

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TOLUEN-2,4- DİİZOSİYANAT İLE DİHİDROPEROKSİT
VE DİOLLER ARASINDAKİ REAKSİYONLARIN VE KİNETİKLERİNİN
İNCELENMESİ

23904

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİM. MÜH. MERAL AYDIN

İSTANBUL 1992

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TOLUEN-2,4-DİİZOSİYANAT İLE DİHİDROPEROKSİT
VE DİOLLER ARASINDAKİ REAKSİYONLARIN VE KİNETİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Tez Savunma Tarihi : 19.10.1992

Tez Yöneticisi : Prof.Dr.Abdülkadir KUYULU

Jüri Üyeleri : Prof.Dr.Şeniz KABAN
Doç.Dr.Hüseyin YILDIRIM

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve beni sürekli destekleyerek çalışmalarımı yönlendiren değerli Hocam Prof.Dr.Abdülkadir KUYULU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde büyük emeği geçen, çalışma sürecinin her aşamasında göstermiş olduğu yakın ilgi ve yardımları için Sayın Doç.Dr.Hüseyin YILDIRIM'a teşekkür etmeyi bir görev sayarım.

Ayrıca çalışmalarla ilgilenen ve bana moral veren Sayın Yard.Doç.Dr.Seyfettin ERTURAN'a teşekkür ederim.

Meral AYDIN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v1
SUMMARY	v11
ŞEKİL LİSTESİ	v111
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
2.1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	4
2.2. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI	5
2.2.1. Kondensasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu	6
2.2.1.1. Basamaklı Polimerizasyon Reaksiyonlarının Kinetiği	7
2.2.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu	9
2.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu	10
2.2.2.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Kullanılan Başlatıcılar	10
2.2.2.1.2. Vinil Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması ve Kinetiği	11
2.2.2.2. İyonik Polimerizasyon	18
2.3. POLİMERİK MADDELERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI İLE İLGİLİ TANIMLAR	19
2.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ($\bar{M}_n$)	20
2.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ($\bar{M}_w$)	20
2.3.3. z-Ortalama Molekül Ağırlığı ($\bar{M}_z$)	21
2.3.4. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması ($\bar{M}_v$)	21
2.3.5. Molekül Ağırlığı Dağılımı	21

2.3.6. Molekül Ağırlığı ve Dağılımının Bulunmasında	
Kullanılan Yöntemler	22
2.4. PEROKSİKARBAMATLAR	22
2.4.1. Peroksikarbamatların Hazırlanması	22
2.4.2. Peroksikarbamatların Özellikleri	24
2.4.3. Peroksikarbamatların Bozunma Özellikleri	24
2.4.4. Organik Peroksitlerin Bozunma Özellikleri	25
2.5. POLİÜRETANLAR	26
2.5.1. Üretan Reaksiyonları	26
2.5.2. Diizosiyanatlar ile Örtme Reaksiyonu	31
2.5.3. Lineer Poliüretanlar	31
2.5.4. Ağ Yapılı Poliüretanlar	34
2.5.5. Üretan Reaksiyonlarının Kinetiği	36
BÖLÜM 3	37
3. DENEYSEL KISIM	37
3.1. KULLANILAN MADDELER	37
3.2. KULLANILAN ALETLER	38
3.2.1. Sabit Sıcaklık Banyoları	38
3.2.2. Vakum Etüvü ve Vakum Desikatörü	38
3.2.3. Infrared Spektrofotometresi (IR)	39
3.3. DENEYSEL YÖNTEM	39
3.3.1. Toluen-2,4-Diizosiyanat ile Luperox 2,5-2,5	
Arasındaki Reaksiyonlar	39
3.3.1.1. Ekvolan Miktarlarda Toluen-2,4-	
Diizosiyanat ile Luperox 2,5-2,5	
Arasındaki Reaksiyonlar	39

3.3.1.2. Ekvivalan Olmayan Miktarlarda Toluen-2,4-Diizosiyanat ile Luperox 2,5-2,5 Arasındaki Reaksiyonlar	40
3.3.2. Toluen-2,4-Diizosiyanat ile Bütandiol Arasındaki Reaksiyonlar	41
3.3.3. TDI-BD-TDI Dimerik Üretan ile Luperox 2,5-2,5 Arasındaki Reaksiyonlar	42
3.3.4. Peroksikarbamatların ve Üretanların Fizikokimyasal Karakterizasyonu.	44
3.3.4.1. İzosiyanat Analizi	44
3.3.4.2. Peroksijen Analizi	44
3.3.4.3. Spektroskopik Analiz	45
3.4. KİNETİK İNCELEME	46
3.4.1. Toluen Diizosiyanat ile Bütandiol Arasındaki Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi	46
BÖLÜM 4	47
DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA	47
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Bu çalışmada, Luperox 2,5-2,5 (2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi hegzan) ile TDI (Toluen-2,4-diizosiyanat) ekivalan ve ekivalan olmayan miktarlarda, katalizörsüz ve bir katalizör (T-12, dibütil kalay dilaurat) yardımı ile uygun koşullar altında reaksiyona sokuldu. Reaksiyonun yürüyüş mekanizması sıcaklığa bağlı olarak incelendi.

Toluen-2,4-diizosiyanat molekülündeki izosiyanat gruplarından birincil izosiyanat grubunun reaksiyon yeteneği, ikinci izosiyanat grubunun reaksiyon yeteneğinden daha büyüktür. Bunu belirlemek için 1,4-Bütandiol, TDI ile ekivalan olmayan miktarlarda katalizörsüz ve katalizör (T-12, dibütil kalay dilaurat) yardımı ile uygun koşullar altında reaksiyona sokuldu. İzosiyanat grupları ile sonlandırılmış dimerik üretanlar elde edildi. Ayrıca reaksiyonun yürüyüş kinetiği incelendi.

Çalışmanın son aşamasında ise; Toluen-2,4-diizosiyanatın ikincil izosiyanat gruplarının Luperox 2,5-2,5 molekülündeki hidroperoksit grupları ile reaksiyona girme koşulları incelenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla izosiyanat grupları ile sonlandırılmış dimerik üretan ile Luperox 2,5-2,5 ekivalan olmayan miktarlarda, katalizör (T-12, dibütil kalay dilaurat) yardımı ile çeşitli sıcaklıklarda reaksiyona sokuldu.

Reaksiyonların her aşamasında, reaksiyonların yürüyüşü örneklerden alınan IR-Spektrumları ile izlendi. Reaksiyon ürünleri fizikokimyasal yöntemlerle karakterize edildi.

SUMMARY

In this study, Luperox 2,5-2,5 (2,5-dimethyl-2,5-dihydroperoxyhexane) was reacted with equivalent and excess of TDI (tolylene-2,4-diisocyanate) without and with catalyst (T-12, dibutyltindilaurate) under the same reaction conditions. The mechanism of these reactions was investigated depending on the temperature.

The reactivity of first isocyanate group on the tolylene-2,4-diisocyanate is higher than second isocyanate group. To determine this, 1,4-butanediol was reacted with excess of TDI (2,4-Tolylene diisocyanate) without and with catalyst (T-12, dibutyltindilaurate) under the same reaction conditions. Dimeric urethanes terminated with isocyanate groups were prepared. Reaction kinetics of both of these reactions were investigated.

On the last part of this study; The reaction conditions between second isocyanate group of the tolylene diisocyanate and hydroperoxide groups of Luperox 2,5-2,5 were investigated. Dimeric urethane with isocyanate end groups was reacted with excess of Luperox 2,5-2,5 with catalyst (T-12, dibutyltindilaurate) at different temperatures.

The reactions were followed by IR-Spectroscopy. The reaction products were characterized with physicochemical methods.

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1- TDI-L-TDI Örneğinin IR-Spektrumu	51
Şekil 2- TDI-BD-TDI Örneğinin IR-Spektrumu	52
Şekil 3- İzosiyanatın Harcanma Hız Grafiği	54



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Fiziksel ve optik aletlerin gelişmesi ile birlikte polimerik maddelerin yapısı, karakterizasyonu ve fiziksel özelliklerinin belirlenmesi gerçekleşti. Polimerik maddeler, özelliklerinin belirlenmesi ile de, endüstride önemli bir yer tutmaya ve çok çeşitli amaçlar için kullanılabilme özelliklerine sahip oldular. Bir tek monomerden elde edilen homopolimerlerin, uygulama alanları sınırlı olduğu halde, iki veya daha fazla monomerin birlikte polimerizasyonu ile elde edilen kopolimerler, değişik özellikleri bir arada bulundurdıkları için endüstride geniş ölçüde kullanılırlar. Örneğin stirenin, metilmetakrilat ile olan kopolimeri plastik materyal olarak kullanılırken, bütadien ile olan kopolimerleri ise hem plastik hem de elastomer olarak kullanılır.

Kopolimer türleri içerisinde blok kopolimerler önemli bir yer tutar. Zira blok kopolimerler, homopolimerler veya rastgele kopolimerlere kıyasla çok farklı özellikler gösterirler ve her polimer türünün belirgin özelliklerini korurlar.

Blok kopolimer sentezinde en basit yol çeşitli son grupları bulunan polimerleri uygun şartlarda reaksiyona sokarak, son grupların bağlanması işlemine dayanır. Szwarc ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve sonlanmamış makroradikallerin

bulunduğu yaşayan polimerlerden anyonik polimerizasyonla blok kopolimer sentezleri önemli bir yöntem olarak bilinmektedir (1,2). Ayrıca endüstriyel ölçölere varmamakla beraber, sonlanmamış makroradikallerden blok kopolimerlerin hazırlanma yöntemleri de bulunmuştur (3,4).

Peroksikarbamat başlatıcıların kullanılması ile blok kopolimer sentezinde yeni bir yöntem, Tobolsky ve Rembaum tarafından geliştirilmiştir (5). Bu yöntemde, düşük molekül ağırlıklı polieterler veya poliestерler, önce aromatik diizosiyanatlarla daha sonra da organik yapıllı hidroperoksitlerle reaksiyona sokulmuştur (6,7). Elde edilen peroksikarbamatlar vinil monomerlerinin polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılıp blok kopolimerler hazırlanmıştır.

Aromatik diizosiyanatlarla elde edilen peroksikarbamatların saf halde ayrılmaları güçtür. Bu güçlük, muhtemelen reaksiyon koşullarının denetlenememesinden kaynaklanmaktadır. Alifatik diizosiyanatlarla peroksikarbamatların sentezi, Baysal ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiş olup yüksek verimlerle elde edilmiş ve renksiz ürünler olduğu görölmüştür (8-13).

Polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılan peroksikarbamatların, benzoil peroksit kadar etkin başlatıcılar olduğu ancak başlatıcıya zincir transferi yaptığı görölmüştür (11-13).

Bu çalışmada aromatik bir diizosiyanat olan toluen-2,4-diizosiyanat ile alifatik bir dihidroperoksit olan 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi hegzan arasında ekivalan ve ekivalan olmayan miktarlarda başlatılan reaksiyonlar incelenmeye ve reaksiyon koşulları saptanmaya çalışılmıştır. Oda sıcaklığında reaksiyonun

kesinlikle gerçekleşmediği görülmüştür. Bu sebeple reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığının çok altına çekilmeye çalışılmış ancak 0°C ve altındaki sıcaklıklarda dihidroperoksitin kristallenerek ayrılmasından dolayı çalışılamamıştır. Deneysel verilere göre; reaksiyon belli bir sıcaklıkta başlatılıp, belli bir süre bu sıcaklıkta yürüyen reaksiyonun daha sonra sıcaklığının yükseltilmesi ile gerçekleştiği gözlenmiştir.

Toluen-2,4 - diizosiyanat ile 2,5-dimetil-2,5-dihidroperoksi hegzan arasındaki reaksiyonun güçlüğü, toluen-2,4 - diizosiyanattaki izosiyanat gruplarından birincil (2.pozisyonu) grubun reaktivitesinin yüksek olmasından kaynaklandığı muhtemeldir. Bu amaçla toluen-2,4-diizosiyanat 1,4-bütandiol ile ekivalan olmayan miktarlarda (3/1) uygun koşullarda reaksiyona sokularak birincil izosiyanat gruplarının diol ile bağlanması gerçekleştirildi. Reaksiyon gerçekleştirilirken reaksiyonun kinetiği de incelendi. Kinetik verilere göre; reaksiyonun başlangıcında birincil izosiyanat gruplarının hızlı bir şekilde reaksiyona girerek diizosiyanatın harcandığı, belli bir dönüşümden sonra ise diizosiyanatın tükenme hızının yavaşladığı gözlenmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen izosiyanat ile sonlandırılmış dimerik üretan saflaştırıldı ve fizikokimyasal yöntemlerle karakterize edildi. İzosiyanat uçlu dimerik üretan, 2,5-dimetil- 2,5-dihidroperoksi hegzan ile ekivalan olmayan miktarlarda uygun koşullarda reaksiyona sokulduğunda reaksiyonun gerçekleştiği gözlendi. Elde edilen üretan ve peroksikarbamat yapıllı ürün saflaştırıldı ve fizikokimyasal yöntemlerle karakterize edildi.

BÖLÜM 2

2.1. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

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

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

Yüksek polimerler kovalent bir yapı gösterirler. Bu maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafından ileri sürüldü (14). Staudinger, polistiren ve polioksimetilen (paraformaldehid) için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri verdi. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddelerin kimyasının ve fiziğinin gelişmesinde çok faydalı olmuştur.

Günlük hayatımızda yer alan polimerik malzemeler geniş bir grubu kapsamaktadır. Bu polimerik malzemeler fiziksel ve

mekanik özelliklerine göre üç ana sınıfa ayrılır.

- 1- Plastikler
- 2- Elyaf lar
- 3- El asfomerler

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

2.2. POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

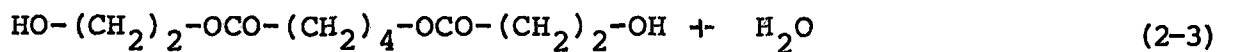
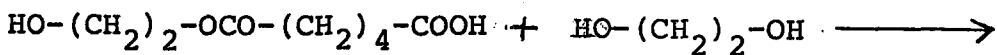
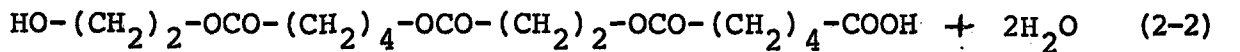
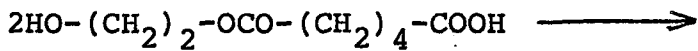
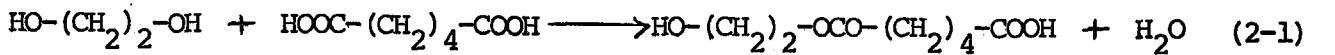
Polimerler büyük molekül ağırlıklı maddelerdir. Polimer molekül lerini oluşturmak üzere birbirberi ile kovalent bağ lar- la bağlanan küçük molekül lere monomer denir. Monomer molekül- lerinden başlayarak polimer molekül lerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir. Sentetik polimerlerin elde edilmesinde iki tür polimerizasyon reaksiyonlarından yararlanılır.

