (%)	Young Modulus (MPa)	Second Modulus (MPa)	Kopma noktası enerji (J)
PAEK9	86.751	3.561	2677.198	5173.581	0.1550
PAEK10	52.305	2.032	2673.890	6243.181	0.0570
PAEK11	75.815	3.348	2476.994	6228.249	0.1335
PAEK12	85.632	3.355	2668.454	5026.217	0.1482
PAEK13	92.034	4.674	2406.088	5824.146	0.4350

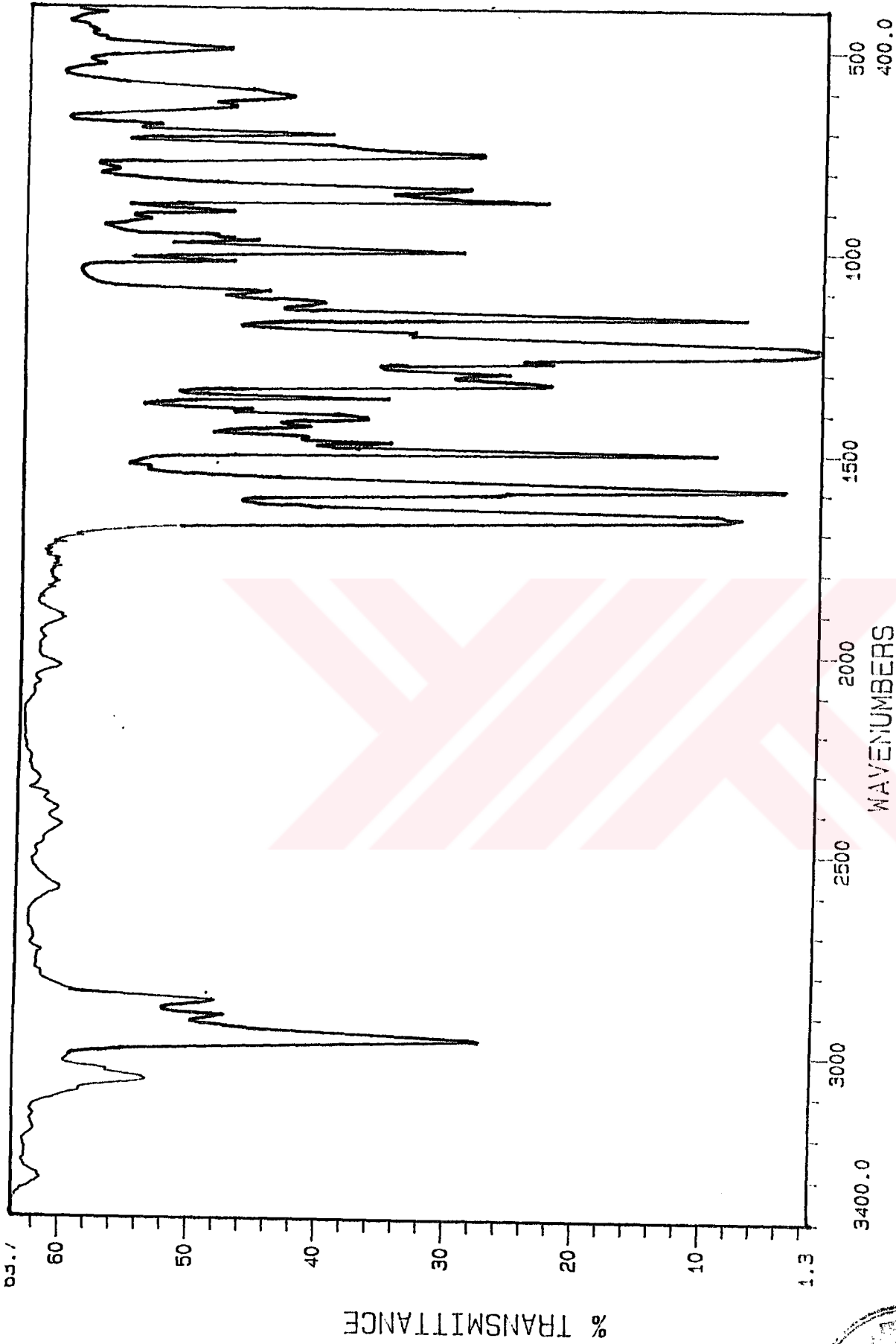


Çekme kopma dayanımı testlerinde hazırlama yöntemi Bölüm 3.4.13.1' de detaylı olarak verilen, 25 °C sıcaklık ve %65 relatif nem koşulunda 2 gün şartlandırılmış test örnekleri kullanıldı. Instron 4505 masa üstü test aparatında, 5 mm/dak hızda yapılan mekanik test sonuçlarından, PAEK13 kodlu örneğin en yüksek kopma mukavemeti ve kopma anındaki en yüksek uzama değeri, PAEK10 kodlu örneğin ise en düşük kopma mukavemeti değeri ve kopma anındaki en düşük uzama değeri gösterdikleri saptandı.

Polimerlerin elastisite modülü değerleri incelendiğinde, en yüksek Young modülü PAEK9 kodlu polimerde, en düşük Young modülü ise PAEK13 kodlu polimerde saptandı.