1. Kondensasyon (Basamaklı) Polimerizasyonu
2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

2.2.1. Kondensasyon Polimerizasyonu

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

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



Monomer reaksiyonun başında tükenir. Reaksiyonun herhangi bir aşamasında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur. Reaksiyon süresince polimerin molekül ağırlığı da sürekli olarak artar. Bu nedenle yüksek molekül ağırlığı için uzun reaksiyon süreleri gereklidir. Polikondensasyon reaksiyonlarının bir özelliği de reaksiyonların tersinir olmasıdır. Reaksiyon ürünlerinin ortamdan uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer yönüne kayar ve ürünün molekül ağırlığı artar. Bu tür reaksiyonlara girecek fonksiyonel gruplar ekivalan miktarlarda kullanılmaz ise yüksek molekül ağırlığına erişilemez.

2.2.1.1. Basamaklı Polimerizasyon Reaksiyonlarının Kinetiği

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonlarını incelemek için, iki fonksiyonlu grubu bulunan glikoller ile iki-karboksilli asitler arasındaki esterleşme reaksiyonunu örnek olarak ele alalım. Reaksiyon ortamına kuvvetli bir asit ayrıca katılmamışsa, esterleşmeye uğrayan asit molekülleri katalizör etkisi yapar. Poli-esterleşme reaksiyonunun hızı,

$$-d[\text{COOH}]/dt = k[\text{COOH}]^2[\text{OH}] \quad (2-4)$$

olarak yazılabilir. Karboksil ve hidroksil gruplarının C konkantrasyonları eşit ise, yukarıdaki denklem,

$$-dC/dt = k.C^3 \quad (2-5)$$

şeklinde gösterilir.

Kinetik incelemelerle,

$$2kt = \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \quad (2-6)$$

integre edilmiş hız denklemi elde edilir (15). Burada C_0 karboksil ve hidroksil gruplarının başlangıç konsantrasyonunu, k ise reaksiyon hız sabitini gösterir. Reaksiyonun ilerlemesini bir p parametresi ile gösterirsek (2-6) denklemi,

$$2C_0^2 .kt = 1/(1-p)^2 - 1 \quad (2-7)$$

şeklinde gösterilir. p parametresi, t zamanında reaksiyona girmiş olan fonksiyonlu grupların kesri olarak tanımlanır. $1/(1-p)^2$ değerlerinin zamana karşı çizilen grafiği bir doğrudur.

İki fonksiyonlu monomerler arasında ilerleyen lineer bir poliesterleşme reaksiyonunda yan reaksiyonların bulunmadığını ve ortamdaki hidroksil ve karboksil gruplarının eşit sayılda alındığını varsayalım. Reaksiyona girmemiş karboksil gruplarının sayısı sistemdeki N toplam molekül sayısına eşit olacaktır. Asit ya da glikol grupları ayrı ayrı yapı birimleri olarak tanımlanırsa, başlangıç alınan karboksil gruplarının sayısının, toplam yapı birimlerinin N_0 sayısına eşit olacağı görülür. Bu durumda, $\bar{X}_n$ ile verilen polimerizasyon derecesi sayı-ortalaması için,

$$\bar{X}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-p} \quad (2-8)$$

bağıntısı yazılabilir.

Polimerin molekül ağırlığını istenilen duyarlılıkla denetleyebilmek için stokiometrik dengesizliği kesinlikle ayarlamak gerekir. Başlangıçta alınan fonksiyonlu grupların oranı eşdeğerlikten uzak tutulursa elde edilecek polimerin molekül ağırlığı çok küçük olur. İki-fonksiyonlu gruplardan oluşan A-A ve B-B monomerleri arasında ilerleyen bir basamaklı polimerizasyon reaksiyonunda, başlangıçta alınan grupların oranı r ise, polimerizasyon derecesi sayı ortalaması için,

$$\bar{X}_n = \frac{\text{Birimlerin Sayısı}}{\text{Moleküllerin Sayısı}} = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (2-9)$$

bağıntısı yazılabilir. Bu bağıntının $p = 1$ olduğu hal, reaksiyonun tamamlandığı durumdur ve polimerizasyon derecesi sayı-ortalaması ifadesi,

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1-r} \quad (2-10)$$

şeklini alır. Basamaklı polimerizasyon reaksiyonları denge reaksiyonlarıdır. Polimerizasyon ürünü çeşitli molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin bir karışımıdır.

2.2.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma Polimerizasyonu, kullanılan başlatıcılara bağlı olarak serbest radikal veya iyonik polimerizasyon olmak üzere ikiye ayrılır.

2.2.2.1. Serbest Radikal Polimerizasyonu

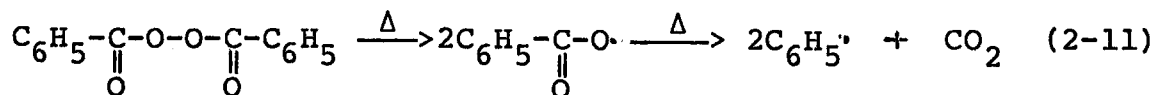
Serbest radikal polimerizasyonu katılma polimerizasyonunun bir türüdür. Bazı koşullarda kararsız maddelerin parçalanması ile meydana gelen serbest radikaller vinil monomerlerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Zinciri başlatacak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

Bir başlatıcı uygun koşullarda parçalandığında monomerdan daha aktif radikaller veren bir bileşiktir. Meydana gelen radikallerin monomerle reaksiyona girerek aktif merkez oluşturacak kadar kararlı olması gerekir. Çünkü radikalın meydana gelmesi ile yok olması çok kısa sürede olur. Etkin radikal, monomerle reaksiyon verecek kadar ortamda kalabilen radikaldır.

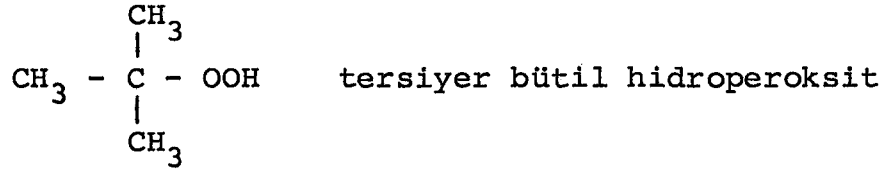
2.2.2.1.1. Serbest Radikal Polimerizasyonunda Kullanılan Başlatıcılar

1) Organik Peroksitler

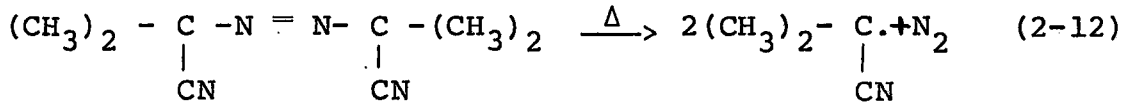
a) Benzoil Peroksit



b) Hidroperoksitler



2) Azo Başlatıcıları



Azobisizobütironitril

3) Anorganik Peroksitler ve Persülfatlar: Na_2O_2 , BaO_2 ve H_2O_2

Persülfatlar $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$. Genellikle sulu ortamdaki polimerizasyonlarda kullanılır.

4) Yüksek Enerjili Işınlr: α, β, γ, x ışınlrı ile radikal meydana getirilebilir.

5) Isı etkisi ile de polimerleşme olmaktadır. Monomer yüksek sıcaklığa kadar ısıtılırsa polimerleşme başlar.

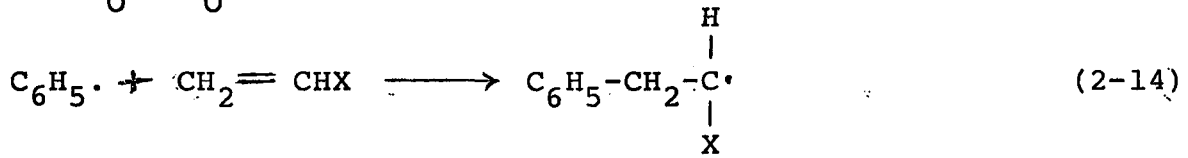
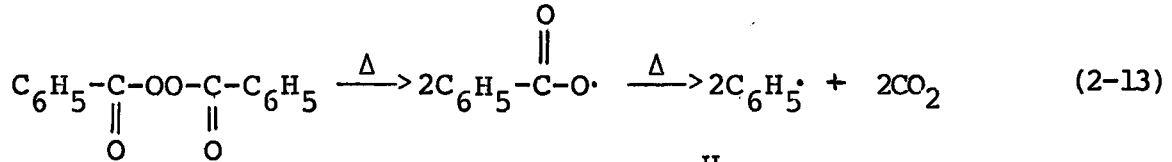
2.2.2.1.2. Vinil Radikal Polimerizasyonunun Mekanizması
ve Kinetiği

Vinil radikal polimerizasyonu bir zincir reaksiyonu olup, başlama, çoğalma ve sonlanma basamakları üzerinden ilerler.

Başlama;

Benzoil peroksit gibi organik peroksitler, 2,2-bisazoizo-butironitril gibi azo bileşikleri, ışınlandırma veya ısı etki-

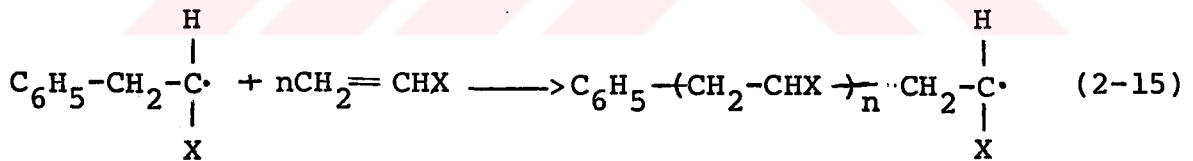
si altında, zayıf bağlarının homolitik ayrışması sonucunda serbest radikaller verirler. Bu serbest radikaller vinil monomerlerinin bulunduğu bir ortamda çifte bağla reaksiyona girer ve zincir başlatıcı radikalın oluşmasını sağlar.



Zincir başlatıcı radikal

Çoğalma;

Başlama basamağında meydana gelen zincir radikali monomer moleküllerinin katılması ile büyür. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce, bazen binlerce monomer birimi zincire katılabilir.

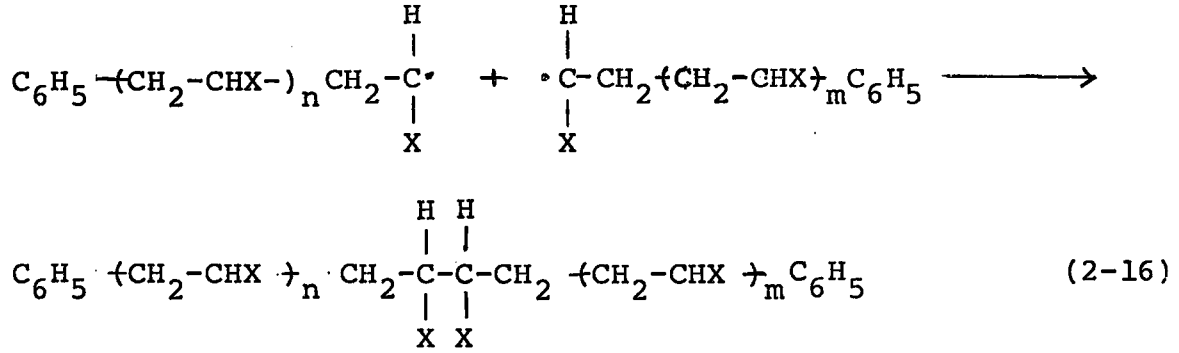


Sonlanma;

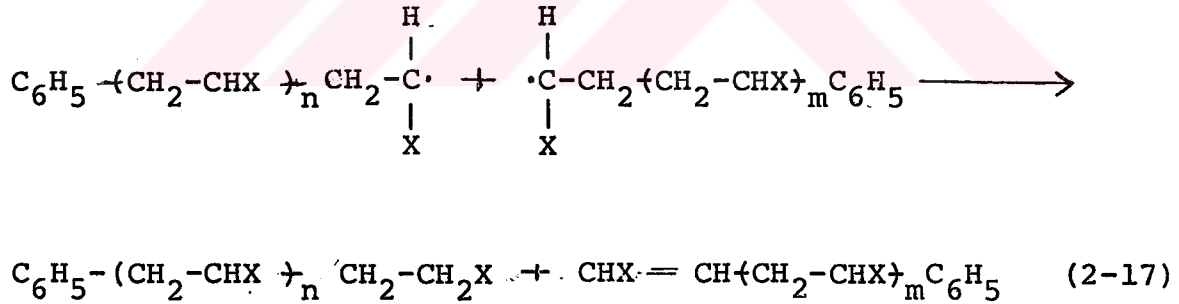
Büyümekte olan polimer zincirinin çoğalması bir noktada durur. Çünkü radikallerin birbirleri ile reaksiyon vererek elektron-çiftli bir kovalent bağ oluşturmaları ve böylece radikal aktifliğini yitirmeleri yönünde büyük eğilim vardır. Böyle olmasa idi, ortamdaki bütün monomer tükeninceye kadar çoğalma sürüp giderdi. Sonlanma, radikaller arasındaki reaksiyonla radikal merkezlerinin birbirlerini yok etmesi biçiminde belirir.

Sonlanma basamağı üç türlü olabilir:

1) Birleşme ile sonlanma (Kombinasyon): İki radikalin birbiri ile bağlanmasıdır.



2) Orantısız Sonlanma (Disproporsiyonlama): Burada hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir. Bu moleküllerden birinde doymuş ötekinde ise doymamış son gruplar bulunmaktadır.



3) Transfer Reaksiyonları ile Sonlanma: Büyümekte olan zincir radikalinin ortamda bulunan çözücüye, monomere, başlatıcıya veya oluşan polimer molekülüne transferi ile de sonlanma gerçekleşebilir.

Serbest radikal polimerizasyonu için önerilen mekanizmaya göre polimerizasyon başlama, çoğalma, sonlanma ve transfer

reaksiyonlarından geçerek son bulur. Reaksiyonları aşağıdaki gibi gösterebiliriz.

Başlama:



Çoğalma:



.....

.....