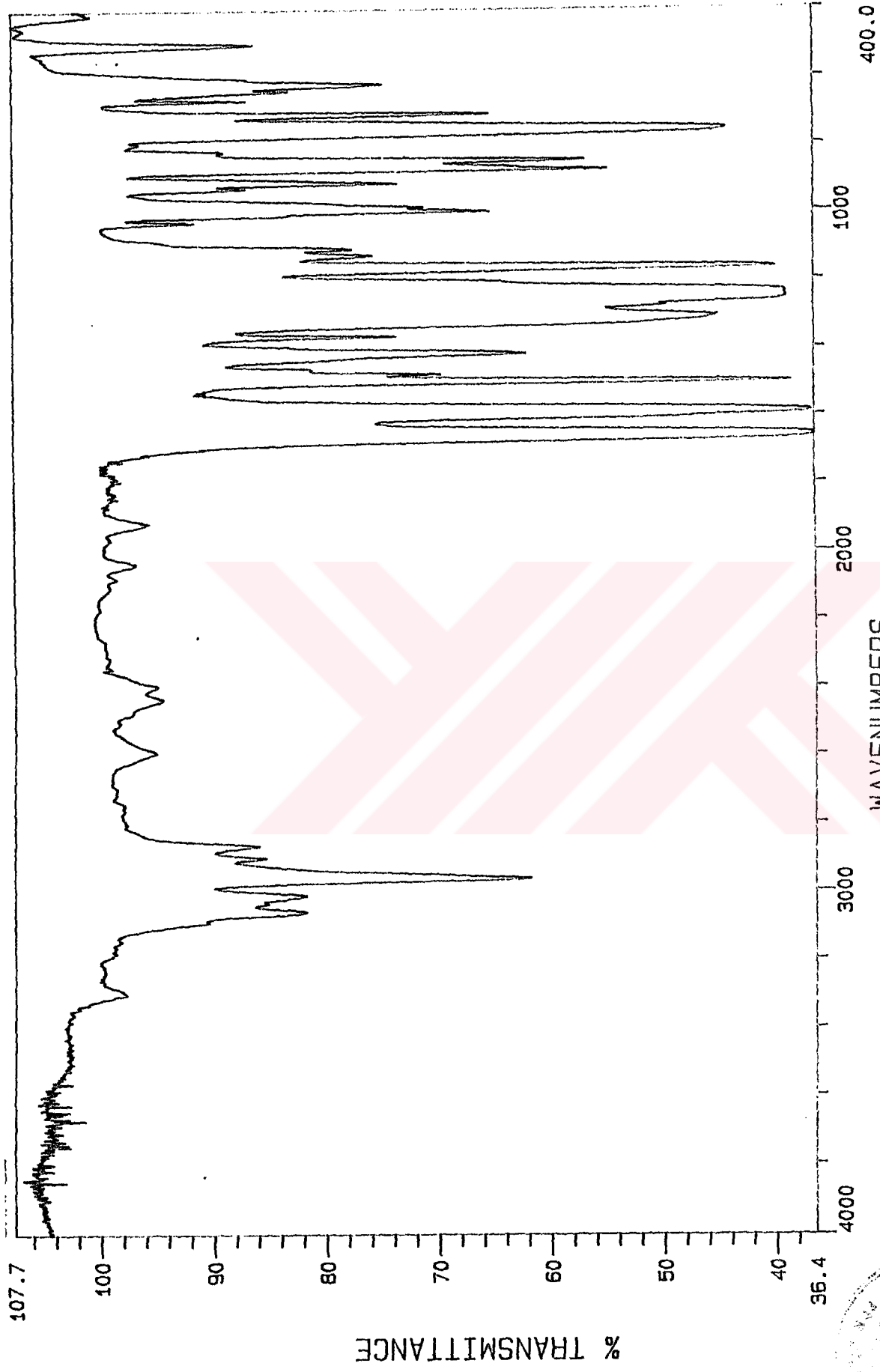
TBHBB' den çıkılarak sentezlenen poli(arilen eter keton)' ların FTIR spektrumları Şekil 4.76 - 4.80' de verilmiştir. Bu spektrumlar incelendiğinde, 3022-3071 cm^{-1} aromatik C-H gerilme, 2966 cm^{-1} alifatik C-H gerilme, 1660 cm^{-1} C=O gerilme, 1489 cm^{-1} C=C halka gerilme, 1248 cm^{-1} C-O-C gerilme piklerinin varlığı ile polimerlerin yapıları doğrulanmıştır.





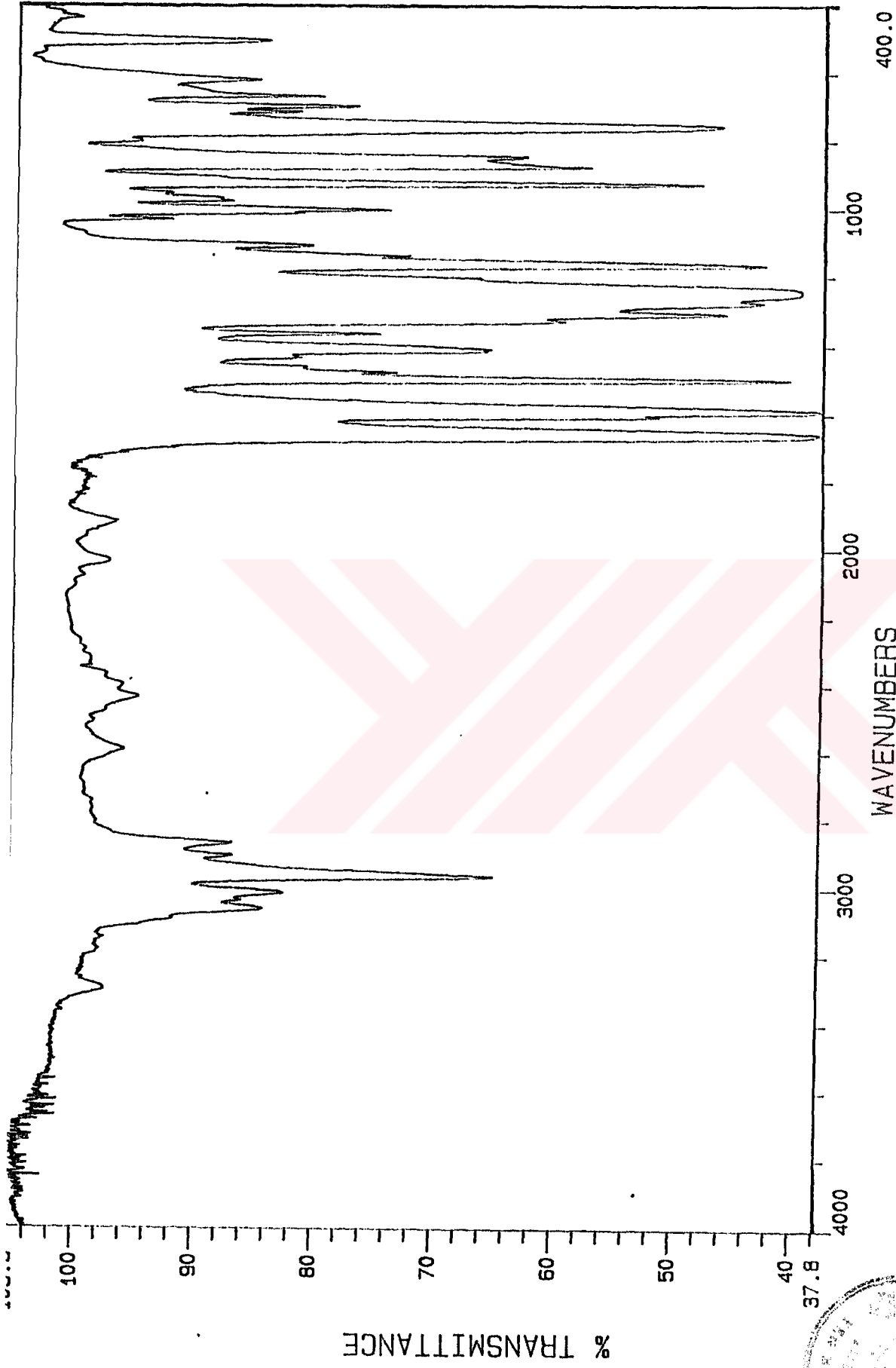
Şekil 4.76 TBHBB/TBFBB esaslı poli(arilen eter) FTIR Spektrumu