Sonlanma üç şekilde olabilir:

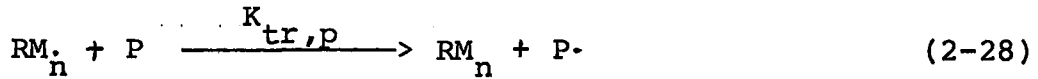
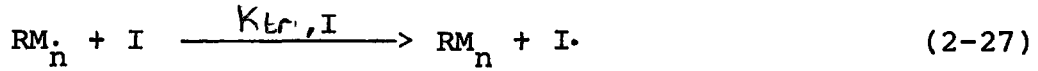
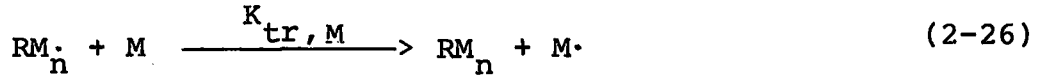
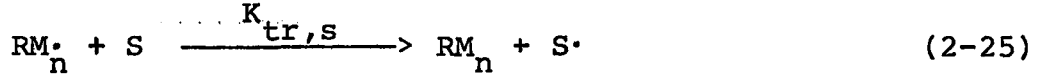
1. Birleşme ve sonlanma:



2. Orantısız sonlanma:



3. Transfer Reaksiyonları ile Sonlanma:



Bu denklemlerde S, M, I ve P çözücü, monomer, başlatıcı ve polimer moleküllerini, $R^\bullet$ oluşan serbest radikali, $RM_n^\bullet$ büyüyen zincir radikalini ve k_d , k_p , k_{tc} , k_{td} , $k_{tr,S}$, $k_{tr,M}$, $k_{tr,I}$, $k_{tr,P}$ de ilgili reaksiyonların hız sabitlerini göstermektedir.

Reaksiyon hızları:

Başlama hızı R_i ,

$$R_i = \left(\frac{d[M]}{dt} \right)_i = 2.f.k_d.[I] \quad (2-29)$$

k_d başlatıcı olarak kullanılan maddenin kendiliğinden birinci mertebe homolitik parçalanmasının hız sabitidir. Herbir homolitik parçalanma da iki primer radikal meydana geldiği için 2 faktörü denkleme girmiştir. f ise başlatıcının etkinlik faktörü olup, polimer zincirlerinin oluşmasında etkin olan primer radikallerin kesrini gösterir.

Reaksiyon başladığında, polimerizasyon sisteminde, başlatıcının parçalanması ile oluşan serbest radikallerin konsantrasyonu yükselir. Her çeşit serbest radikalın konsantrasyonu;

$$\Sigma [RM_n^*] = [C^*] \quad \text{ile gösterilirse} \quad (2-30)$$

Çoğalma hızı R_p ,

$$R_p = -\left(\frac{d[M]}{dt}\right)_i = k_p \cdot [C^*] [M] \quad (2-31)$$

Sonlanma hızı,

$$R_t = 2(k_{tc} + k_{td}) [C^*]^2 \quad (2-32)$$

şeklinde gösterilir. Kararlı hal prensibine göre büyümekte olan polimer radikallerinin başlama hızı, bu radikallerin ortadan kaybolma hızına eşit olacaktır. $R_i = R_t$ alınabilir.

$$2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I] = 2 \cdot (k_{tc} + k_{td}) [C^*]^2 \quad (2-33)$$

serbest radikallerin konsantrasyonunu gösteren $[C^*]^2$ terimi (2-33) denkleminde çekilip (2-31) denkleminde yerine yazılır, sa;

$$[C^*]^2 = \frac{f \cdot k_d \cdot [I]}{(k_{tc} + k_{td})} \quad (2-34)$$

$$R_p = k_p \cdot \left(\frac{f \cdot k_d \cdot [I]}{(k_{tc} + k_{td})} \right)^{1/2} \cdot [M] \quad (2-35)$$

Polimerizasyon derecesi ($\bar{P}_n$)

$$\bar{P}_n = \frac{\text{Büyüme Hızı}}{\sum \text{ölü polimer veren bütün reaksiyon hızları}}$$

$$\bar{P}_n = \frac{k_p [C^*] [M]}{k_{tc} [C^*]^2 + 2k_{td} [C^*]^2 + k_{tr,M} [C^*] [M] + k_{tr,S} [C^*] [S] + k_{tr,I} [C^*] [I]} \quad (2-36)$$

C_M monomere, C_I başlatıcıya, C_S çözücüye transfer sabitleri olarak tanımlanırsa,

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p}, \quad C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p}, \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p}$$

(2-33) denkleminde $[I]$, (2-31) denkleminde $[C^*]$ çekilip (2-36) denkleminde yerine konulup gerekli düzenlemeler yapılırsa genel polimerizasyon bağıntısı elde edilir (15).

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = A \frac{R_p}{[M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{R_p^2}{K^2 [M]^3} \quad (2-37)$$

2.2.2.2. İyonik Polimerizasyon

Zincir reaksiyonu polimerizasyonu serbest radikal mekanizmasından başka, iyonik yollarla da ilerleyebilir. Polimerizasyon sırasında, zincir taşıyıcılar karbonyum iyonları ise bu tür polimerizasyona "katyonik polimerizasyon" zincir taşıyıcılar, karbanyonlar ise bu tür polimerizasyonlara da "anyonik polimerizasyon" denir.

Hemen bütün vinil monomerleri radikal polimerizasyonuna uğrar. Buna karşın iyonik polimerizasyon oldukça seçimlidir. Alkoksi, fenil, vinil, 1-1-dialkil gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler, kationik mekanizma ile polimerleşirler. Nitril, karboksil gibi elektron çekici grupları bulunan monomerler anyonik polimerizasyona uğrayabilir. Büyümekte olan zincirin anyonik veya kationik son gruplarının kararlı olabilmesi çok kesin koşulları gerektirdiğinden iyonik polimerizasyon seçimli bir olaydır.

İyonik polimerizasyonların kinetiği ve mekanizması radikal polimerizasyonlar kadar ayrıntılı olarak açıklanmış ve aydınlatılmış değildir. Genellikle, heterojen inorganik katalizörlerin reaksiyon ortamında bulunması bu reaksiyonların incelenmesini güçleştirir. Ayrıca çok hızlı ilerleyen iyonik polimerizasyonlar, sistemde çok küçük konsantrasyonlarda bulunan kokatalizörler ile öteki safsızlıklardan büyük ölçüde etkilenirler. Bu nedenle çok kez tekrarlanabilen kinetik verilerin sağlanması güçtür.

Anyonik ve katyonik polimerizasyonların birçok ortak yönleri vardır. Her ikisi de, bazı iyonik türlerin reaksiyon ortamında oluşmasına ve monomer katarak büyümesine dayanır. Anyonik polimerizasyon sisteminde büyümekte olan bir zincirin anyonik ucunun yakınlarında bir pozitif karşı-iyon, katyonik polimerizasyonda ise negatif karşı-iyon bulunur.

İyonik polimerizasyonlarda başlama ve sonlanma reaksiyonları çok çeşitli yollar üzerinden ilerler. İyonik polimerizasyonlarda sonlanma basamağı, büyümekte olan polimer zincirlerinin monomoleküler bir reaksiyona, ya da monomere veya çözücüye transferi ile gerçekleşir.

2.3. POLİMERİK MADDELERİN MOLEKÜL AĞIRLIĞI İLE İLGİLİ TANIMLAR

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

En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimeri karakterize edebilmek için, ortalama molekül ağırlığı ile, molekül ağırlığı dağılımını belirtmek gerekir. En önemli ortalama molekül ağırlıkları şunlardır.

2.3.1. Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması ($\bar{M}_n$)

Molekül ağırlığı sayı ortalaması, donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmatik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemler ile ve uç grup analizleri ile elde edilir.

Bu ortalama değer her boydaki polimer zincirlerin sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile elde edilir.

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2-38)$$

N_i ve M_i sırasıyla "i" ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı ve molekül ağırlığıdır.

2.3.2. Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması ($\bar{M}_w$)

Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması tayininde ışık saçılması, ultrasantrifüj ve sedimantasyon gibi yöntemler kullanılır.

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

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} \quad (2-39)$$

W_i "i" ile gösterilen fraksiyonun ağırlık kesridir.

2.3.3. z-Ortalama Molekül Ağırlığı ($\bar{M}_z$)

Çok yaygın olarak kullanılmayan bu ortalama değer ultrasantrifüj yöntemiyle ölçülür. .

$$\bar{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (2-40)$$

2.3.4. Molekül Ağırlığı Viskozite Ortalaması ($\bar{M}_v$)

Bu ortalama değer, polimerin uygun bir çözücünde hazırlanan çözeltisi ile viskozite ölçümlerinden elde edilir (16).

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_i \cdot M_i^{a+1}}{\sum N_i \cdot M_i^a} \right]^{1/a} \quad (2-41)$$

2.3.5. Molekül Ağırlığı Dağılımı

Molekül ağırlığı sayı, viskozite, ağırlık ortalama için verilen bağıntılar dikkatle incelendiğinde, yüksek molekül ağırlıklı monomerlerin bu sıraya göre giderek önem kazandığı görülür. Heterojen bir polimer için,

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

olur. Molekül ağırlığı dağılımının bir ölçüsü olan $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ oranı heterojenlik indisi olarak bilinir.

2.3.6. Molekül Ağırlığı ve Dağılımının Bulunmasında

Kullanılan Yöntemler.

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve dağılımının bulunması için çeşitli yöntemler kullanılır. Bu yöntemler koligatif özelliklerin (buhar basıncındaki düşme, kaynama noktasındaki yükselme, donma noktasındaki alçalma, ozmatik basınç) ölçülmesine dayanan yöntemler, uç grup analizi, ışık saçılması yöntemi, viskozite yöntemi ve jel geçirgenlik kromatografisi olarak sıralayabiliriz. Burada yapılan deneysel çalışmada uç grup analizi yöntemi kullanılmıştır. Sayıca ortalama molekül ağırlığının bulunmasında yaygın olarak kullanılan bu yöntemin uygulanabilmesi için, polimer moleküllerinde tayin edilebilecek karboksil, hidroksil, amino, aldehit, ester gibi uç grupların bulunması gerekir. Zincir boyu ne olursa olsun her polimer molekülü üzerinde belli sayıda tayin edilebilecek uç grupları vardır. Uygun bir teknikle örneğin titrasyon ile uç grup sayısı tayin edilerek sayıca ortalama molekül ağırlığı bulunur.

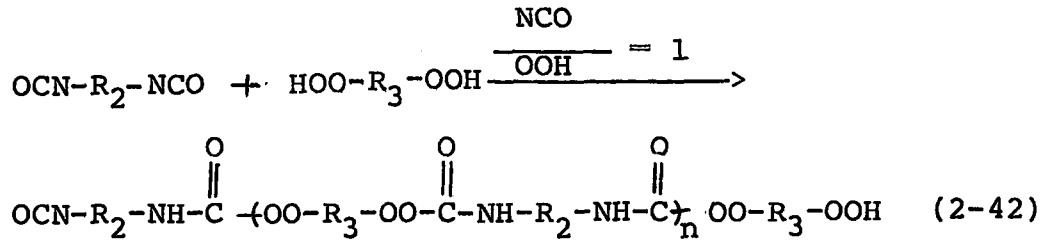
2.4. PEROKSİKARBAMATLAR

2.4.1. Peroksikarbomatların Hazırlanması

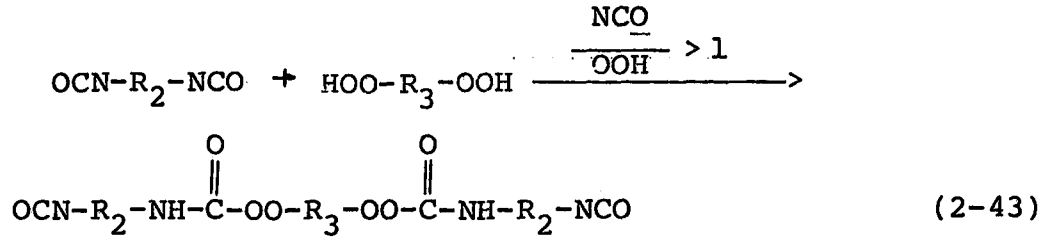
Peroksikarbomatların hazırlanmasında genel olarak iki yöntem kullanılır (17).

Yöntem I

Bu yöntemde, bir diizasiyanat ile bir dihidroperoksit ekivalan miktarlarda veya ekivalan olmayan miktarlarda, uygun koşullar altında reaksiyona sokularak polimerik veya dimerik yapılı peroksikarbomatlar elde edilebilir.



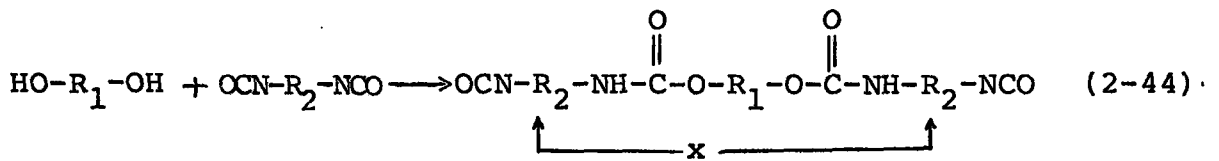
Polimerik Peroksikarbamat



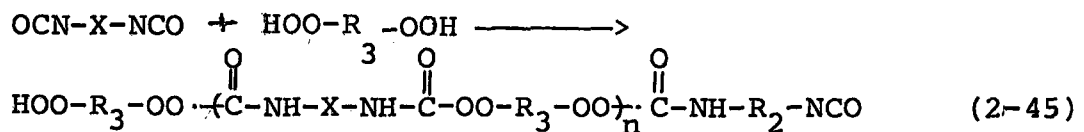
Dimerik Peroksikarbamat

Yöntem II:

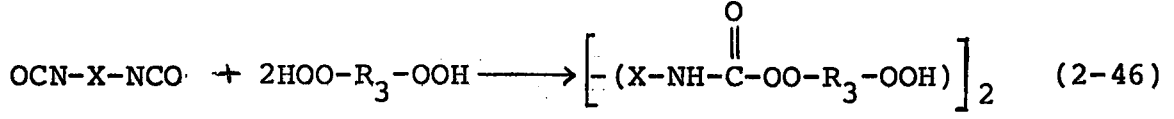
Son yıllarda yapılan çalışmalarla geliştirilen bu yöntemde, polimerik peroksikarbamatların eldesi için, iki ucundan hidroksil grupları bulunan düşük molekül ağırlıklı polieter veya poliesterler önce diizosiyanatlarla reaksiyona sokulmuştur. Bu yöntemle elde edilen ürün, daha sonra dihidroperoksitlerle ekivalan veya ekivalan olmayan oranlarında reaksiyona sokularak polimerik peroksikarbamatlar sentez edilmiştir (5,9,18).



a) (Polimerik diizosiyanat/Dihidroperoksit) = 1



b) (Polimerik diizosiyanat/Dihidroperoksit) < 1



2.4.2. Peroksikarbamatların Özellikleri

Genellikle termoplastik elastomerler, ilgi çekici özelliklere sahip ABA tipi blok kopolimerlerdir. Yeni bir yöntemle blok kopolimer sentezinde başlatıcı olarak peroksikarbamatlar geniş ölçüde kullanılmıştır (5,18). Bu blok kopolimerler, yapılarında camsı özelliklerle kauçuk özelliklerini bir arada bulundurdıkları için elde edilecek materyal her parçanın karakteristik özelliklerine de sahip olacaktır. Kauçuksu bileşen darbeye karşı direnci artıracak, camsı bileşen ise geniş bir sıcaklık bölgesinde yüksek bir esneklik modülü sağlayacaktır.

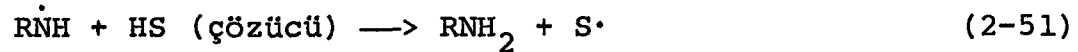
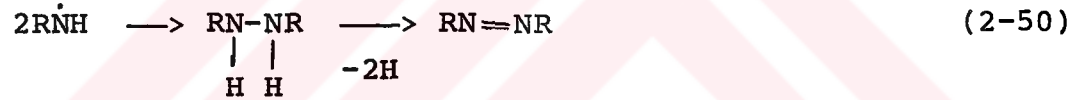
1964 yılında Tobolsky ve arkadaşları tarafından blok kopolimer sentezi için ileri sürülen yöntemde endüstriyel ürünü olarak sağlanabilen düşük molekül ağırlıklı glikoller, önce diizosiyanatlar ile sonra hidroperoksitlerle reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen polimerik peroksikarbamatların ısı ile bozunmaları sonucu oluşan serbest radikaller, vinil monomerlerinin polimerizasyonu için başlatıcı olarak kullanılır ve blok kopolimerler hazırlanır.

2.4.3. Peroksikarbamatların Bozunma Özellikleri

Peroksikarbamatlar, yapılarında -NH-C(=O)-OO- grubunu içeren organik bileşiklerdir. Bu bileşikler organik peroksitler gibi

ısıya dayanıksızdırlar ve 80-140 °C arasında ısıtıldıklarında daha çok karbondioksit vererek hızla bozunurlar. Peroksikarbamatların bozunma hızları, genellikle birinci mertebededir (19, 20, 21).

Mesrobian ve arkadaşları tarafından peroksikarbamatların çözeltilerde bozunma kinetiğinin aşağıdaki şekilde olabileceği belirtilmiştir (22).



2.4.4. Organik Peroksitlerin Bozunma Özellikleri

Genel olarak peroksitler, molekülde birbirine bağlı en az iki oksijen atomu içeren bileşiklerdir. Organik peroksitler, hidrojen peroksitteki hidrojenlerin yerine organik köklerin (alkil, aril) geçmesiyle meydana gelen bileşiklerdir. Yapılarına ve -O-O- bağına komşu olan gruplara göre sınıflandırılırlar.

Organik peroksitler, ısı, ışık veya başka maddelerle reaksiyona girerek bozunabilen kararsız bileşiklerdir. Bozunabilen

bu kararlı bileşikler serbest radikaller üreterek bir çok zincir reaksiyonlarını başlatabildiği için, polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılır.

Genel olarak, ROOR' yapılı bir organik peroksitte parçalanma yeri O-O bağıdır. Peroksijen bağları diğer organik bağlara kıyasla daha zayıftırlar ve hemen hemen enerjinin herhangi bir şeklinin absorpsiyonuyla kolayca bozunabilirler. Peroksijen bağını ayrıştırmak için gerekli enerji, molekül yapısına göre değişmekte olup genel olarak $25-40 \text{ kcal mol}^{-1}$ dolaylarındadır. Peroksijen molekülü enerji absorplamasından sonra farklı yüklü iyonlara ayrılırsa bu olaya heterolitik ayrılma, eğer molekül iki radikale ayrılırsa homolitik ayrılma denir.

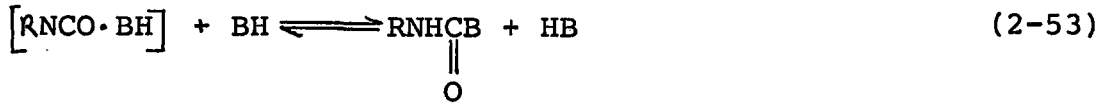
Radikaller tarafından başlatılan reaksiyonun şekli ne olursa olsun, bütün radikaller tekrar birleşme ya da bölüşme (orantısız sonlanma) reaksiyonları ile kaybolurlar. Bir radikalın ortalama yarı ömrü çok kısadır. Bu nedenle çözeltide radikal konsantrasyonu çok küçüktür.

2.5. POLİÜRETANLAR

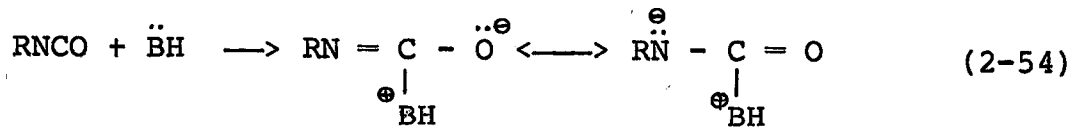
2.5.1. Üretan Reaksiyonları

İzosiyanat grubunun karbon-azot çifte bağı, aktif hidrojen atomu içeren, su, alkoller, fenoller, tiyoller, aminler, amidler ve karboksilik asitler gibi fonksiyonel gruplarla iyonik katılma reaksiyonuna uğrar. Katalizör olmadığında bu reaksiyonların genellikle izosiyanat ve ilave edilen bileşiği içeren ara bir kompleks oluşumuyla ilerlediği düşünülmektedir. Bu

mekanizmaya göre, ara kompleks ürüne ilave edilenin ikinci bir molekülüyle tutunur. Bu yüzden reaksiyon izosiyanata göre birinci mertebeden, aktif hidrojene göre ise ikinci mertebeden-
dir. Spektroskopik yöntem ve izotop etkiler gibi kinetik incelemeler bu ara kompleksin varlığını destekler (23).

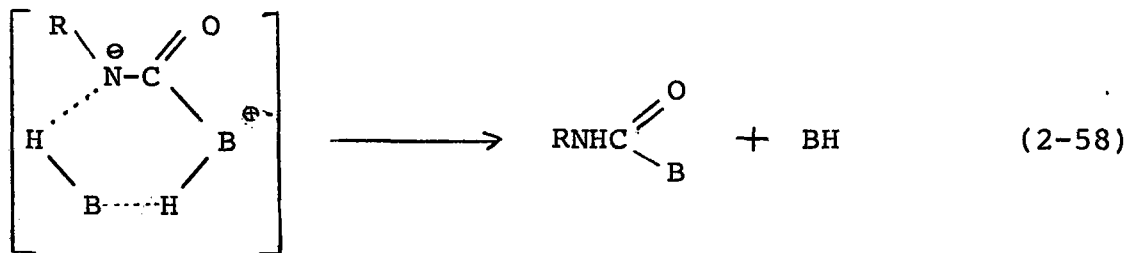
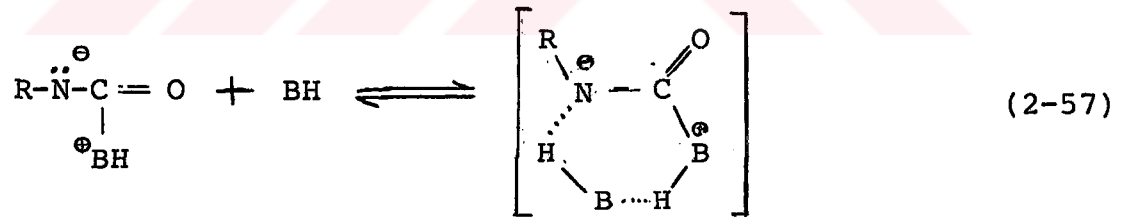
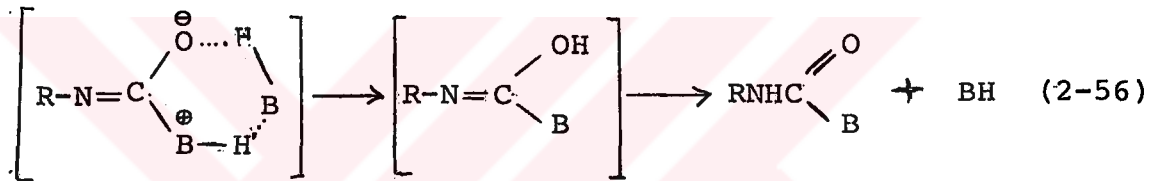
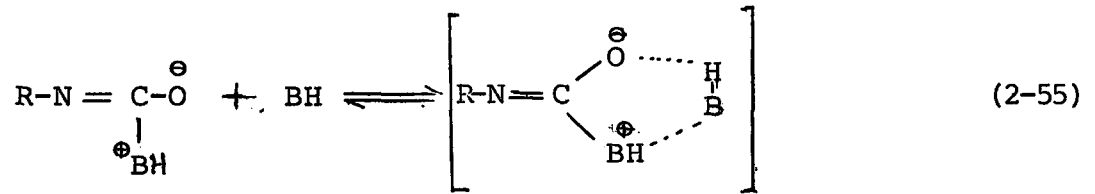


Reaksiyon katalizör esaslıdır. Bu nedenle katalizör reaktif ara komplekse izosiyanat fonksiyonel grubu ile birleşir. Katalizlenmemiş reaksiyon için izosiyanat molekülündeki elektron çekici gruplar ve aktif hidrojen molekülündeki elektron verici gruplar, katalizlenmiş gibi reaksiyon hızını arttırır. Bu yapısal etkiler katalizlenmemiş reaksiyonda hidrojen bağlı kompleksin olmadığı bir ara ürün gösterir. Aslında ara ürün, aktif hidrojen bileşiği veya katalizör yardımıyla elektron çifti verebilen bir yapıdadır.



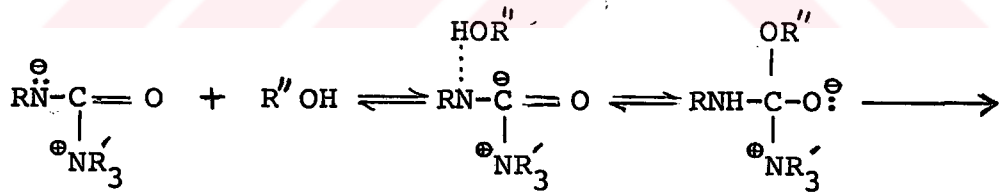
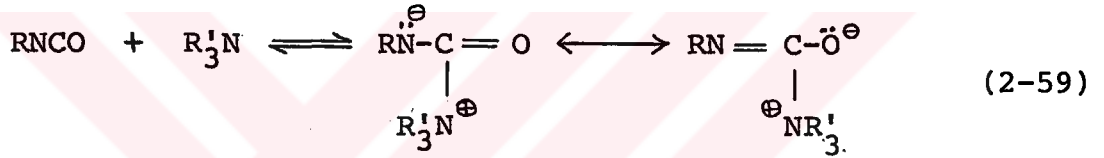
Eğer (2-54) deki yapı kompleks için kabul edilirse aktif hidrojenli serbest molekülle reaksiyonla ürüne dönüşüm (2-55) veya (2-57) deki gibi bir hidrojen başının oluşumuyla gerçekleşir. Bunu hızlı proton değişimi ve kompleksin bozulması ta-

kip eder (2-56 -veya 2-58). Hidrojen bağı oluşumu iki şekilde mümkündür. Ara kompleksteki izosiyanat fonksiyonunun ya oksijen atomuna (2-55), ya da azot atomuna (2-57) bağlanması ile gerçekleşir.



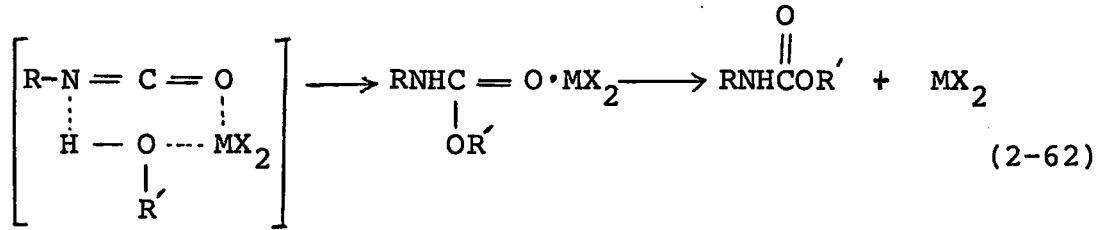
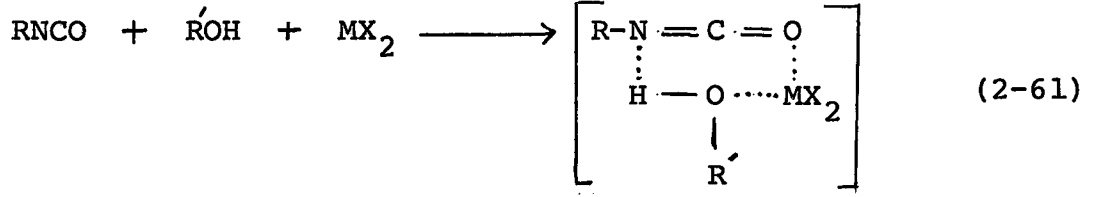
Bir izosiyanat ile bir alkolün üretan formundaki reaksiyonunun çok çeşitli asitler ve bazlar tarafından, özellikle

tersiyer aminler, karboksilik asitler ve metal tuzları tarafından katalizlendiği bilinmektedir. Bu reaksiyonların herbirinin mekanizması kendi kendine katalizlenme reaksiyonu için önerilenden farklı olabilir. Fakat her üçü de esas olarak benzer. Tersiyer amin katalizörü, benzer olarak bir ara ürün oluşumunu içerir (2-54). Amin ve izosiyanat arasında kovalent bağ oluşumu (2-59) ve ara ürünün ürethane dönüşümü orto ester tip-
li bir bileşiğin oluşumu ve daha sonra aminin ayrılmasını içerebilir (2-60).

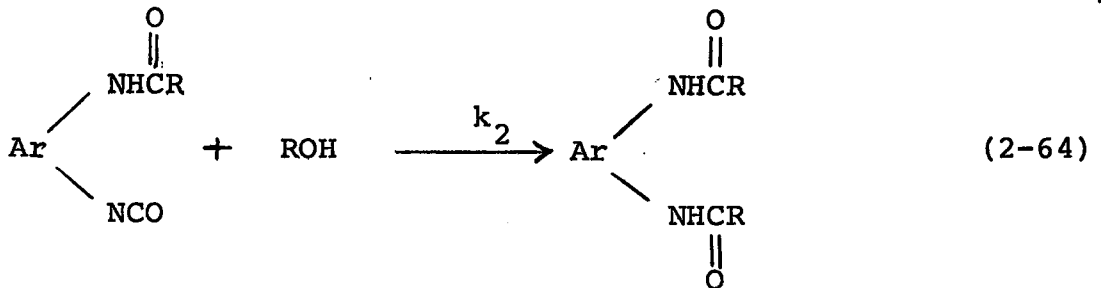
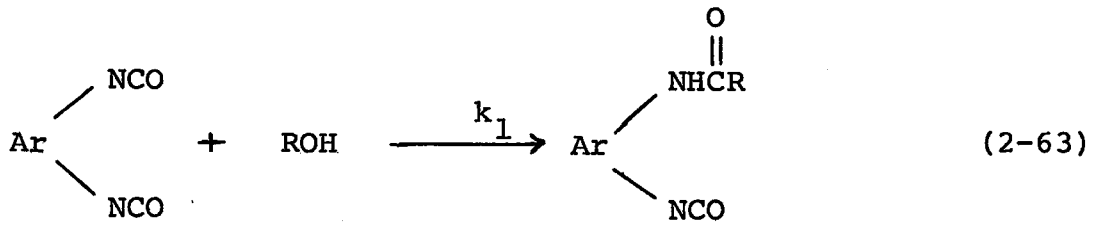


Metal tuz katalizörleri, aktivitede, amin katalizörlerinden daha büyük seçicilik gösterirler. Çünkü ara kompleks izosiyanat ve alkol moleküllerinin ikisini içerebilir. (2-61). Bu ara ürün kolaylıkla ürethane vermek üzere bozunur (2-62). Metal katalizörün tipi ve konsantrasyonu, alkolün yapısı ve kullanılan

çözücünün reaksiyonda önemli rol oynadığı bilinir.