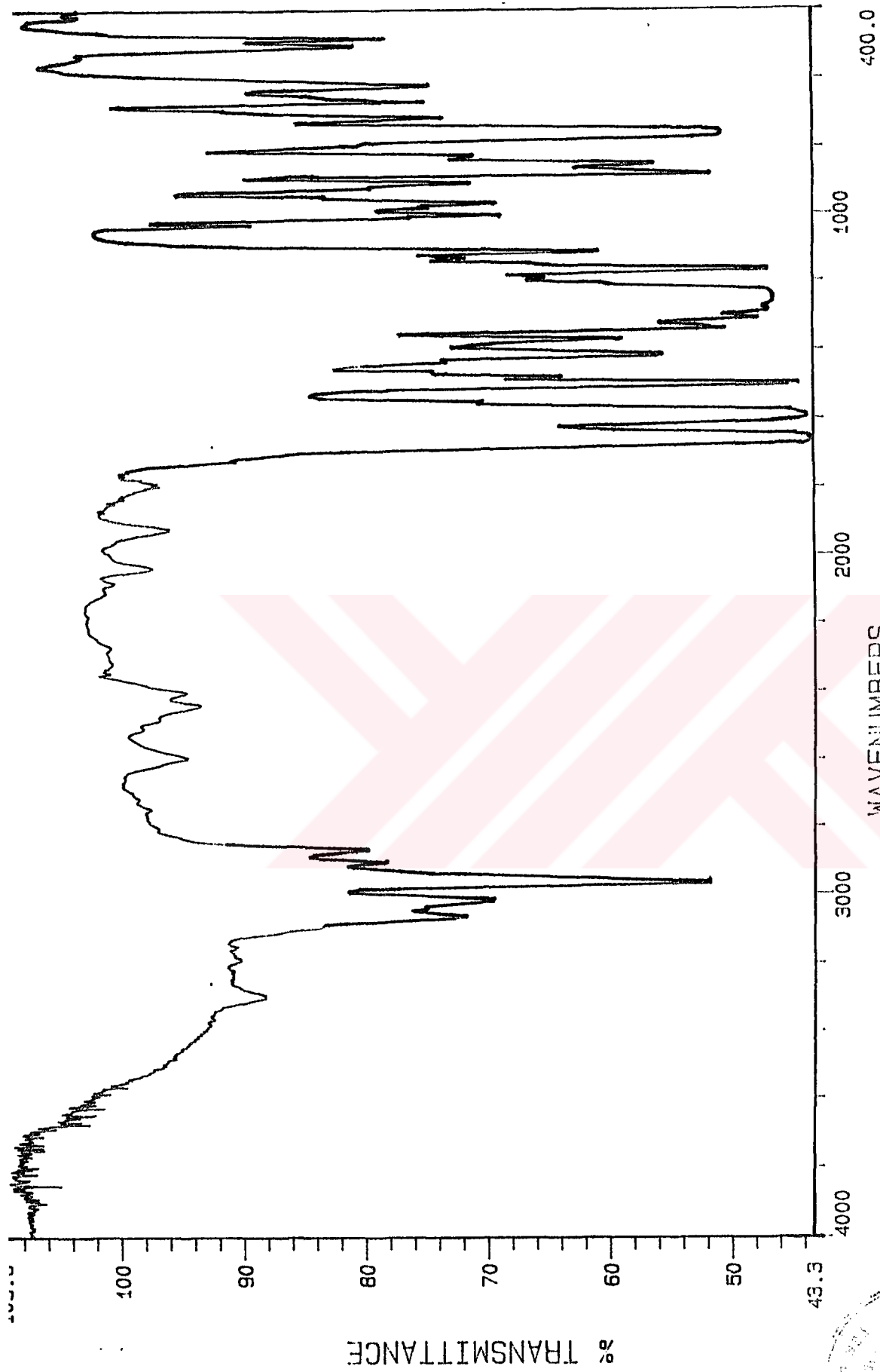
Şekil 4.77 TBHBB/1,3-FBB esaslı poli(arylen eter) FTIR Spektrumu



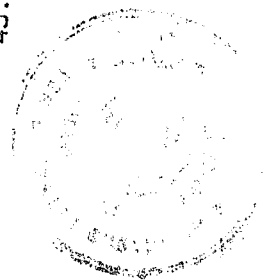


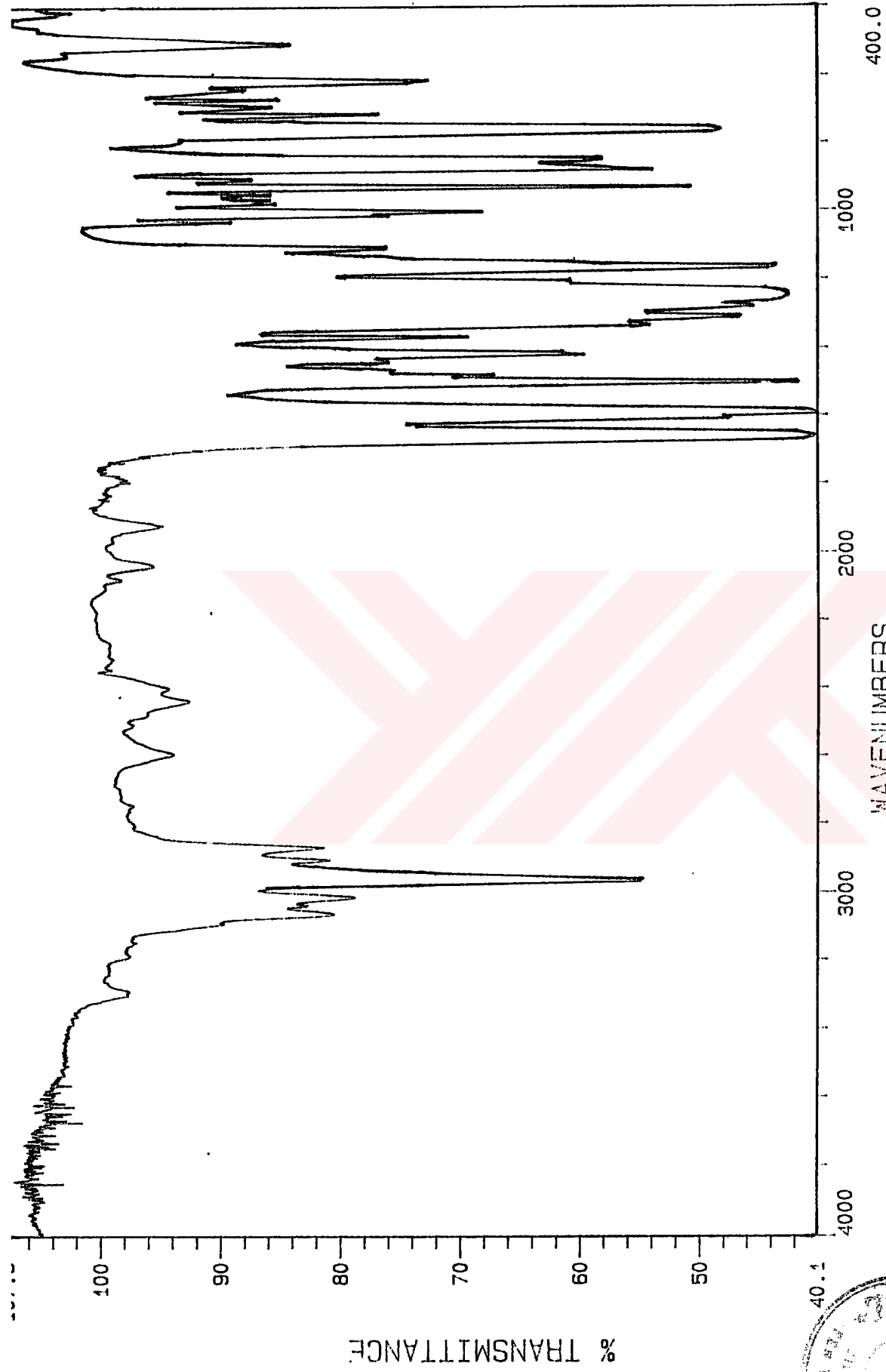
Şekil 4.78 TBHBB/1,4-FBB esası poli(arilen eter) FTIR Spektrumu



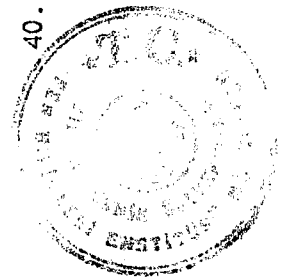


Şekil 4.79 TBHBB/FBN esaslı poli(arilen eter) FTIR Spektrumu





Şekil 4.80 TBHBB/FBF esaslı poli(arien eter) FTIR Spektrumu



4.3 Sonuçlar

I- Tez çalışması kapsamında, üç farklı yapıda bis (aril halojenür), 1,1'-bis (4-floro-(n-benzohidroksiliden anilin)) sülfon (FBHAS), 5-terciyer bütül -1,3 - bis (4-florobenzoil) benzen (TBFBB), 5-terciyer bütül -1,3 - bis (4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) monomerleri sentezlendi. Sentezlenen monomerlerin ve ara kademelerinde elde edilen ürünlerin kimyasal yapılarının karakterizasyonlarında, FTIR, ¹H-NMR, Mass Spektrofotometresi, elementel analiz, ince tabaka kromatografisi tekniklerinden yararlanıldı.

II- Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile, 1,1'-bis (4-floro-(n-benzohidroksiliden anilin)) sülfon (FBHAS) ve ticari olarak bulunan aromatik bisfenoller, hidrokinon (HK), 4,4'-dihidroksi bifenil (DHBf), 4,4'-izopropiliden difenol (Bis A), 4,4'-hekzafloroizopropiliden difenol (6F BisA), 4-hidroksi fenil sülfid (TDF)' den çıkılarak, kimyasal yapıları Şekil 4.40' da verilen, beş yeni poli(arilen eter ketimin sülfon) sentezlendi.

- Hazırlanan poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların karakterizasyonları, FTIR Spektrofotometresi, indirgenmiş ve intrinsik viskozite ölçümleri, termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve X-ışınları difraksiyon spektroskopisi metodları ile gerçekleştirildi.
- Viskozite ölçümlerinden, sentezlenen poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların indirgenmiş viskozite değerlerinin 0.19 - 0.28 dl/g, intrinsik viskozite değerlerinin ise 0.25 - 0.36 dl/g arasında olduğu bulundu (Çizelge 4.2).
- Sentezlenen polimerlerin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile yapılan molekül ağırlığı ölçümlerinden, molekül ağırlığı ağırlık ortalamalarının 15.0×10^3 - 18.6×10^3 , molekül ağırlığı sayı ortalamalarının 7.0×10^3 - 9.2×10^3 , polidispersite indeks değerlerinin 1.9 - 2.2 arasında değiştiği saptandı (Çizelge 4.3).
- Sentezlenen poli(arilen eter ketimin sülfon)' ların DSC ve TGA ile yapılan termal karakterizasyonundan, camsı geçiş sıcaklıklarının 160 - 190 °C, termooksidatif



kararlılıklarının ise 450 - 475 °C arasında değiştiği gözlemlendi (Çizelge 4.1, Çizelge 4.4, Şekil 4.41-Şekil 4.45).

- Hazırlanan poli(arilen eter ketimin sülfon)' lar, bilinen tüm organik çözücülerde, geniş bir konsantrasyon aralığında çözünmektedir (Çizelge 4.5).
- X- ışınları difraksiyon spektroskopisi tekniği ile yapılan analizlerden, tüm ketimin fonksiyonel gruplu polimerlerin amorf yapıda olmakla birlikte çok az miktar kristalin yapı içerdiği saptandı (Şekil 4.51).

II- 1 Sentezlenen ketimin fonksiyonel gruplu poli(arilen eter)' lerin, zayıf asidik koşullar altında gerçekleştirilen hidroliz reaksiyonları ile, kimyasal yapıları Şekil 4.53' de verilen, beş yeni, düzenli ardışık poli(arilen eter keton sülfon)' un sentezlenebileceği gösterildi.

- Hazırlanan poli(arilen eter keton sülfon)' ların karakterizasyonları, FTIR Spektrofotometresi, indirgenmiş ve intrinsik viskozite ölçümleri, termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve X-ışınları difraksiyon spektroskopisi metodları ile gerçekleştirildi.
- Viskozite ölçümlerinden, sentezlenen poli(arilen eter keton sülfon)' ların indirgenmiş viskozite değerlerinin 0.23 - 0.27 dl/g, intrinsik viskozite değerlerinin 0.26 - 0.36 dl/g arasında değiştiği saptandı (Çizelge 4.7).
- Sentezlenen polimerlerin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile yapılan molekül ağırlığı ölçümlerinden, molekül ağırlığı ağırlık ortalamalarının 12.0×10^3 - 13.5×10^3 , molekül ağırlığı sayı ortalamalarının 5.5×10^3 - 7.1×10^3 , polidispersite indeks değerlerinin 1.9 - 2.2 arasında değiştiği saptandı (Çizelge 4.8).
- Poli(arilen eter keton sülfon)' ların DSC ve TGA ile yapılan termal karakterizasyonundan, camsı geçiş sıcaklıklarının 180 - 195 °C, termo- oksidatif kararlılıklarının ise 475 - 530 °C arasında değiştiği gözlemlendi (Çizelge 4.6, Çizelge 4.9, Şekil 4.41-Şekil 4.45).



- 1,1'-bis (4-floro-(n-benzohidroksiliden anilin)) sülfon ve 4,4'-dihidroksi bifenil monomerlerinden çıkılarak sentezlenen PAEKS2 kodlu polimer dışındaki poli(arilen eter keton sülfon)' lar, bilinen tüm organik çözücülerde, ağırlıkça maksimum %5 konsantrasyonda çözünmektedir (Çizelge 4.10).
- X- ışınları difraksiyon spektroskopisi tekniği ile yapılan analizlerden, tüm polimerlerin amorf yapıda olmakla birlikte çok az miktar kristalin yapı içerdiği saptandı (Şekil 4.54).

III- Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile, 5-terciyer bütül -1,3 - bis (4-florobenzoil) benzen (TBFBB) ve ticari olarak bulunan aromatik bisfenoller, hidrokinon (HK), 4,4'-dihidroksi bifenil (DHBF), 4,4'-izopropiliden difenol (Bis A), 4,4'-hekzafloroizopropiliden difenol (6F BisA), 4-hidroksi fenil sülfid (TDF), dihidroksi difenil sülfon (SDF), fenoltalein (FF)' den çıkılarak, kimyasal yapıları Şekil 4.56' da verilen, yedi yeni poli(arilen eter) sentezlendi.

- TBFBB' den çıkılarak hazırlanan tüm poli(arilen eter)' ler, FTIR Spektrofotometrik, indirgenmiş ve intrinsik viskozite, termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), X-ışınları difraksiyon spektroskopik metodlar ile karakterize edildi. Polimerlerin çekme-kopma mukavemeti, % uzama ve Young modulus değerleri ve ayrıca alüminyum plakaların bağlanmasında parça yapıştırıcısı (structural adhesive) olarak kullanılabilirliğini tespit etmek amacı ile kesme dayanım (shear strength) testleri yapıldı. Ayrıca su absorpsiyon testleri ile su absorplama kapasiteleri tespit edildi.
- Viskozite ölçümlerinden, sentezlenen poli(arilen eter)' lerin indirgenmiş viskozite değerlerinin 0.50 - 0.84 dl/g, intrinsik viskozite değerlerinin ise 0.58 - 0.92 dl/g arasında değiştiği bulundu (Çizelge 4.12).
- Sentezlenen polimerlerin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile yapılan molekül ağırlığı ölçümlerinden, molekül ağırlığı ağırlık ortalamalarının 113.6×10^3 - 198.0×10^3 ,



molekül ağırlığı sayı ortalamalarının 49.1×10^3 - 94.3×10^3 , polidispersite indeks değerlerinin 1.9 - 2.3 arasında değiştiği saptandı (Çizelge 4.13).

- Poli(arilen eter)'lerin DSC ve TGA ile yapılan termal karakterizasyonundan, camı geçiş sıcaklıklarının 155 - 220 °C, termooksidatif kararlılıklarının ise 475 - 540 °C arasında değiştiği gözlemlendi (Çizelge 4.11, Çizelge 4.14, Şekil 4.57-1-2).
- Sentezlenen poli(arilen eter)'ler, bilinen tüm organik çözücülerde, geniş bir konsantrasyon aralığında çözünmektedir (Çizelge 4.15).
- X-ışınları spektroskopik analiz sonucunda, tüm polimerlerin amorf yapıda olmakla birlikte çok az miktar kristalin yapı içerdikleri tespit edildi (Şekil 4.58).
- Hazırlanan polimerlerin alüminyum plakaların bağlanmasında parça yapıştırıcısı (structural adhesive) olarak kullanılabileceği gösterildi. Alüminyum plakalarla yapılan deneylerde, kesme dayanım değerlerinin 5.393 - 8.227 MPa arasında değiştiği bulundu (Çizelge 4.16).
- Sentezlenen polimerlerin su absorpsiyon testlerinden, su absorplama kapasitelerinin % 0.4252 - 0.9814 arasında olduğu saptandı (Çizelge 4.17).
- Polimerlerde gerçekleştirilen mekanik deneyler sonucunda, çekme dayanımlarının 74.155 - 94.619 MPa, uzama değerlerinin % 3.400 - 4.988, Young modulus değerlerinin 2329.167 - 2675.592 MPa arasında değiştiği saptandı (Çizelge 4.18).

IV- Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile, 5-terciyer bütül -1,3 - bis (4-klorobenzoil) benzen (TBKBB) ve 4,4'-izopropiliden difenol (Bis A)'den çıkılarak, poli(arilen eter) sentezlendi.

- TBKBB' den çıkılarak hazırlanan poli(arilen eter)'ler, FTIR Spektrofotometrik, indirgenmiş ve intrinsik viskozite, termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel

taramalı kalorimetre (DSC), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) metodları ile karakterize edildi.

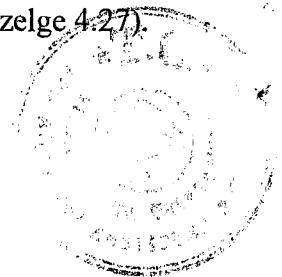
- Zincir yapılarında tekrarlanan birimleri aynı olan, TBFBB ve TBKBB' den çıkılarak hazırlanmış poli(arilen eter keton)' ların tüm kimyasal ve fiziksel karakterizasyon sonuçları karşılaştırıldığında, TBKBB esaslı polimerin intrinsik ve indirgenmiş viskozite değerlerinin, molekül ağırlığının (M_w , M_n , polidispersite indeks), camısı geçiş sıcaklığının, termooksidatif kararlılığının, TBFBB esaslı polimere göre düşük olduğu bulundu (Çizelge 4.19, Şekil 4.70).

V- Tez çalışması kapsamında, yeni bir bisfenol monomeri olan, 5-tersiyer bütıl -1,3 - bis (4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) sentezlendi. Bu monomerin ve ara kademelerinde elde edilen ürünlerin kimyasal yapılarının karakterizasyonları, FTIR, $^1\text{H-NMR}$, Mass Spektrofotometresi, elementel analiz, ince tabaka kromatografisi teknikleri ile gerçekleştirildi.

- Aromatik nükleofilik polikondenzasyon reaksiyonu ile, 5-tersiyer bütıl -1,3 - bis (4-hidroksibenzoil) benzen (TBHBB) ve tez çalışması kapsamında sentezlenen 5-tersiyer bütıl-1,3- bis (4-florobenzoil) benzen (TBFBB), 1,3-bis (4-florobenzoil) benzen (1,3 FBB), 1,4-bis (4-florobenzoil) benzen (1,4 FBB), 2,6-bis (4-florobenzoil) naftalen (FBN) ve ayrıca ticari olarak bulunan 4,4'-diflorobenzofenon (DFBF)' den çıkılarak, kimyasal yapıları Şekil 4.73' de verilen beş yeni poli(arilen eter keton) sentezlendi.
- TBHBB' den çıkılarak hazırlanan tüm poli(arilen eter)' ler, FTIR Spektrofotometrik, indirgenmiş ve intrinsik viskozite, termal gravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve X-ışınları difraksiyon spektroskopik metodlar ile karakterize edildi. Polimerlerin çekme-kopma mukavemeti, % uzama ve Young modulus değerleri ve ayrıca alüminyum plakaların bağlanmasında parça yapıştırıcısı (structural adhesive) olarak kullanılabilirliğini tespit etmek amacı ile kesme dayanım (shear strength) testleri yapıldı. Ayrıca su absorpsiyon testleri ile su absorplama kapasiteleri tespit edildi.