Üretan oluşum hızındaki alkol veya izosiyanattaki yapısal değişim etkileri üzerine bir dizi çalışma yapılmıştır. Bu araştırmaların pek çoğu verilen alkolle aril ve alkil diizosiyanatların reaktifliği ile ilgilidir. Sonuçlar diizosiyanat ve glikollerden poliüretanların oluşumu için düşünülen mekanizmaya direkt olarak uygulanabilir. Aromatik diizosiyanatlar için, üretana dönüşmüş ilk izosiyanat grubunun reaksiyon hızı, ikinci izosiyanat grubununkinden daha büyüktür.

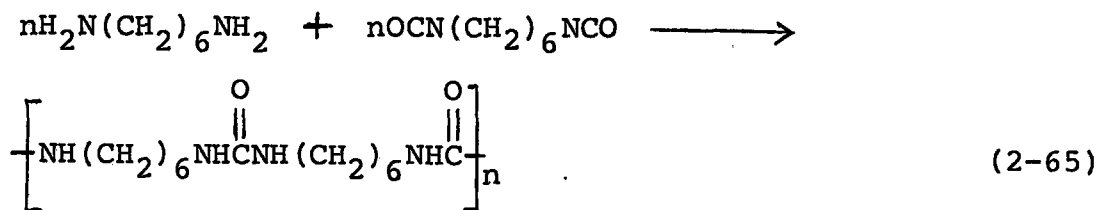


2.5.2. Diizosiyanatlar ile Örtme Reaksiyonu

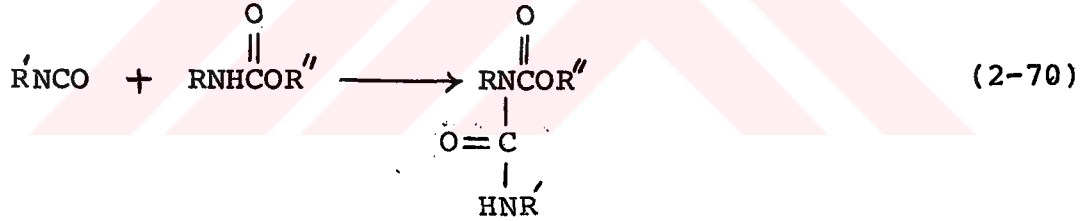
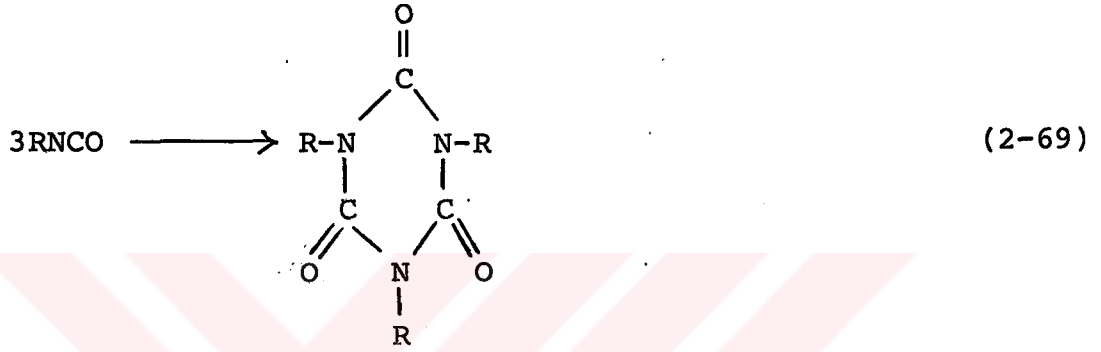
Reaksiyon süresince oluşan diizosiyanatla örtülmüş pre-polimerlerin, reaksiyona girmemiş hidroksil grupları ile kondensasyon yaparak zincir uzaması reaksiyonuna eğilim göstermesi nedeni ile karmaşıktır. Böylece zincir uzamasına uğrayan molekül türleri üre oluşması reaksiyonlarına girerek daha büyük moleküllerin oluşmasına yol açabilir. Bu nedenle, reaksiyon tamamlandığında, karışımında, -NCO grupları ile sonlanmış çeşitli büyüklükte propolimer molekülleri yanında, reaksiyona girmemiş diizosiyanat molekülleri de bulunabilir. Diizosiyanatlarla dioller arasında ekivalan olmayan miktarlarda başlatılan reaksiyonlarda zincir uzamasının gerçekleşmemesi için, ekivalan olmayan miktarlarda katılan fonksiyonlu gruptan sonsuz miktarda katıldığı takdirde zincir uzaması olmayan dimerik yapıların elde edilmesi mümkün olabilir (9).

2.5.3. Lineer Poliüretanlar

Yüksek molekül ağırlıklı ilk lineer poliüretan, poliamidlerin lif oluşturma özelliklerine benzetmeye çalışılması sırasında Bayer tarafından 1937'de hazırlanmıştır. Aynı zamanda ve aynı amaç için lineer poliüreler diizosiyanat ile diaminlerin (2-65) reaksiyonu ile hazırlanmıştır (23).



Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen hazırlamalarda bile izosiyanat fonksiyonel gruplarının yan reaksiyonları mümkündür. Bunlar çapraz bağlanma ve dallanmanın oluşumuna veya fonksiyonel grupların dengesizliğine yönelir. Örneğin, izosiyanat grupları yüksek sıcaklıkta trimerleşmeye (2-69) ve allofonat oluşumuna (2-70) yönelir.



Genelde, bu yan reaksiyonlar bazik veya asidik katalizör olmaksızın 120°C'din altındaki reaksiyon sıcaklıklarının kullanılmasıyla giderilebilir.

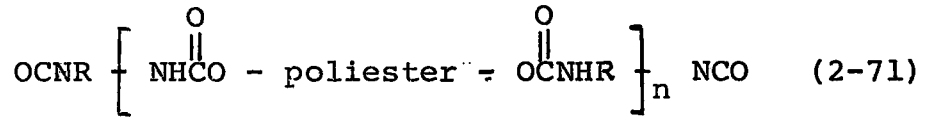
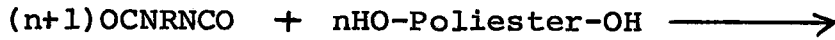
Diizosiyanat monomerlerinin çok az aşırısı, izosiyanat gruplarına yönelik yan reaksiyonlar nedeniyle, çözelti polimerizasyonu reaksiyonlarındaki maksimum molekül ağırlığının kazanılmasında yararlıdır.

2.5.4. Ağ Yapılı Poliüretanlar

Ağ yapılı poliüretanlar genel olarak iki yöntemle hazırlanabilir:

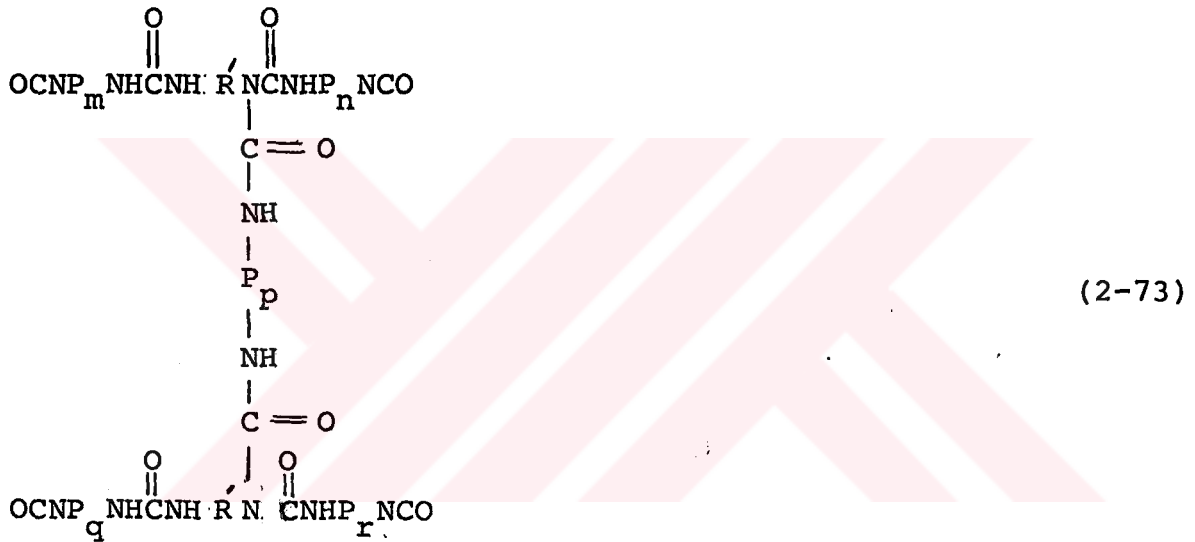
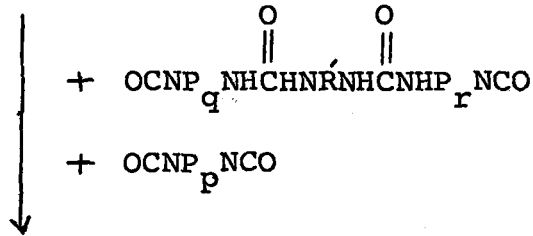
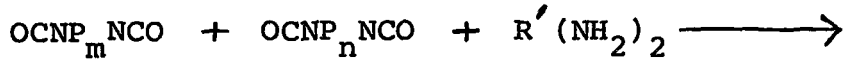
1. Az miktarda polifonksiyonel alkol varlığında diizosiyanat ve glikolün basamaklı polimerizasyonu ile veya
2. Üretan gruplarının ikincil reaksiyonuyla elde edilmiş yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin çapraz bağlanma ve diizosiyanatın aşırısı ile son grupları hidroksil içeren düşük molekül ağırlıklı polimerlerin reaksiyonuyla.

İkinci yöntemle üretilmiş polimerler tamamen poliüretana benzemezler. Fakat bazı üretan bağlarını içerirler. Zincir uzama ve karşıt bağlanma reaksiyonları veya üretan oluşumuyla ilgili olan reaksiyonları kapsar.

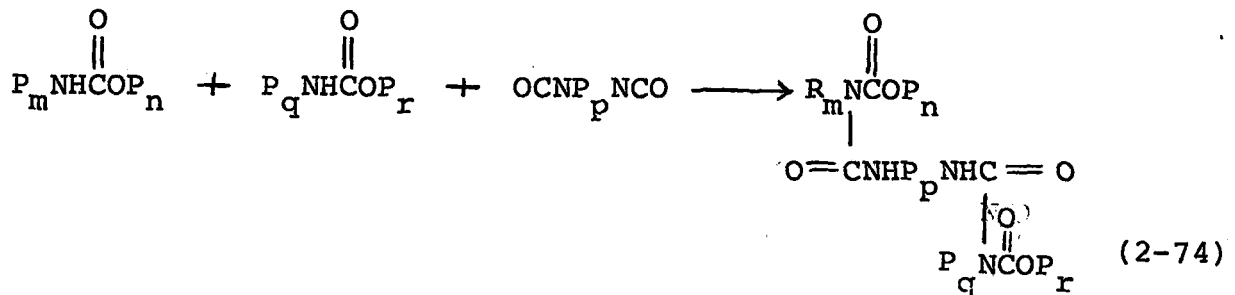


(2-71) deki gibi oluşmuş lineer polimerler aşağıdaki şekilde karşıt bağlanır ve uzarlar:

- 1) İzosiyanat son gruplarının diaminler ile olan reaksiyonu sonucu oluşan (2-72) üre bağları içeren yapıya, benzer bir yapı, reaksiyona girmemiş izosiyanatların katılmasıyla karşıt bağlanır (2-73).



2. Üretan bağları içeren ve uzayan polimer zincirleri reaksiyona girmemiş izosiyanat grupları ile reaksiyona girerse, üretan bağları allofonata dönüşür ve karşıt bağlanırlar.

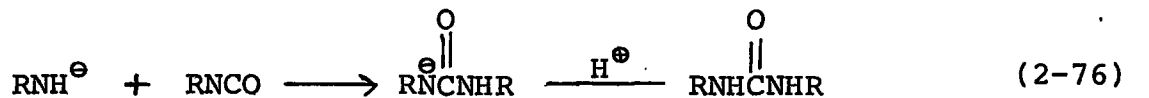
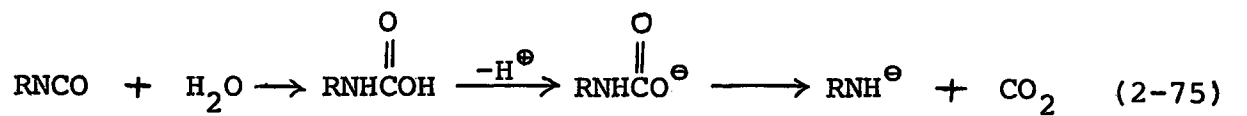


2.5.5. Üretan Reaksiyonlarının Kinetiği

İzosiyanat ilavesini kapsayan adım adım büyüyen polimerizasyonu 1) Politiyokarbamatların hazırlanması, dimerkaptanlardan poliüretanların S analogları 2) Diaminlerden poliürelerin hazırlanması 3) Dioksimlerden "imine" oksit tipi polimerin hazırlanması şeklinde gruplandırabiliriz.

Politiyokarbamatlar iki yolla hazırlanmışlardır: 1) Çözeltideki diizosiyanatlara dimerkaptanların ilavesiyle 2) Ara yüzey polikondensasyon tekniğiyle, bis (klorotiyolformat)'ın diaminler ile karbonil katılma-eliminasyon reaksiyonuyla. İki yol da aynı tekrarlanan birimli polimerleri verir. Diizosiyanat yolu daha yüksek verim verir, bis (klorotiyolformat) yolu ise daha yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hazırlanmasını sağlar.

Suyun izosiyanat grubuna ilave reaksiyonunun mekanizması detaylı olarak bilinmemektedir. Fakat ikinci bir izosiyanat grubunun ilavesi, üre yapısına dönüşmesi, ara oluşumun bir amid veya amin anyonu olduğunu açıkça gösterir.



BÖLÜM 3

3. DENEYSEL KISIM

3.1. KULLANILAN MADDELER

a) 2,5-Dimetil- 2,5-dihidroperoksi hegzan (Luperox 2,5-2,5)

Lucidol Divison, Penwalt Crop, ürünü olup, karbon tetra-klorürden kristallendirildi. Peroksijen miktarı, teorik miktarın %98 olduğu peroksijen analizi ile bulundu.

b) Toluen-2,4 - diizosiyonat (2,4-TDI)

Merck A.G. ürünü idi. Kullanılmadan önce vakum distilasyonunu ile saflaştırıldı. İzosiyonat analizi ile saflığının %99 olduğu bulundu.

c) 1.4-Bütandiol

Merck A.G. ürünü idi. Saflığı %98 olup daha fazla saflaştırılmaksızın kullanıldı.

d) Dibütilkalay dilaurat (T-12)

Fluka A.G. ürünü idi. Katalizör olarak saflaştırılmaksızın kullanıldı.

e) Dibütilamin (DBA), buzlu asetik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit, dimetilförmamid ; potasyum iyodür, sodyum karbonat, sodyum tiyosülfat, fosfor pentaoksit Merck A.G. ürünleri olup saflaştırılmadan kullanıldı.

f) Karbon tetraklorür Atabay Kimya ürünüdür. Dikloroetan, izopropil alkol, hegzan , tetrahidrofuran, toluen Merck A.G. ürünleri olup kullanılmadan önce fraksiyonlu kolonda saflaştırıldı. Çözücülerin sabit kaynama noktalarındaki fraksiyonları alındı.

g) Azot gazı Habaş A.Ş.'den sağlandı. Nem tutucu sistemlerden geçirilerek kullanıldı.

3.2. KULLANILAN ALETLER

3.2.1. Sabit Sıcaklık Banyoları

Peroksikarbamatın sentez edilmesi aşamaları, ısııl bozunma kinetiği incelemeleri için gereken sabit sıcaklık ortamı, çeşitli banyolarda sağlandı. Oda sıcaklığının üzerindeki sabit sıcaklıklar için Kotterman marka su banyosu kullanıldı. Oda sıcaklığının altındaki sabit sıcaklıklar için, içinde monoetilen glikol sıvısı bulunan Julabo FP 35 marka banyo kullanıldı.

3.2.2. Vakum Etüvü ve Vakum Desikatörü

Bu çalışmada elde edilen ürünleri belirli sıcaklıklarda vakumda kurutmak amacıyla Nüve-Ev 018 marka vakum etüvü ve

Heraeus marka vakum desikatörü kullanılmıştır. Üzerinde sabit sıcaklık ayar sistemi ve bir manometre mevcuttur. Vakum etüvünün ve vakum desikatörünün basıncını istenilen değere düşürmek için Vacuubrand-RD2 model bir vakum pompası kullanılmıştır.

3.2.3. Infrared Spektrofotometresi (IR)

Bu çalışmada Nicalet Instrument Corporation FT IR spektrofotometresi 510 P kullanılmıştır. Alet 4000 ile 400 cm^{-1} dalga sayıları arasında örneklerin spektrumunu verebilmektedir. Örneklerin spektrumları kBr tabletleri kullanılarak çekilmiştir.

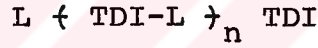
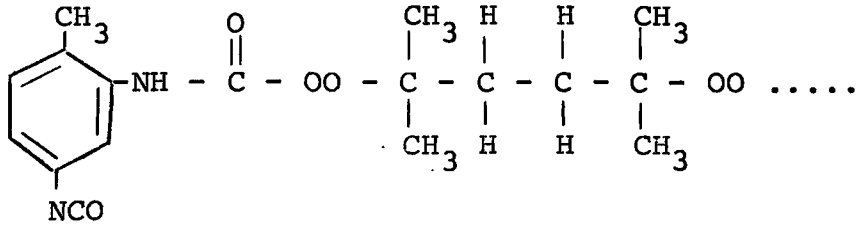
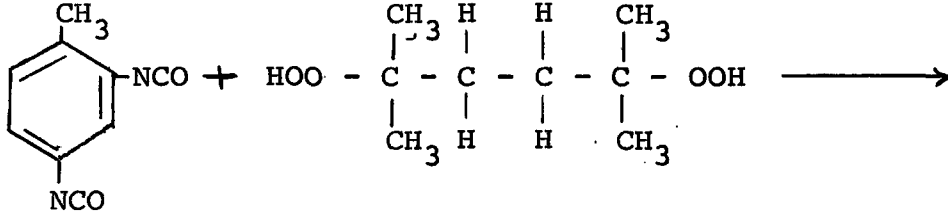
3.3. DENEYSEL YÖNTEM

3.3.1. Toluen-2,4-Diizosiyanat ile Luperox 2,5-2,5 Arasındaki Reaksiyonlar

3.3.1.1. Ekivalan Miktar da Toluen-2,4-Diizosiyanat ile Luperox 2,5-2,5 Arasındaki Reaksiyonlar

16 mmol TDI ile 16 mmol Luperox 2,5-2,5 50ml dikloroetan- da çözüldü. Çözeltiye 3 damla T-12 katalizörü ilave edilerek, azot atmosferinde, karanlıkta 6°C da 96 saat reaksiyona sokuldu. 96 saat sonunda çözeltiye 2 mmol TDI ilave edilerek reaksiyon aynı koşullar altında 24 saat daha sürdürüldü. Reaksiyon ürünü iki kez distillenmiş hegzanda çöktürüldü, süzüldü, yıkan- dı ve vakum desikatöründe, oda sıcaklığında bir gece kurutulup tartıldı. Verim %42 bulundu. Elde edilen ürün çözücülerde çö- zünmediği için peroksijen ve izosiyanat analizleri yapılamadı.

Gerçekleşmesi düşünülen yapı formülü:



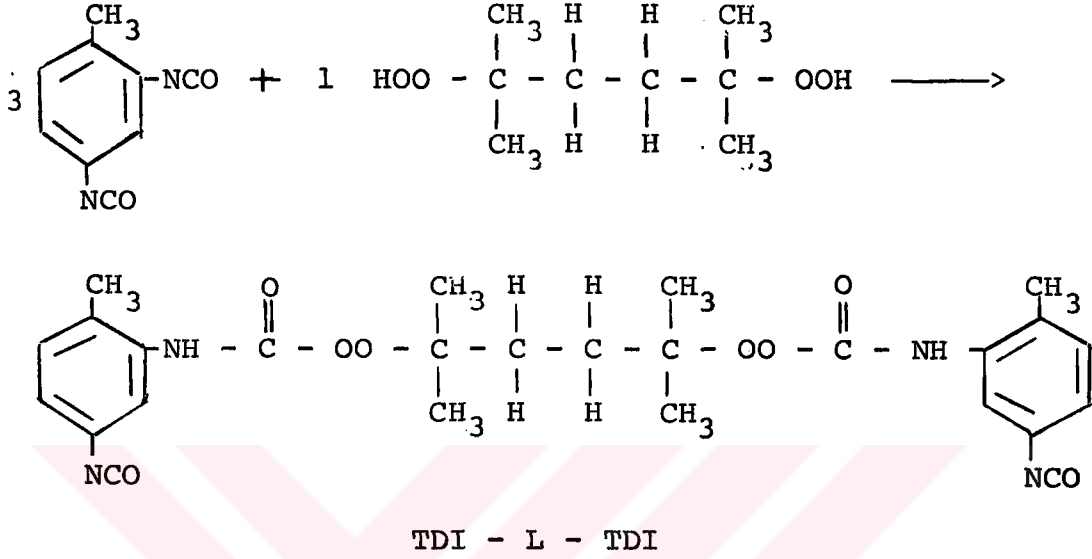
3.3.1.2. Ekvallon Olmayan Miktarlarda Toluen-2,4-Diizosiyanat ile Luperox 2,5-2,5 Arasındaki Reaksiyonlar

24 mmol TDI ile 8 mmol Luperox 2,5-2,5 50 ml dikloro etanda çözüldü. Çözeltiye 3 damla T-12 katalizörü ilave edilerek, azot atmosferinde, karanlıkta, 0°C de 96 saat reaksiyona sokuldu. Bu süre sonunda sıcaklık 4°C artırılarak, reaksiyona 240 saat daha devam edildi. Reaksiyon ürünü iki kez distillenmiş hegzanda çöktürüldü, süzüldü, yıkandı ve vakum desikatöründe, oda sıcaklığında bir gece kurutulup tartıldı. Verim %62 olarak elde edildi. Molekül ağırlığı izosiyanat ve peroksijen analizlerinden sırası ile 1215 ve 1139 g mol⁻¹ olduğu hesaplandı.

Yukarıdaki reaksiyon aynı koşullarda katalizörsüz olarak gerçekleştirildi. Verim %41.5 bulundu. Molekül ağırlığı perok-

sijen analizinden 1906 g mol^{-1} olduğu hesaplandı.

Yapı formülü:



İkinci aşamada 48 mmol TDI ile 16 mmol Luperox 2,5-2,5 100 ml dikloroetanda çözüldü. Çözeltiye 3 damla T-12 katalizörü ilave edilerek, azot atmosferinde, karanlıkta 6°C da 96 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon ürünü iki kez distillenmiş hegzanda çöktürüldü, süzüldü, yıkandı ve vakum desikatöründe, oda sıcaklığında bir gece kurutulup tartıldı. Verim %76 bulundu. Elde edilen ürün çözücülerde çözünmediği için peroksijen ve izosiyanat analizleri yapılamadı.

3.3.2. Toluen-2,4-Diizosiyanat ile Bütandiol Arasındaki Reaksiyon

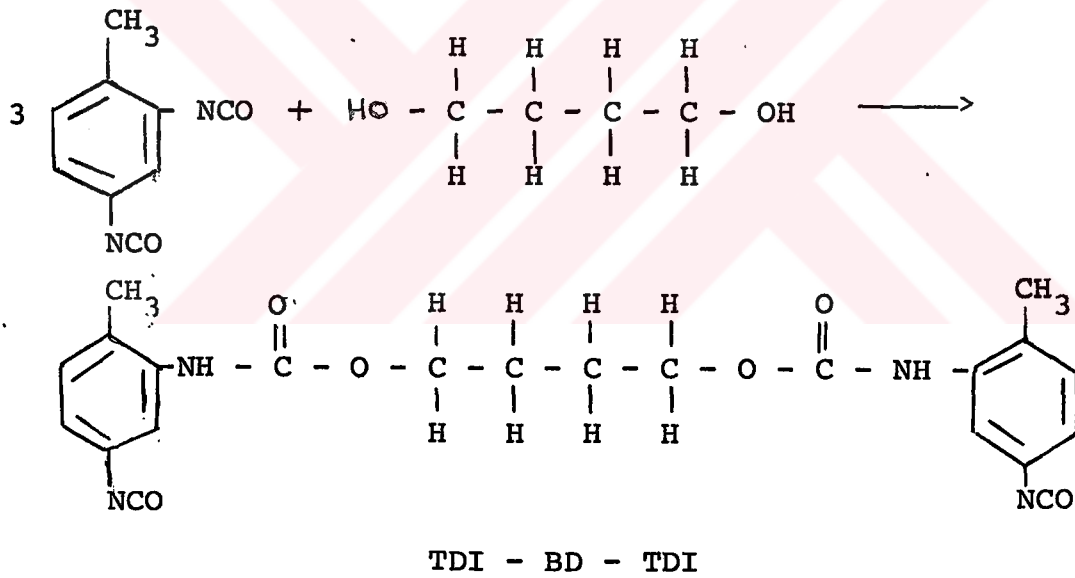
(Dimerik yapılı Üretan Sentezi TDI-BD-TDI)

24 mmol TDI (üç kat) ile 8 mmol bütandiol 30 ml tetrahidrofuranda çözüldü. Çözeltiye 2 damla T-12 katalizörü ilave edilerek, azot atmosferinde, karanlıkta 40°C da 48 saat reak-

siyona sokuldu. Reaksiyon ürünü distillenmiş hegzanda çöktürüldü, süzüldü, yıkandı ve vakum desikatöründe, oda sıcaklığında bir gece kurutulup tartıldı. Verim %92 olarak bulundu. Molekül ağırlığı izosiyanat analizinden 838 g mol^{-1} olduğu hesaplandı.

Yukarıdaki reaksiyon aynı koşullarda katalizörsüz olarak gerçekleştirildi. Verim %85 olarak bulundu. Molekül ağırlığı izosiyanat analizinden 631 g mol^{-1} olduğu hesaplandı.

Yapı formülü:



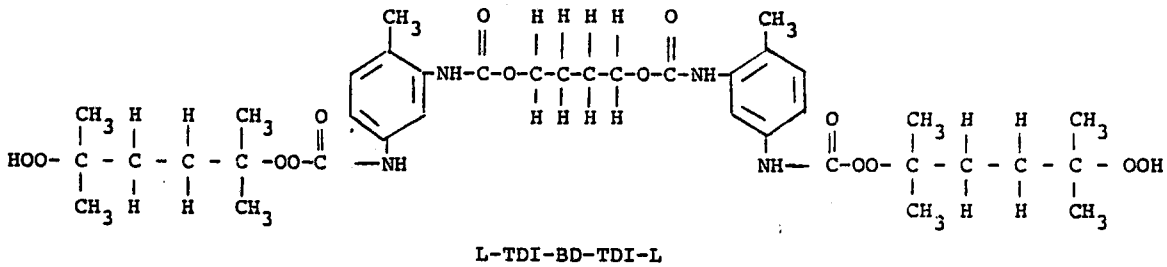
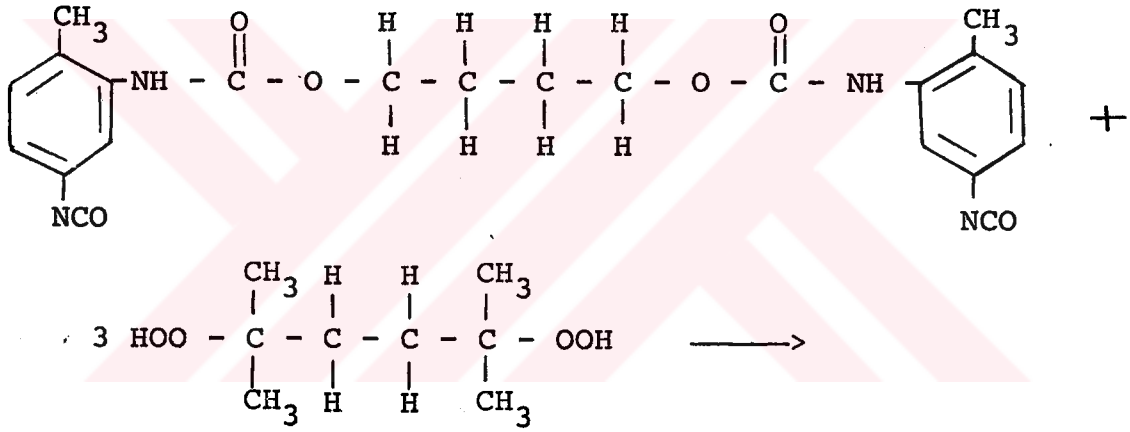
3.3.3. TDI-BD-TDI Dimerik Üretan ile Luperox 2,5-2,5

Arasındaki Reaksiyonlar

2 mmol izosiyanat ile sonlanmış TDI-BD-TDI dimerik üretan örneği ile 6 mmol Luperox- 2,5-2,5, tetrahidrofuranda (60 ml) çözüldü. Çözeltiye 2 damla T-12 katalizörü ilave edilerek azot atmosferinde, karanlıkta 4°C da 112 saat reaksiyona sokuldu. Reaksiyon ürünü distillenmiş hegzanda çöktürüldü, süzüldü, yı-

kandı ve vakum desikatöründe oda sıcaklığında bir gece kurutulup tartıldı. Verim %27 bulundu. Aynı reaksiyon 5°C, 30°C ve 35°C da sırasıyla 100 saat, 72 saat, 96 saat olmak üzere üç kez tekrarlandı. Verimler sırasıyla %41,5, %51 ve %45 olduğu bulundu. Reaksiyon sonucunda çözücülerde çözünmeyen ürünler elde edildi. Bu nedenle ürünlerin fizikokimyasal karakterizasyonu yapılamadı.

Gerçekleşmesi düşünülen yapı formülü:



3.3.4. Peroksikarbamatların ve Üretanların Fizikokimyasal Karakterizasyonu

3.3.4.1. İzosiyanat Analizi

Belirli miktarlarda izosiyanat örnekleri tartıldı. Örnek-
lere dibütilaminin toluende hazırlanmış ayarlı çözeltisinin
fazlası katıldı. Ayarlı 0.1 N hidroklorik asit çözeltisi ile
geri titre edilerek izosiyanat yüzdesi aşağıdaki formüle göre
hesaplandı (24).

$$\% \text{ İzosiyanat} = \frac{0.042.N.(B-S)}{W} \cdot 100$$

Burada,

S: Sarf edilen hidroklorik asitin miktarını (ml)

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

N: Hidroklorik asidin normalitesini

W: İzosiyanatın ağırlığını (g), gösterir.

3.3.4.2. Peroksijen Analizi

250 ml'lik şilifli bir erlenmayere 0.1 gr civarında ana-
liz edilecek örnek tartılarak alındı. Üzerine 100 ml susuz
izopropil alkol, 10 ml buzlu asetik asit ve 1 ml doymuş potas-
yum iyodür çözeltisi (1 gr/1 ml) katılarak, geri soğutucu al-
tında yavaşca 10 dakika kaynatıldı. Daha sonra 20 ml izopropil
alkol ve 25 ml saf su ile yıkanarak, geri soğutucu çeperlerin-
de kalmış olabilecek iyot damlacıkları da erlenmayer içine
alındı. Erlenmayerin ağzı kapatılarak musluk suyu ile soğutul-
du. Daha sonra ayarlı 0.1 normal sodyum tiyasülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

çözeltisi ile titre edildi. Aşağıdaki bağıntıdan peroksijen yüzdesi hesaplandı (25).

$$\% \text{ Peroksijen} = \frac{S. N. E}{1000 \cdot T} \cdot 100$$

Burada,

S: Sarfedilen 0.1 normal sodyum tiyosülfat çözeltisinin hacmini (ml).

N: Tiyosülfat çözeltisinin normalitesini,

E: Peroksijen grubunun eşdeğer ağırlığını (32/2),

T: Örneğin tartılan miktarını gösterir.

3.3.4.3. Spektroskopik Analiz

Ekivalan ve ekivalan olmayan miktarlarda dihidroperoksit ile diizosiyanat arasındaki reaksiyonların başlangıçta alın IR-spektrumlarında iki önemli pik vardır. Bunlardan biri 2275 cm^{-1} de görülen izosiyanat ($-N = C = O$) gibi, diğeri ise 3520 cm^{-1} de görülen hidroperoksit ($-OOH$) pikidir. Reaksiyonun sonunda örneklerden çekilen IR-spektrumlarında ise, reaksiyonun başlangıcında 3520 cm^{-1} de görülen $-OOH$ pikinin kaybolması, 1725 cm^{-1} de $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C- \end{array}$ ve 3340 cm^{-1} de $-NH$ piklerinin oluşması ile reaksiyonun ilerleyişi izlendi (Şekil 1).

Ekivalan olmayan miktarlarda diizosiyanat ile dioller arasındaki reaksiyonların başlangıcındaki alınan IR-spektrumlarında 3420 cm^{-1} de $-OH$ ve 2275 cm^{-1} de $-NCO$ pikleri söz konusu idi. Reaksiyonun sonunda örneklerden çekilen IR-spektrumlarında 3420 cm^{-1} deki $-OH$ piklerinin kaybolması 3340 cm^{-1} de

-NH ve 1725 cm^{-1} de $\text{O}=\text{C}-$ piklerinin oluşması ile reaksiyonun gerçekleştiği görüldü (Şekil 2).

3.4. KİNETİK İNCELEME

3.4.1. Toluen Diizosiyanat ile Bütandiol Arasındaki Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Toluen diizosiyanat, bütandiol 3:1 oranında 60 ml tetrahidrofuranda çözüldü. Çözeltiye T-12 katalizörü ilave edilerek azot atmosferinde, 40°C da reaksiyona sokuldu. Reaksiyonun başlangıcında çözeltiden enjektör ile 3 ml örnek alınarak izosiyanat analizi yapıldı. Daha sonra belirli sürelerde reaksiyon çözeltisinden alınan 3'er ml lik örneklerin izosiyanat analizleri yapıldı. İzosiyanatların harcanma yüzdeleri hesaplanarak reaksiyonun yürüyüş kinetiği incelendi.

Yukarıdaki reaksiyon aynı koşullarda katalizörsüz olarak gerçekleştirilerek reaksiyonun yürüyüş kinetiği de ayrıca incelendi.

BÖLÜM 4

DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Toluen-2,4-diizosiyanat ile Luperox 2,5-2,5 arasında ekivalan miktarlarda gerçekleştirilen reaksiyon sonucu elde edilen ürünün verimi %42 olduğu ve ürünün çözücülerde çözünmediği gözlemlendi. Ürün, çözünmediği için fizikokimyasal yöntemlerle karakterizasyonu yapılamadı. Ürünün IR-Spektrumunun incelenmesinde ise izosiyanat son grup içermesi gereken prepolimerin, izosiyonat grubuna ait 2275 cm^{-1} civarında görülmesi gereken pikin bulunmadığı görüldü. IR-Spektrumunun sonucuna göre reaksiyonun peroksikarbamat oluşumuna gitmediği görüldü.

Toluen-2,4-diizosiyanat ile Luperox 2,5-2,5 arasında ekivalan olmayan miktarlarda oda sıcaklığında (25°C) ve oda sıcaklığının aşağısında (6°C) gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucu çözücülerde çözünmeyen ürünler elde edildi. Ürünlerin çözünmesi nedeni ile fizikokimyasal karakterizasyonları yapılamadı. Ürünlerin IR-Spektrumlarında izosiyanat son gruplarının pikleri görülmedi. Bunun sebebi muhtemelen izosiyanatın fazlasının bulunduğu ortamlarda mevcut üretan ve üre yapılarının daha ileri reaksiyonlara giderek sonuçta karışık bağlanmaya sebep olabilecek dallanmış yapıları oluşturmasıdır (26).

Toluen-2,4-diizosiyanat ile Luperox 2,5-2,5 arasında ekivalan olmayan miktarlarda 0°C da başlatılan reaksiyon 96 saat sürdürüldü. 96 saat sonunda sıcaklık 4°C da yükseltilerek, reaksiyona bu sıcaklıkta 240 saat daha devam edildi. Reaksiyon so-

nunda saflaştırılan ürün veriminin %62 olduğu bulundu. Fiziko-kimyasal yöntemlerle karakterize edilen ürünün izosiyanat analizinden molekül ağırlığının 1215 g mol^{-1} , peroksijen analizinden ise 1139 g mol^{-1} olduğu belirlendi. Aynı reaksiyon katalizörsüz olarak gerçekleştirildiğinde ürün veriminin daha düşük (%41,5) olduğu, peroksijen analizinden molekül ağırlığının (1906 g mol^{-1}) daha yüksek olduğu bulundu. Her iki reaksiyonun yürüyüşü IR-Spektrumları ile izlendi. Reaksiyonun başlangıcında örneklerden alınan IR-Spektrumlarında iki önemli pik söz konusu idi. Bunlardan biri 2275 cm^{-1} de görülen izosiyanat grubuna ait pik, diğeri ise 3520 cm^{-1} de görülen -OOH piki idi. Reaksiyonun ilerlemesi ile birlikte 1725 cm^{-1} de $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-}$ ve 3340 cm^{-1} de -NH piklerinin oluşması reaksiyonun ilerlediğini gösterdi. Reaksiyonun sonunda örneklerden çekilen spektrumlarında ise reaksiyonun başlangıcında 3520 cm^{-1} de görülen -OOH piklerinin kaybolması, 1725 cm^{-1} $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-}$ ve 3340 cm^{-1} de -NH- piklerinin oluşması ile reaksiyonun gerçekleştiğini ortaya koymuştur (Şekil 1).

Deneyssel verilere göre; Toluen-2,4-diizosiyanat ile Lupe-rox 2,5-2,5 arasındaki reaksiyonun gerçekleşebilmesi için bir sıcaklık programının yapılması zorunludur. Bu zorunluluk, Toluen 2,4 - diizosiyanat molekülündeki izosiyanat gruplarından birincil izosiyanat (2.pozisyonu) grubunun reaksiyon verme yeteneğinin yüksek olmasından kaynaklanır. Birincil izosiyanat gruplarının ikincil izosiyanat gruplarına göre üç kat daha hızlı reaksiyona girdiği literatürde belirtilmiştir (23).

Bu hususu belirlemek aynı zamanda birincil izosiyanat gruplarını örtmek için Toluen-2,4-diizosiyanat, 1,4-Bütandiol ile ekivalan olmayan miktarlarda (3/1) uygun koşullarda reaksiyona sokularak reaksiyonun yürüyüş kinetiği incelenmiştir. Reaksiyon ile ilgili deneysel veriler (Tablo 1)'de verilmiştir. (Tablo 1)'deki verilerden harcanan % izosiyanat miktarlarının-zamana karşı grafiğe alınması ile izosiyanatın harcanma hız grafiği elde edildi (Şekil 3). Grafikten çıkan sonuca göre; reaksiyonun başlangıcından belli bir dönüşüme kadar (~%30) izosiyanat miktarlarının hızlı bir şekilde harcandığı daha sonra ise bu harcanma hızının yavaşladığı görülmektedir.

Bu kinetik bulgular; TDI ile Luperox 2,5-2,5 arasındaki reaksiyonda bir sıcaklık programlamasının yapılması gerektiğini ortaya koyar. Zira başlangıçta hızlı bir şekilde reaksiyona giren izosiyanat gruplarının, reaksiyon hızlarının denetlenmesi gerekir. Bu denetleme yapılmadığı takdirde izosiyanat gruplarının hızlı reaksiyonları bir takım yan reaksiyonlara gidebilir.

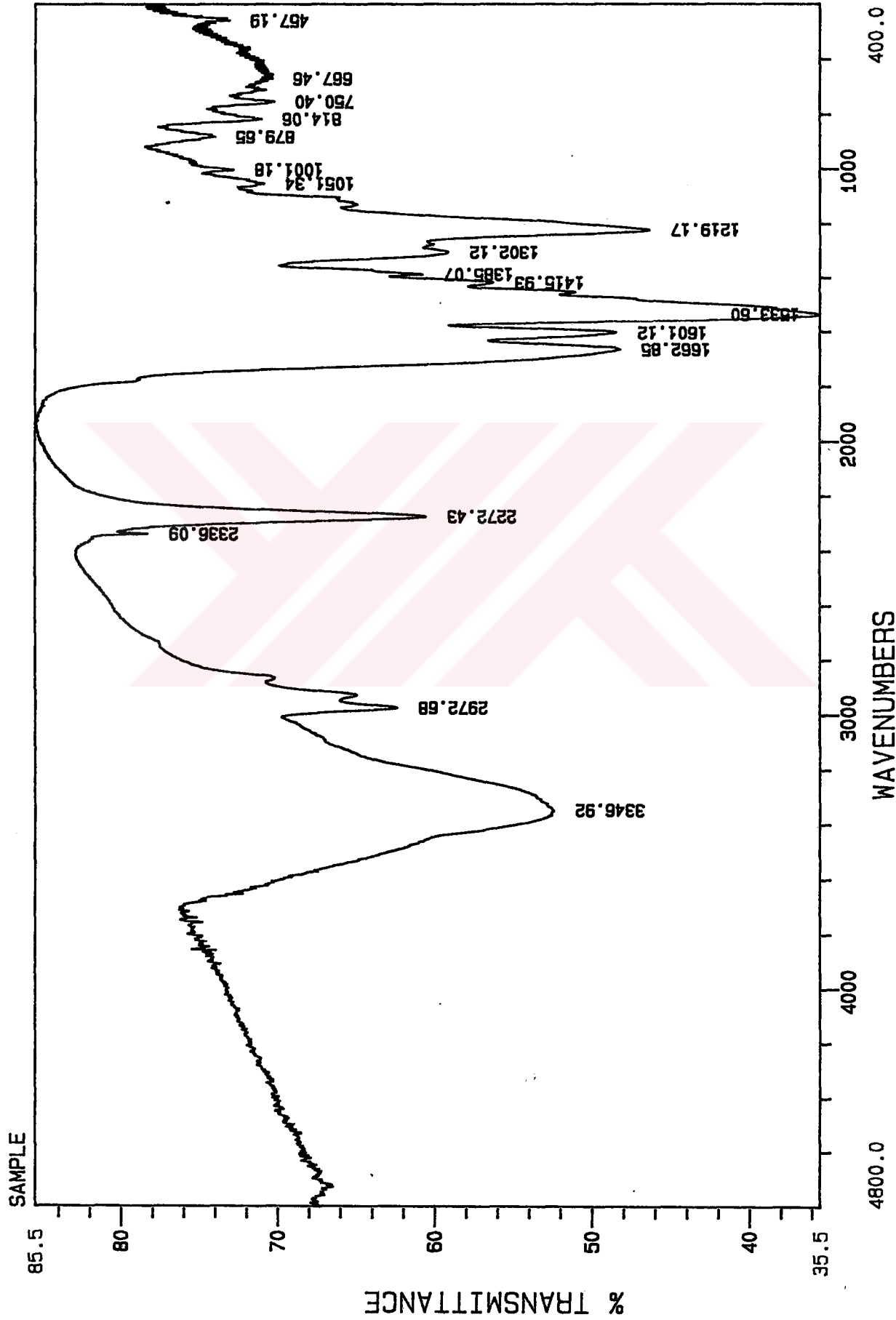
Bu amaçla, TDI ile Luperox 2,5-2,5, ekivalan olmayan miktarlarda (3/1) önce 0°C da 96 saat reaksiyona sokuldu. Başlangıçta hızlı olan reaksiyon, düşük sıcaklıkta denetlendi. Daha sonra sıcaklık 4°C da yükseltilerek reaksiyona devam edilmesi ile reaksiyonun gerçekleştiği görüldü. Aynı reaksiyon aynı koşullarda katalizörlü olarak gerçekleştirilmiştir.

Toluen-2,4-diizosiyanatın 1,4-bütandiol ile ekivalan olmayan miktarlarda (3/1) katalizörlü ve katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen reaksiyonlardan çıkan bir başka sonuç ise,

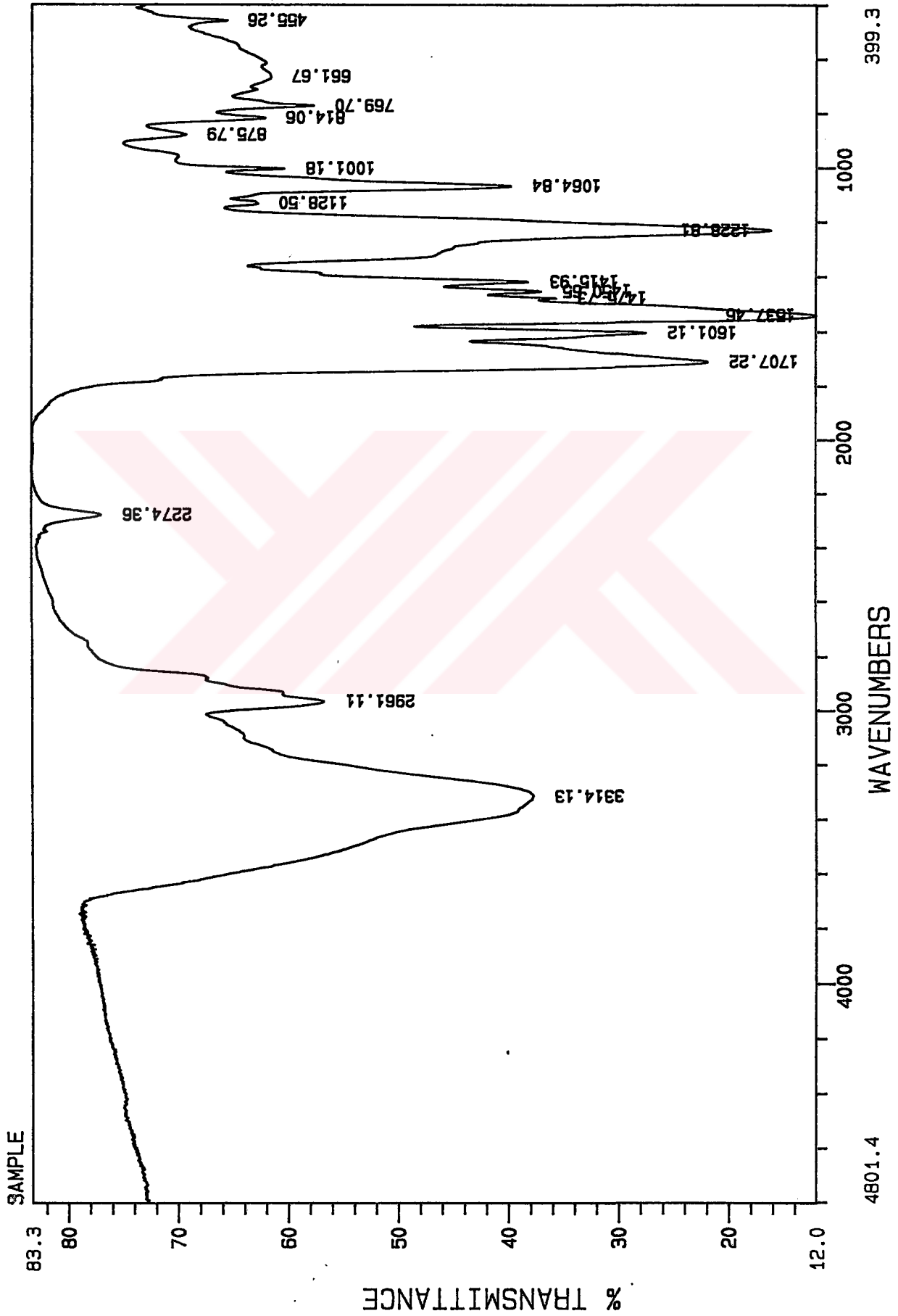
katalizör kullanılarak gerçekleştirilen ürünün molekül ağırlığının (838 g mol^{-1}), katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen ürünün molekül ağırlığından (631 g mol^{-1}) daha yüksek olduğudur. Bu durum elde edilen dimerik yapıda zincir uzamasının katalizör kullanıldığında daha çok olduğunu gösterir.

Çalışmamızın son aşamasında ise Toluen-2,4-diizosiyanat molekülündeki ikincil (4 pozisyonu) izosiyanat grupların birincil izosiyanatlar kadar etkin olup olmadığı ve ikincil izosiyanat grupları ile Luperox 2,5-2,5 molekülündeki hidroperoksit gruplarının reaksiyona girme koşulları incelenmeye çalışıldı.

TDI-BD-TDI dimerik üretan ile Luperox 2,5-2,5 ekivalan olmayan miktarlarda (1/3) katalizör varlığında 4°C , 5°C , 30°C ve 35°C da sırasıyla 112 saat, 100 saat, 72 saat ve 96 saat reaksiyona sokulduğunda çözücülerde çözünmeyen ürünler elde edildi. Çözünmemeleri fizikokimyasal karakterizasyonlarını engelledi.



Şekil 1- TDI-L-TDI Örneğinin IR-Spektrumu.



Şekil 2- TDI-BD-TDI Örneğinin IR- Spektrumu.

TABLO 1

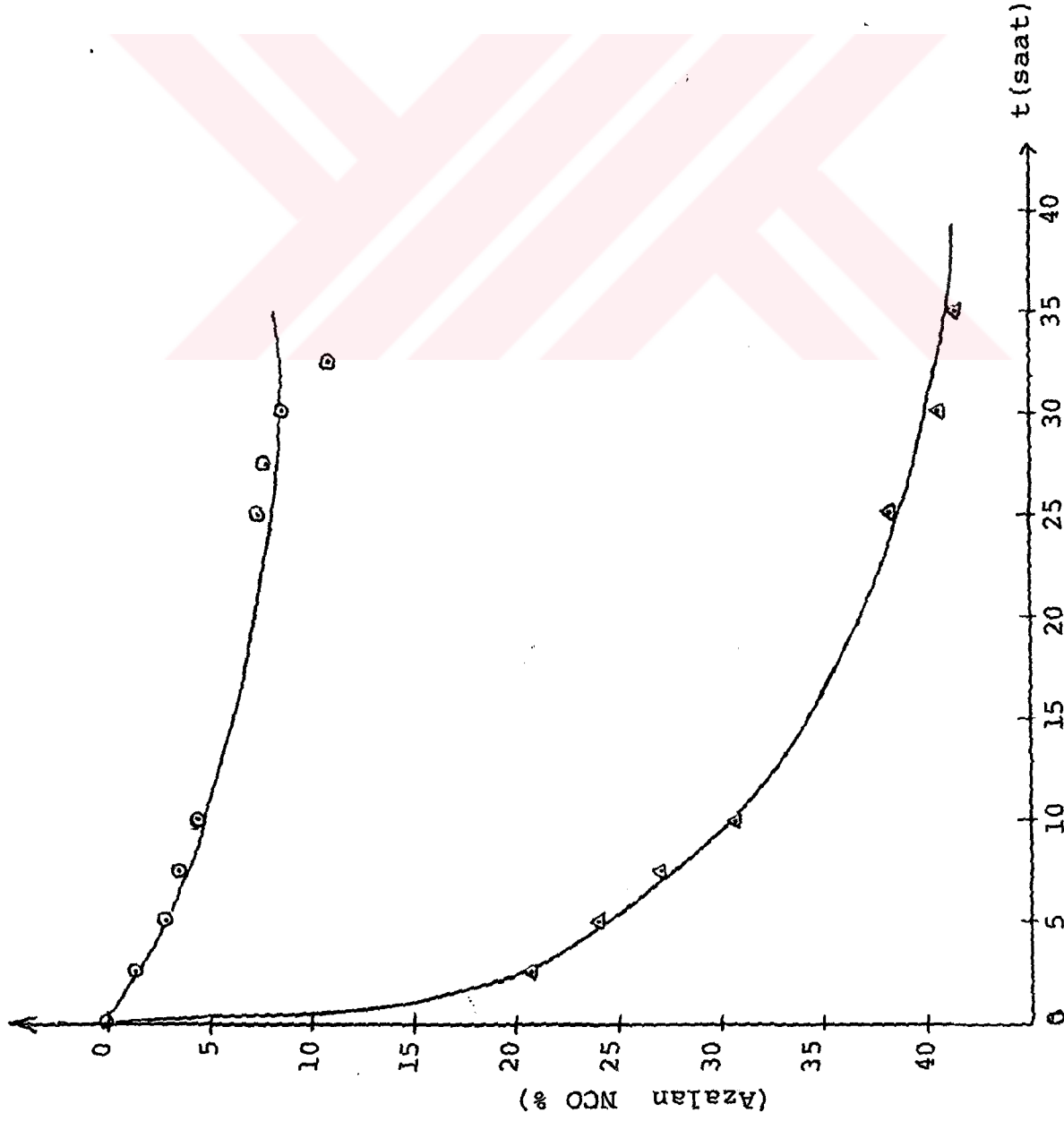
TDI ile BÜTANDİOL ARASINDAKİ REAKSİYONUN YÜRÜYÜŞ KİNETİĞİNİN
DENEYSEL SONUÇLARI

A) Katalizör Kullanılarak Elde Edilen Deneysel Sonuçlar:

Deneysel No:	Reaksiyon Süresi (Saat)	% NCO	Azalan NCO %si
1	0	4.1107	0
2	2.5	4.0533	1.3963
3	5	3.9924	2.8779
4	7.5	3.9689	3.4495
5	10	3.9258	4.4980
6	25	3.8024	7.4999
7	27.5	3.7901	7.7992
8	30	3.7551	8.6505
9	32.5	3.6552	11.0808

B) Katalizör Kullanılmadan Elde Edilen Deneysel Sonuçlar:

Deney No	Reaksiyon Süresi (Saat)	% NCO	Azalan NCO %si
1	0	6.6132	0
2	2.5	5.2419	20.74
3	5	5.0236	24.04
4	7.5	4.8186	27.14
5	10	4.5811	30.73
6	25	4.0834	38.25
7	30	3.9259	40.64
8	35	3.8719	41.45



Şekil 3- İzosiyanatın Harcanma Hız Grafiği.

○: Katalizör kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlar.

Δ: Katalizör kullanmadan elde edilen deneysel sonuçlar.

KAYNAKLAR

- 1- Szwarc, M., Levy, M., and Milkovich, R., "Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. A New Method of Formation of Block Polymers" J.Am. Chem. Soc., 78, 2656-2657 (1956).
- 2- Szwarc, M., "Carbanions Living and Electron Transfer Processes" Interscience Publishers New York (1968).
- 3- Seymour, R.B., Ower, D.R., and Kincaid, P.G., "Reactions of Macroradicals" Popular Plastics, 18, 21-24. (1973)
- 4- Seymour, R.B., Stahl, G.A., Owen, D.R., and wood, H., "Copolymers, Polyblends and Composites", Ed. Platzner, N.A.J., Advances in Chemistry Series, No:142, American Chemical Society, Washington, D.C., 1975.
- 5- Tobolsky, V., and Rembaum, A., "A New Class of Block Polymers", J.Appl. Poly. Sci., 8, 307-324 (1964).
- 6- Erdy, N.Z., Ferraro, C.F., Tobolsky, A.V., "Preparation of Block Copolymers by Use of Peroxide-Terminated Prepolymer" J. Polymer Sci., A-1,8, 763-769 (1970).
- 7- Zaganianaris, E., "New Thermoplastic Elastomers and High Temperature Polymers" J.Polymer Sci., Pt. A-1,9, 497-503 (1971).
- 8- Baysal, B.M., Short, W.T., Tobolsky, A.V., "Synthesis and Characterization of Some New Polymeric Peroxycarbamates" J. Polymer Sci., A-1,10, 909-919 (1972).

- 9- Baysal, B.M., "Copolymer Synthesis: A New Dimension in Macromolecules" METU J. Pure Appl. Sci., 5, 193-218 (1972).
- 10-Baysal, B.M., Orhan, E.H., and Yilgör, İ., "Preparation of Block Copolymers by Use of Some New Polymeric Peroxides and Characterization of the Products", J. Polymer Sci. Symposium No.46, 237-249 (1974).
- 11-Yilgör, İ., Ph. D. Thesis, M.E.T.U., (1977).
- 12-Hazer, B., Doktora Tezi, K.T.Ü., (1978)
- 13-Yıldırım, H., and Baysal, B.M., "Synthesis, characterization and kinetics of thermal decomposition of various peroxy-carbamates and their initiation of methyl methacrylate Polymerization", Die Angewandte Makromolekulare chemie , 181, 103-117 (1990).
- 14-Staudinger, H., Ber. 53B ,1073 (1920); Helv.Chem.Acta, 8,67 (1925); Ber, 61B, 2427 (1928).
- 15-Baysal, B., "Polimer Kimyası", O.D.T.Ü., Ankara, 1981.
- 16-Pişkin, E., "Polimer Teknolojisine Giriş", 1987.
- 17- Pedersen, C.J., "Preparation and Properties of Esters of N-Substituted Peroxycarbamic Acids" J.Org.Chem., 23, 252-255 (1958).
- 18-Fildes, F.J.T., and Tobolsky, A.V., "Formation of Block Copolymers from polyurethanes Containing Reactive Disulfides" J. Polymer Sci. A-1,10, 151-161 (1972).
- 19-Baines, F.C., Grezlak, J.H., Tobolsk, A.V., J.Polym.Sci., A-1,7, 3297 (1969).

- 20- Yılgör, I., Baysal, B.M., "Makromol.Chem" 186 463 (1985).
- 21- Yıldırım, H., "Peroksikarbamatların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Isılsal Bozunma Reaksiyonlarının Kinetiği", Doktora Tezi, İ.T.Ü. (1984).
- 22- Obrien, E.L., Beringer, F.M., and Mesrobian, R.B., "The Thermal Decomposition of substituted t-Butyl N-phenyl peroxy carbamates" J.Am. Chem. Soc., 81, 1506-1509 (1959).
- 23- Lenz, R.W., Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, Interscience Publishers, New York, 180-195, 1967.
- 24- David, D.J., and Staley, H.B., "Analytical Chemistry of Polyurethanes" High Polymer Series XVI, Part III, Interscience, New York, 1969.
- 25- Tobolsky, A.V., and Mesrobian, R.B., "Organic Peroxides" John Wiley, New York, 1954.
- 26- Roff, W.J., Scott, J.R., "Fibres, Films, Plastics and Rubbers" Butter worths, London, 1971.

ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında İstanbul'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbul'da tamamladım. 1990 yılında Yıldız Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldum. Aynı yıl, aynı Üniversitenin Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans öğrenimime başladım.