- Viskozite ölçümlerinden, sentezlenen poli(arilen eter)' lerin indirgenmiş viskozite değerlerinin 0.44 - 0.56 dl/g, intrinsik viskozite değerlerinin ise 0.51 - 0.66 dl/g arasında değiştiği bulundu (Çizelge 4.21).
- Sentezlenen polimerlerin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile yapılan molekül ağırlığı ölçümlerinden, molekül ağırlığı ağırlık ortalamalarının 110.6×10^3 - 133.1×10^3 , molekül ağırlığı sayı ortalamalarının 57.2×10^3 - 78.5×10^3 , polidispersite indeks değerlerinin 1.6 - 2.0 arasında değiştiği saptandı (Çizelge 4.22).
- Poli(arilen eter)' lerin DSC ve TGA ile yapılan termal karakterizasyonundan, camsı geçiş sıcaklıklarının 170 - 190 °C, termooksidatif kararlılıklarının ise 490 - 520 °C arasında değiştiği gözlemlendi (Çizelge 4.20, Çizelge 4.23, Şekil 4.74).
- Hazırlanan poli(arilen eter)' lerin, bilinen tüm organik çözücülerde, geniş bir konsantrasyon aralığında kolaylıkla çözünebildiği tespit edildi (Çizelge 4.24).
- X-ışınları spektroskopik analiz sonucunda, tüm polimerlerin amorf yapıda olmakla birlikte çok az miktar kristalin yapı içerdikleri tespit edildi (Şekil 4.75).
- Polimerlerin alüminyum plakaların bağlanmasında parça yapıştırıcısı (structural adhesive) olarak kullanılabileceği gösterildi. Alüminyum plakalarla yapılan deneylerde, kesme dayanım değerlerinin 7.480 - 13.714 MPa arasında değiştiği bulundu (Çizelge 4.25).
- Sentezlenen polimerlerin su absorpsiyon testlerinden, su absorplama kapasitelerinin % 0.5275 - 0.8207 arasında olduğu saptandı (Çizelge 4.26).
- Polimerlerde gerçekleştirilen mekanik deneyler sonucunda, çekme dayanımlarının 52.305 - 92.034 MPa, uzama değerlerinin % 2.032 - 4.674, Young modulus değerlerinin 2406.088 - 2677.198 MPa arasında değiştiği saptandı (Çizelge 4.27).



KAYNAKLAR

Amatore, C., Combellas, C., Pinson, J., Savéant, J. M., Thiébault, A., (1988), "Phenoxide Ions as Nucleophiles in $S_{RN}1$ Aromatic Nucleophilic Substitution", J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1: 7-8.

Arzak, A., Eguiazabal, J. I., Nazabal, J., (1991), "Effect of Processing Conditions on the Properties of Poly(ether ether ketone)", J. Mater. Sci., 26: 5939-5944.

Attwood, T. E., Barr, D. A., Feasey, G. G., Leslie, V. J., Newton, A. B., Rose, J. B., (1977), "Poly(arylene ether sulphones) by Polyetherification: 1. Synthesis of Halogenophenols", Polymer, 18: 354-358.

Attwood, T. E., Barr, D. A., King, T., Newton, A. B., Rose, J. B., (1977), "Poly (arylene ether sulphones) by Polyetherification: 1. Polycondensation", Polymer, 18: 359-364.

Attwood, T. E., Dawson, P. C., Freeman, J. L., Hoy, L. R. J., Rose, J. B., Staniland, P. A., (1981), "Synthesis and Properties of Polyaryl ether ketones", Polymer, 22(8): 1096-1103.

Bacaloğlu, R., Bunton, C. A., Cerichelli, G., (1987), "Intermediates in Nucleophilic Aromatic Substitution", J. Am. Chem. Soc., 109(2): 621-623.

Bacaloğlu, R., Bunton, C. A., Cerichelli, G., Ortega, F., (1988), "Proton Exchange and Nuclear Magnetic Resonance Line Broadening in Aromatic Nucleophilic Addition and Substitution", J. Am. Chem. Soc., 110: 3495-3502.

Bacaloğlu, R., Bunton, C. A., Ortega, F., (1989), "Interaction of Nitroarenes with Hydroxide Ion. An AM1 Molecular Orbital Treatment", J. Am. Chem. Soc., 111: 1041-1047.

Bacaloğlu, R., Blaskó, A., Bunton, C. A., Ortega, F., (1990), "Single-electron Transfer in Deacylation of Ethyl Dinitrobenzoates", J. Am. Chem. Soc., 112: 9336-9344.

Bas, C., Grillet, A. C., Thimon, F., Albérola, N. D., (1995), "Crystallization Kinetics of Poly(aryl ether ether ketone): Time-temperature-transformation and Continuous-cooling-transformation Diagrams", Eur. Polym. J., 31(10): 911-921.

Baysal, B. M., (1981), Polimer Kimyası, Cilt 1, ODTÜ, Ankara.

Belbin, G. R., Staniland, P. A., (1987), "Advanced Thermoplastics and Their Composites", Philos. Trans. R. Soc., London, A 322(1567): 451-464.

Billmeyer, F. W., (1971), Textbook of Polymer Science, 2nd. ed., Wiley-Interscience, NY.

Blundell, D. J., Osborn, B. N., (1983), "The Morphology of Poly (aryl-ether-ether-ketone)", Polymer, 24(8): 953-958.

Botkin, J. H., Cotter, R. J., Matzner, M., Kwiatkowski, G. T., (1993), "Poly (aryl ether ketone) Block and Chain-extended Copolymers. 3. Preparation and Characterization of Poly (ether ketone ketone) / Poly (ether sulfone) Block Copolymers", *Macromolecules*, 26: 2372-2376. .

Brink, A. E., Gutzeit, S., Lin, T., Marand, H., Lyon, K., Hua, T., Davis, R., Riffle, J. S., (1993), "Fine Polymeric Powders from Poly (arylene ether ketone)s", *Polymer*, 34 (4): 825-829.

Brown, J. R., O'Donnell, J. H., (1979), "Effects of Gamma Radiation on Two Aromatic Polysulfones. II. A Comparison of Irradiation at Various Temperatures in Air-vacuum Environments", *J. Appl. Polym. Sci.*, 23(9): 2763-2775.

Bunnett, J. F., Zahler, R., (1951), "Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions", *Chem. Rev.*, 49: 273-412.

Bunnett, J. F., (1978), "Aromatic Substitution by the $S_{RN}1$ Mechanism", *Acc. Chem. Res.*, 11(11): 413-420.

Cao, J., Su, W., Wu, Z., Kitayama, T., Hatada, K., (1994), "Synthesis and Properties of Poly(ether ether ketone)-Poly(ether sulfone) Block Copolymers", *Polymer*, 35(16): 3549-3556.

Cao, J., Su, W., Ma, R., Wu, Z., Shibata, M., Takeishi, H., Yosomiya, R., (1996), "Dynamic Mechanical Behavior of Poly (ether ether ketone) - Poly (ether sulfone) Block Copolymers", *Macromol. Chem. Phys.*, 197:1495-1502.

Cao, J., Wang, J., Chen, Y., Wu, Z., (1996), "Synthesis and Properties of Poly (ether ether ketone ketone) - Poly (ether sulfone) Block Copolymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, 59: 905-914.

Carlier, V. Jambe, B., Devaux, J., Legras, R., McGrail, P. T., (1992), "Nucleophilic Cleavage of Activated Aryl Ethers by a Fluoride Anion", *Macromolecules*, 25: 6646-6652.

Charlier, Y., Bourgeois, Y., Devaux, J., Legras, R., (1995), "Synthesis of Well Defined PAES-PAEK Block Copolymers", *Polym. Prepr.*, 33(1): 757-758.

Cebe, P., Hong, S., (1986), "Crystallization Behaviour of Poly (ether-ether-ketone)", *Polymer*, 27: 1183-1192.

Critchely, J. P., Knight, G. J., Wright, W. W., (1983), "Heat-resistant Polymers", Plenum press, New York.

Cudby, M. E. A., Feasey, R. G., Jennings, B., Jones, M. E. B., Rose, J. B., (1965), "Synthesis of Poly(arylene sulfones) by Polycondensation of Aryl Sulfonyl Chlorides under Friedel-Crafts Conditions", *Polymer*, 6(11): 589-601.

Cudby, M. E. A., Feasey, R. G., Gaskin, S., Kendall, V., Rose, J. B., (1968), "Structures of the Poly(diphenylene ether sulfones) Obtained by Polysulfonylation", *Polymer*, 9: 265-271.

Dawson, P. C., Blundell, D. J., (1980), "X-ray Data for Poly(aryl ether ketones)", *Polymer*, 21(5): 577-578.

Devaux, J., Delimony, D., Daoust, D., Legras, R., Mercier, J. P., Strazielle, C., Nield, E., (1985), "On the Molecular Weight Determination of a Poly (aryl-ether-ether-ketone) (PEEK)", *Polymer*, 26: 1994-2000.

Elvers, B., Hawkins, S., Schulz, G., (1992), *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 5th. ed., Weinheim, Switzerland.

Finocchiaro, P., Montaudo, G., Mertoli, P., Puglisi, C., Samperi, F., (1996), "Synthesis and Characterization of Poly (ether ketone) / Poly (ether sulfone) Alternating and Sequential Copolymers by Electrophilic Reactions", *Macromol. Chem. Phys.*, 197: 1007-1019.

Goodman, I., McIntyre, J. E., Russell, W., (1964), "Polymeric Ketones", *Brit. Pat.* 971, 227.

Hale, W. F., Farnham, A. G., Johnson, R. N., Clendinning, R. A., (1967), "Poly (aryl ethers) by Nucleophilic Aromatic Substitution. II. Thermal Stability", *J. Polym. Sci., Part:A-1*, 5: 2399-2414.

Han, Y., Chi, S. D., Kim, Y.H., Park, B. K., Jin, J., (1995), "Synthesis and Characterization of Novel Aromatic Poly(ether sulfone ketones)", *Macromolecules*, 28(4): 916-921.

Heppollette, R. L., Miller, J., (1956), " S_N Mechanism in Aromatic Compounds", *J. Chem. Soc.*, 2329-2334.

Hergenrother, P. M., Jensen, B. J., Havens, S. J., (1988), "Poly (arylene ethers)", *Polymer*, 29: 358-367.

Hsiao, S. H., Yang, C. P., (1990), "Synthesis of Sulfone-containing Polyamides by Direct Polycondensation with Triphenyl Phosphite", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 28: 2501-2508.

Iwakura, Y., Uni, K., Takiguchi, T., (1968), "Synthesis of Aromatic Polyketones and Aromatic Polyamide", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 6(12):3345-3355.

Jar, P. Y., Kausch, H. H., (1992), "Annealing Effects on Mechanical Behavior of PEEK", *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 30: 775-778.

Jennings, B. E., Jones, M. E. B., Rose, S. B., (1967), "Synthesis of Poly(arylene sulfones) and Poly(arylene ketones) by Reactions Involving Substitution at Aromatic Nuclei", *J. Polym. Sci., Part C*, 16: 715-724.

Jin, X., Bishop, M. T., Ellis, T. S., Karasz, F. E., (1985), "A Sulfonated Poly(aryl ether ketone)", *Br. Polym. J.*, 17(1): 4-10.

Johnson, R. N., Farnham, A. G., Clendinning, R. A., Hale, W. F., Merriam, C. N., (1967), "Poly (aryl ethers) by Nucleophilic Aromatic Substitution. I. Synthesis and Properties", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 5: 2375-2398.

Johnson, R. N., (1978), "Polyarylene Polyethers", *U.S.Pat.* 4, 108, 837.

Jones, M. E. B., (1977), "Polysulphones and Method of Preparation", *U. S. Pat.* 4, 008, 203.

Kim, E. J., Ohki, Y., (1995), "Ionic Behavior of DC Conduction in Polyetheretherketone", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1, 2: 74-83.

Kricheldorf, H. R., Bier, G., (1983), "New Polymer Synthesis. IX. Synthesis of Poly(ether sulfone)s from Silylated Diphenols or Hydroxybenzoic Acids", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21(8): 2283-2289.

Kricheldorf, H. R., Bier, G., (1984), "New Polymer Synthesis. II. Preparation of Aromatic Poly(ether ketone)s from Silylated Bisphenols", *Polymer*, 25(8): 1151-1156.

Livingston, A., Loudon, J. D., (1937), "The Action of Sulphinates on 1:5-dichloro-2:4-dinitrobenzene", *J. Chem. Soc.*, 246-249.

Loudon, J. D., Shulman, N., (1941), "The Mobility of Groups in Chloro nitro diphenyl sulphones", *J. Chem. Soc.*, 722-727.

March, J., (1992), *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure*, 4th. ad., J. Wiley and sons, Inc., New York.

Mark, F. H., Gaylord, N. G., (1969), *Encyclopedia of polymer science and technology*, John Wiley&Sons, New York.

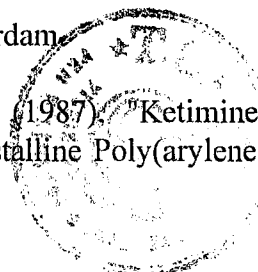
Mark, H. F., Othmer, D. F., Overberger, C. G., Seaborg, G. T., (1982), *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*, 3rd. ed. John Wiley&Sons, New York.

McGrath, J. E., Lyon, K. R., Davis, R. M., Texier, A., Güngör, A., (1994), "Fine Powders of Ketone-containing Aromatic Polymers and Process of Manufacture", *U. S. Pat.* 5, 357, 040.

McKetta, J. J., (1992), *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, Marcel Dekker, Inc., New York.

Miller, J., (1968), *Aromatic Nucleophilic Substitution*, Elsevier, Amsterdam.

Mohanty, D. K., Lowery, R. C., Lyle, G. D., McGrath, J. E., (1987), "Ketimine Modifications as a Route to Novel Amorphous and Derived Semicrystalline Poly(arylene



ether ketone) Homo- and Copolymers", Int. SAMPE Symp. Exhib., 32nd. (Adv. Mater. Technol. 1987): 408-419.

Mohanty, D. K., Wu, S. D., McGrath, J. E., (1992), "Synthesis and Characterization of Ketimine Functional Poly(ether ether) ketone, Networks", Polym. Prepr. 33(1): 352-354.

Newton, A. B., Rose, J. B., (1972), "Relative Reactivities of the Functional Groups Involved in Synthesis of Poly(phenylene ether sulfones) from Halogenated Derivatives of Diphenyl Sulfone", Polymer, 13(10): 465-474.

Odian, G., (1970), Principles of Polymerization, 2nd. ed., Mc Graw Hill, Inc., New York.

Olah, G. A., (1964), Friedel-Crafts and Related Reactions, Wiley-Interscience, New York.

Ostberg, G. M. K., Seferis, J. C., (1987), "Annealing Effects on the Crystallinity of Polyetheretherketone (PEEK) and Its Carbon Fiber Composite", J. Appl. Polym. Sci., 33: 29-39.

Pak, S. J., Lyle, G. D., Mercier, R., McGrath, J. E., (1993), "Synthesis and Characterization of Novel Toughened Thermosets Derived from Pendant Amines on the Backbone of Poly(arylene ether sulphone)s", Polymer, 34(4): 885-895.

Parker, A. J. Q., (1962), "Effects of Solvation on the Properties of Anions in Dipolar Aprotic Solvents", Quart. Rev., 16: 163-187.

Percec, V., Clough, R. S., Rinaldi, P. L., Litman, V. E., (1991), "Termination by Reductive Elimination in the Polyetherification of Bis(aryl chlorides), Activated by Carbonyl Groups, with Bisphenolates", Macromolecules, 24: 5889-5892.

Percec, V., Grigoras, M., Clough, R. S., Fanjul, J., (1995), "Synthesis of High Molecular Weight Poly(ether ketone)s by Polycondensation of Activated Bis(aryl chloride)s with Bisphenolates", J. Polym. Sci., Part:A, Polym. Chem., 33: 331-344.

Prime, R. B., Seferis, J. C., (1986), "Thermooxidative Decomposition of Poly(ether ether ketone)", J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett., 24(12): 641-644.

Rabek, J. F., (1980), Experimental Methods in Polymer Chemistry, John Wiley&Sons, New York.

Robeson, L. M., Crisafulli, S. T., (1983), "Microcavity Formation in Engineering Polymers Exposed to Hot Water", J. Appl. Polym. Sci., 28(9): 2925-2936.

Rose J. B., (1968), "Poly(arylene sulfones) and Poly(arylene ketones)", Chem. Ind., 15: 461-469.

Rose, J. B., Staniland, P. A., (1977), "Thermoplastic Aromatic Polyetherketones, a Method for Their Preparation and Their Application as Electrical Insulants", Eur. Pat. 0 001 879.

Rose Y. B., (1987), Synthesis of Poly (aryl ether ketones), in Recent Advances and Synthetic Aspects of Polymerization", M. Fontanille, A. Guyot, Eds. NATO; Dortrecht, the Netherlands, 207- 214.

Ross, S. D., Schwarz, M., (1955), "The Polymerization of O-(p-toluy) Benzoic Acid", J. Am. Chem. Soc., 77: 3020-3023.

Rossi, R. A., deRossi R. H., (1983), Aromatic Substitution by the $S_{RN}1$ Mechanism; American Chemical Society, Washington DC.

Sakaguchi, Y., Tokai, M., Kato, Y., (1993), "Synthesis of Poly(ether ketone) by Friedel Crafts Acylation: Effects of Reaction Conditions", Polymer, 34(7): 1512-1515.

Savéant, J. M., Nadjo, L., (1971), "Electrochemical Reduction of Substituted Benzophenones and Fluorenones in Media of Low Proton Availability Mechanism of the Reductive Cleavage of Bromo- and Chlorobenzophenones", J. Electroanal. Chem., 30(1): 41-57.

Schulze, S. R., Baron, A. L., (1969), "Kinetics of Solution Polycondensation of Aromatic Polyethers", Adv. Chem. Series, 91: 692-702.

Solomons, T. W. G., (1978), Organic Chemistry, John Wiley&Sons, Inc. New York.

Staniland, P. A., (1989), Poly (ether ketones) in Comprehensive Polymer Science, G. Allen, Ed., Pergamon Press, Oxfort.

Staniland, P. A., Wilde, C. J., Bottino, F. A., Pasquale, G. D., Pollicino, A., Recca, A., (1992), "Synthesis, Characterization and Study of the Thermal Properties of New Polyarylene Ethers", Polymer, 9, 33: 1976-1981.

Stober, E. J., Seferis, J. C., (1984), "Characterization and Exposure of Polyether-ether ketone (PEEK) to Fluid Environments", Polymer, 25(12): 1845-1852.

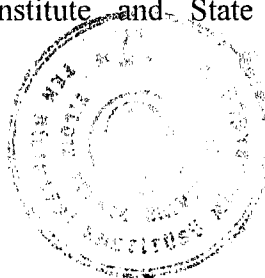
Sykes, P. A., (1975), A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry, Halsted Press, Oxfort.

Taylor, J. C., (1978), "Production of Aromatic Polyethers", U. S. Pat. 4, 105, 636.

Taylor, R., (1990), Electrophilic Aromatic Substitution, John Wiley&Sons, Oxfort.

Wang, J., Cao, J., Chen, Y., Ke, Y., Wu, Z., Mo, Z., (1996), "Crystallization Behavior of Poly(ether ether ketone)", J. Appl. Polym. Sci., 61: 1999-2007.

Wu, S. D., (1987), "Synthesis and Characterization of Modified Poly(arylene ether ether ketone) Copolymers", PhD Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg.



Wu, Z., Zheng, Y., Yu, X., Nakamura, T., Yosomiya, R., (1989), "Thermal and Viscoelastic Behavior of Poly(ether ether ketone) / Poly(ether sulfone) Blends", *Angew. Makromol. Chem.*, 171: 119-130.

Wu, Z., Zheng, Y., Yan, H., Nakamura, T., Nozawa, T., Yosomiya, R., (1989), "Molecular Aggregation of PEEK with PES Blends and the Block Copolymers Composed of PEEK and PES Components", *Die Angew. Makromol. Chem.*, 173: 163-181.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	05.10.1960	
Doğum Yeri	Samsun	
Lise	1973-1976	İzmir Kız Lisesi
Lisans	1976-1981	Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1988-1991	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı
Doktora	1991-1998	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Programı
Çalıştığı Kurumlar	1983-1986	Dr. Ekrem İşçimenler Kimya Sanayii
	1987-Devam ediyor	TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi Malzeme ve Kimya Teknolojileri Araştırma Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü