

22015.

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİAMİD MODİFİKASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

22015

Kimyager Haydar Oktay DEMİRER

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 3 Şubat 1992

Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Şubat 1992

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Yusuf YAĞCI

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet AKAR  
Doç. Dr. Ümit Tunca

**Y.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU**  
**DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ŞUBAT 1992

## ÖNSÖZ

Poliamidler sahip oldukları özelliklerden dolayı ticari üretimi yapılan en önemli polimerlerdendir. Poliamid lifleri en çok halı, endüstriyel iplikler, taşıt lastiklerinin iç örgüleri ve çorap gibi çeşitli mensucat ürünü uygulamalarını kapsayan piyasalarda kullanılmaktadır. Diğer önemli bir uygulama alanında mühendislik reçineleridir.

Genel adı naylon olan poliamidleri ve poliesterleri geniş olarak kapsayan ilk patent 1937 de Carothers tarafından alınmıştır. Polimere sertlik veren kuvvetini artıran dolgu maddeleri ile yapılan modifikasyonlar ve mühendislik alanındaki geliştirmeler sonucu bu maddelerin yararları ve performansı artmıştır. Naylon-6 ile naylon-6,6 en çok kullanılan poliamidlerdir, su sevme (hidrofilik) özelliklerinden dolayı kabul görmedikleri bazı alanlar için bu özelliklerinin giderilmesine yönelik modifikasyon çalışmaları da giderek önem kazanmıştır.

Naylon-6 nın Polibütadien ile blok kopolimerini oluşturarak olumsuz özelliklerini iyileştirmek amacı ile yapılan bu çalışmaya her zaman destek olan Sayın Prof.Dr.Yusuf YAĞCI'ya, çalışmalarımda yardımcı olan Sayın Dr.Ayşen ÖNEN'e, Araştırma Görevlisi arkadaşım Selçuk DENİZLİĞİL'e, Bilgisayar Mühendisi eşim Hülya GÜMÜŞTEKİN'e teşekkür ederim.

Subat 1992

H.Oktay DEMİRER

## iÇİNDEKİLER

ÖZET .....	IV
SUMMARY .....	V
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
BÖLÜM 2. KURAMSAL BİLGİLER .....	3
2.1. Polikondensasyon .....	3
2.2. Blok Kopolimerler .....	6
2.3. Sentez Yöntemleri .....	8
2.4. Poliamidler .....	10
2.4.1. Poliamidasyon Koşulları .....	11
2.4.2. Molekül Ağırlığı Dağılımı .....	13
2.5. Laktam Polimerizasyonu .....	15
2.5.1. Kaprolaktamın Anyonik Polimerizasyonu ...	16
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	19
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	19
3.2. Kullanılan Yöntemler .....	20
3.2.1. N-Asetil Kaprolaktamın hazırlanması .....	20
3.2.2. Sodyum Hidrür, N-Asetil Kaprolaktam ve ε-Kaprolaktam ile Naylon-6 hazırlanması .	22
3.2.3. Karboksil Sonlu Polibütadienin Klorlanması .....	23
3.2.4. N-Bütadienil Kaprolaktamın sentezi .....	23
3.2.5. Üç Bloklü Kopolimerin sentezi .....	24
3.3. Kullanılan Aletler .....	26
BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR .....	27
4.1. ε-Kaprolaktamın N-Polibütadienil kaprolaktam ile Başlatılmış Anyonik Halka Açılması Polimerizasyonu .....	30
4.2. N-Polibütadienil Kaprolaktam ile Başlatılmış ε-Kaprolaktam Polimeri- zasyonuna Sıcaklığın Etkisi .....	32
4.3. Sodyum Hidrür Katalistin Etkisi .....	34
4.4. N-Polibütadienil Kaprolaktam Konsantras- yonunun Polymerizasyona etkisi .....	35
BÖLÜM 5. SONUÇLAR .....	37
KAYNAKLAR .....	38
EKLER .....	40
ÖZGEÇMİŞ .....	44

## ÖZET

Bu çalışmada poliamide yumuşak bir segment sokulmasıyla oluşan blok kopolimer modifikasyonu denenmiştir. Üç bloklu kopolimer hazırlanmasında modifiye eden polimer olarak kullanılacak polimerler genellikle molekül ağırlığı az olan ve zincirlerinin sonunda reaktif uçlar bulunan polimerlerdir.

Karboksil sonlu poli bütadienin uç grupları klorlandıktan sonra uçlarında polimerleşmenin başlayacağı merkez molekül olarak kullanılmıştır.  $\epsilon$ -Kaproilaktamın anyonik polimerizasyonu ile üç bloklu kopolimer oluşturulması alkali katalizör olarak sodyum hidrür ve kokatalizör olarak N-polibütadienil kaproilaktamın kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca ikinci bir kokatalizör olarak asetil klorür kullanılarak  $\epsilon$ -kaproilaktamın aktive edilmiş monomer kondensasyonu ile anyonik polimerizasyonu da gerçekleştirilip, üçbloklu kopolimerle karşılaştırılmak üzere naylon-6 hazırlanmıştır. Bu polimerizasyonu yürüten temel mekanizma  $\epsilon$ -kaproilaktam anyonunun imid başına yaklaşımına dayanmaktadır [1]

Polimerizasyonlarda katalizörün bozunmasına neden olabilecek nemi uzak tutmak için nemsiz ortam oluşturulup monomer, çözücü ve kokatalizörün azami derecede saf olmasına dikkat edilmiştir. Karboksil sonlu polibütadien ( $\text{CTB}-(\text{CO}_2\text{H})_2$ ) tionil klorür ( $\text{SOCl}_2$ ) ile azot atmosferi altında klorlandıktan sonra piridin varlığında yine azot atmosfer altında  $\epsilon$ -kaproilaktam ile reaksiyona sokularak N-polibütadienil kaproilaktam kokatalizörü elde edilmiştir. Asetil klorür ile  $\epsilon$ -kaproilaktamın yine piridin varlığında reaksiyonu ile de N-asetil kaproilaktam kokatalizörü elde edilmiştir.

Reaksiyon şartlarından, sıcaklık, katalizör ve kokatalizör konsantrasyonları değiştirilerek  $\epsilon$ -kaproilaktam hazırlanıp azot atmosfer altında saklanan kokatalizörler ile reaksiyona sokularak naylon-6 ve üç bloklu kopolimer naylon-6--polibütadien--naylon-6 hazırlanıp polimerleşme oranları incelenmiştir.

## MODIFICATION OF POLYAMIDE 6 WITH HYCAR CTB

### SUMMARY

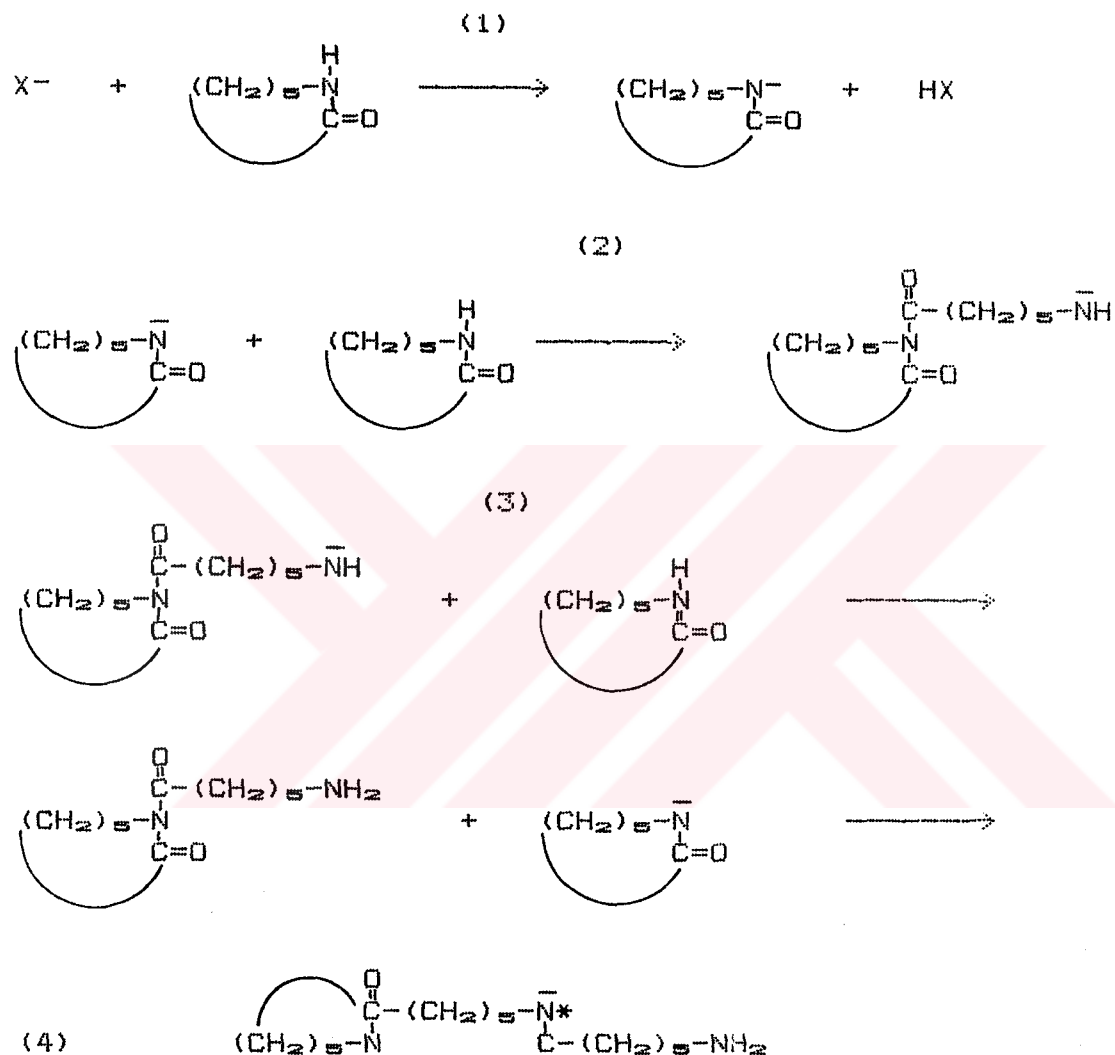
Owing to their properties polyamides belong to the most important commercially produced polymers. They have, however, a certain disadvantage in their low impact strength, and therefore modification by inserting a soft segment to form a block copolymer has often been considered. In this study preparation of block copolymer from  $\epsilon$ -caprolactam and a liquid carboxyl terminated butadiene having higher impact strength than ordinary poly( $\epsilon$ -caprolactam) was concerned.

Triblock copolymers with an elastomeric central sequence and terminal blocks as cohesive as nylon-6 are indeed attractive materials. Block copolymers based on nylon might be considered in the solution of some problems due to hydrophilic character of polyamides. The presence of hydrophobic blocks like polybutadiene in nylon-6 would reduce its sometimes detrimental character.

The modifying polymers employed mostly possess relatively low molecular weight and their chains are terminated with reactive groups ( $-\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{NCO}$ , etc.) Carboxyl terminated polybutadiene after chlorination is referred as the growth center of polymerization in this study. Anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam is conducted with the aid of sodium hydride as alkaline catalyst and N-polybutadienyl caprolactam as cocatalyst. The mechanism of such a polymerization involves attack of an  $\epsilon$ -caprolactam anion at imide linkage [1].

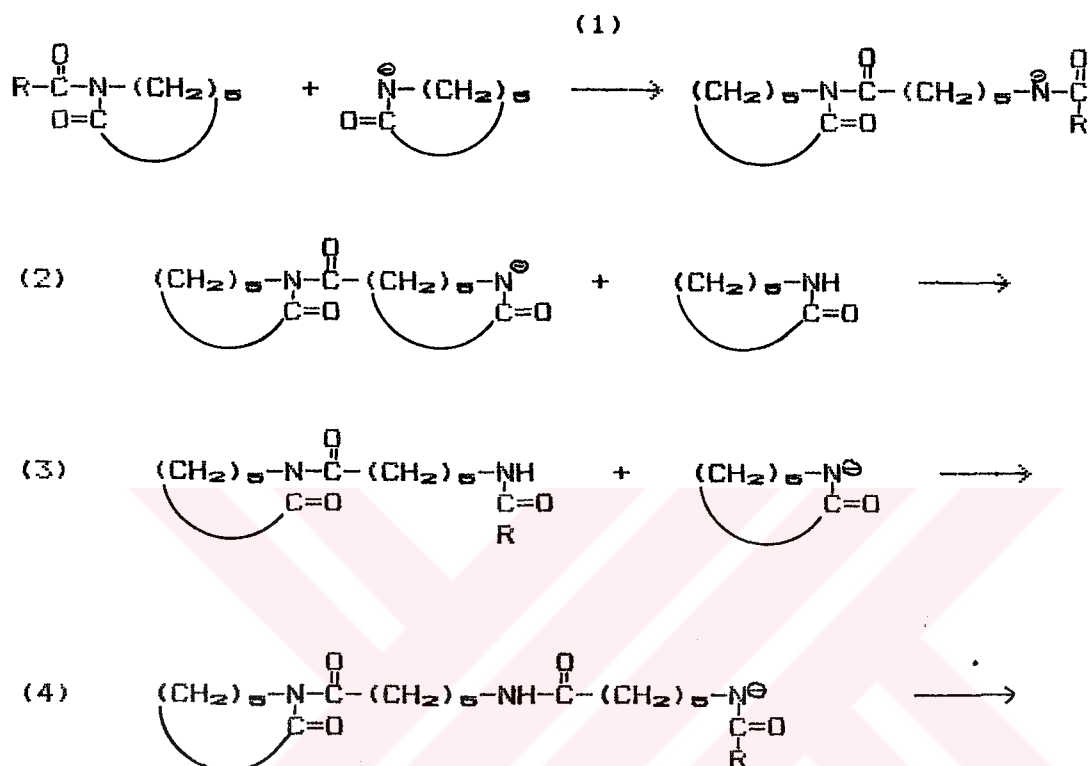
The anionic polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam was studied in 1939 by Joyce and Ritter [2]. Anhydrous conditions must be strictly maintained during the course of the polymerization to prevent destruction of the catalyst. Further, monomer, solvent and cocatalyst must be purified.

The following reaction mechanism is generally proposed for this system.



Polymerization occurs after a characteristic induction period. The induction period results from the fact that step 2 of the above scheme is a slow disproportionation reaction. During their study of the effects of adding N-acetyl caprolactam to the reaction mixture, Sabenda and Kralicek discovered the cocatalytic effect of certain imides upon this polymerization [3]. Addition of these imides essentially eliminates the disproportionation reaction. This modification allowed the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam with shorter induction periods at lower temperatures.

The polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam in this system may be represented by the following mechanism:



Many cocatalysts have been used to activate the polymerization of caprolactam. Among the most successful are the acyl compounds. In lactam polymerization, according to Odian [4], initiation may involve contributions from both the imide dimer and the N-acyllactam. In this system, polymer size increases with increasing concentration of catalyst and decreasing concentration of N-acyllactam.

In this study polymerization of  $\epsilon$ -caprolactam was achieved using sodium hydride as catalyst, N-acetyl caprolactam and N-polybutadienyl caprolactam as cocatalysts. Specifically, the effects of catalyst concentration, cocatalyst concentration and polymerization temperature on the conversion of initial monomer to the resultant polymer were studied.

Carboxyl terminated polybutadiene was chlorinated by thionyl chloride under nitrogen atmosphere. Acylchloride terminated polybutadiene reacted with  $\epsilon$ -caprolactam in the presence of pyridine to evaluate

N-polybutadienyl caprolactam, the second cocatalyst N-acetyl caprolactam was evaluated by reacting acetyl chloride with  $\epsilon$ -caprolactam. Reacting these two cocatalysts with  $\epsilon$ -caprolactam and polybutadiene at different temperatures nylon-6 and triblock copolymers were prepared. Results are given in the following table.

Table 1. Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam\* Using Acyl Lactams

Acyl Lactam [ mol % ]	Temperature [C]	NaH [mol %]	Conversion [%]
N-FBD-(CL) <sub>2</sub> (1.01)	170	10.83	7.7
N-FBD-(CL) <sub>2</sub> (1.03)	180	10.90	16.5
Ac-CL (0.52)	170	8.96	75.3

\* $\epsilon$ -Caprolactam taken as 100 mol percentage

Conversion of polymers was decreased as the size of cocatalyst increased. N-acetyl caprolactam which has relatively small size gave higher yield than N-polybutadienyl caprolactam.

The effects of temperature on polymerization of the small sized N-acyl lactams is known. In this study  $\epsilon$ -caprolactam polymerized with N-polybutadienyl caprolactam at different temperatures. They have an optimum polymerization temperature around 200°.

Table 2. Temperature Effect on Conversion

Temperature (C)	Conversion %	NaH Mol %	N-FBD-(CL) <sub>2</sub> Mol %
170	7.7	10.83	1.01
180	16.5	10.90	1.03
200	17.3	7.17	1.01
170	5.01	11.16	3.02
180	11.07	11.02	3.02
200	60.7	15.81	2.99



Catalyst effect on triblock copolymerization was also dependent upon the activation amount of monomer. Increased number of activated monomers would react much more rapidly at both functional ends of the template molecule.

The center molecule of polymerization process must easily meet and react with activated monomer. Therefore if, the concentration of this big molecule is kept high the probability of meeting its all functional ends with activated monomer is reduced, hence polymerization rate becomes less.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Poliamidler sahip oldukları özelliklerden dolayı ticari üretimi yapılan en önemli polimerlerdendir. Fakat gerilme özelliklerinin düşük değerli olması da sahip oldukları bilinen bir dezavantajdır.

Naylonlar sentetik lif (fiber) üretiminde, endüstriyel reçinelerde kullanılmaktadır. Polimere sertlik veren kuvvetini artıran dolgu maddeleri ile yapılan modifikasyonlar ve mühendislik alanındaki geliştirmeler sonucu bu maddelerin yararları ve performansı artmıştır.

Endüstriyel lif üretiminde poliesterlerin kullanımı düşük erime noktaları ve çözünürlükleri nedeniyle sınırlı kalmıştır. Nylon adı verilen çeşitli poliamid polimerleri poliesterlerin çekme-dayanma özelliklerine sahip olmakla birlikte yüksek erime noktalarıyla ticari lif üretimine daha uygun gelmiştir.

İlk çalışma 195° de eriyen naylon-9 ile yapılmıştır. Soğuk çekme, eğirme gibi işlemlerle iplik haline getirilen bu polimer ipeği andıran çekme ve esneme özellikleriyle bu alanda tutulmuştur. Daha sonraları aminoasit, dibazikasit ve diamin kombinasyonları ile çok çeşitli poliamidler sentezlenmiştir. 1937 de poliester ve poliamidleri geniş olarak kapsayan ilk patent Carothers tarafından alınmıştır.  $\epsilon$ -aminokaproikasit ve düşük molekül ağırlıklı poliesterlerin polikondensasyon çalışmaları 1894-1907 yılları arasında yapılmış olmasına rağmen, ilk sistematik sekiz birimden daha uzun yüksek

moleköl ağırlıklı sentetik poliamid çalışmalarının kaynağı Carothers ve arkadaşlarının temel çalışmalarıdır.

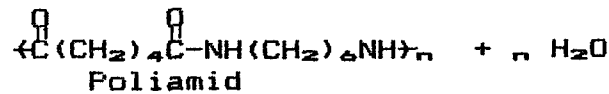
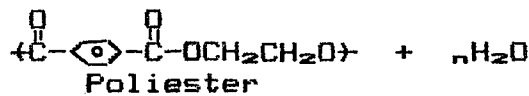
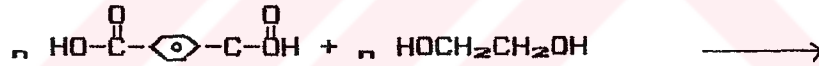
Bu çalışmada poliamide yumuşak bir segment sokulmasıyla oluşan blok kopolimer modifikasyonu denenmiştir.  $\epsilon$ -Kaproilaktam ile daha fazla gerilme özelliğine sahip sıvı halde bulunan karboksil sonlu bütadienden oluşan üç bloklu kopolimer yapılmaya çalışılmıştır. Merkezdeki polimer zinciri bir elastomerden, uç birimleri ise naylon-6 dan oluşan üç bloklu bir kopolimer nylon-6 nın su sevme (hidrofilik) özelliklerinden dolayı kabul görmediği bazı alanlar için uygun olabilecektir. Naylon-6 nın içine yerleştirilecek su sevmez (hidrofobik) polibütadien gibi bir blokun varlığı, bazen zararlı bile olabilen bu özelliğini azaltacaktır.

Bu çalışmanın amacı merkez molekül olarak karboksil sonlu poli bütadienin iki fonksiyonel ucunda naylon-6 nın değişik şartlarda polimerleştirilmesi ve polimerleşme oranlarının naylon-6 ile karşılaştırılmasıdır.

## BÖLÜM 2. KURAMSAL BİLGİLER

### 2.1. Polikondensasyon (Aşamalı Polimerizasyon)

Basit molekülleri açığa çıkararak, kondensasyon işleminin tekrarlanarak sürmesi işlemi polikondensasyon olarak tanımlanmıştır (IUPAC) [5]. Bu işlem sonucu oluşan ürünlere de kondensasyon polimerleri denilmektedir. Ester ve amidler tek fonksiyonlu reaktiflerin basit kondensasyon tepkimeleri sonucu oluşan ürünlere örnek olarak verilebilir. Poliester ve poliamidler ise çift fonksiyonlu asit ile çift fonksiyonlu alkol yada amidlerin tepkimeleriyle oluşan polimerlerdir.

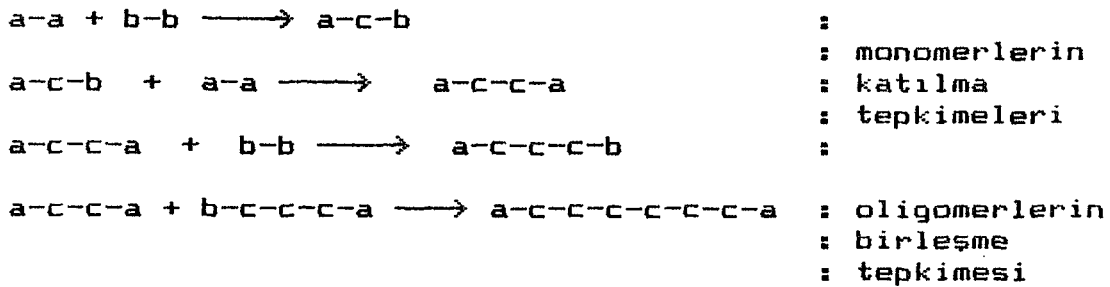


Kondensasyon sonucu genellikle küçük bir molekül olan su açığa çıkar, en çok rastlanan diğer yan ürünler ise amonyak hidroklorik asit, karbondioksit, sodyum bromür, azot ve metanol gibi maddelerdir. Halkalı monomerler ise katılma reaksiyonu ile kondensasyon

polimeri oluşturur, halkalı laktamdan poliamid elde edildiğinde su açığa çıkmaz. Kondensasyon ürünü fenol formaldehid reçineler (Bakalit) ilk sentetik termoset polimerlerdendir. Poliester ve poliamidlerin tekstil lifleri olarak üretilmeleri ve kalıplanmaya uygun mekanik özellikleri endüstride yaygın olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Polikondensasyon ile zincir uzatma işlemi olarak bilinen yöntemler polimer zincirlerinin uzatılmasında kullanılabilir.

Aşamalı polimerizasyon reaksiyonları ile çift fonksiyonlu monomerlerden (baz moleküllerden) lineer makro moleküller yada çiftfonksiyonlu baz moleküller ile çokfonksiyonlu baz moleküllerin karışımlarının reaksiyonları ile çapraz bağlı polimerler üretilebilir. Bu reaksiyonların genel özellikleri, bir "a" grubunun (örneğin bir hidroksil) diğer bir "b" (örneğin karboksilik asit) grubu ile tepkimesi sonucu "-c-" (hidroksil ve karboksilik asitten oluşan ester) bağı oluşturarak bağlanmasıdır.

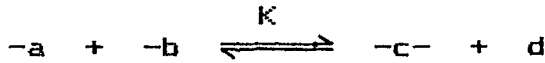
Eğer başlangıç monomerleri a-a ve b-b şeklinde ise çeşitli bağlanma kombinasyonları mümkündür.



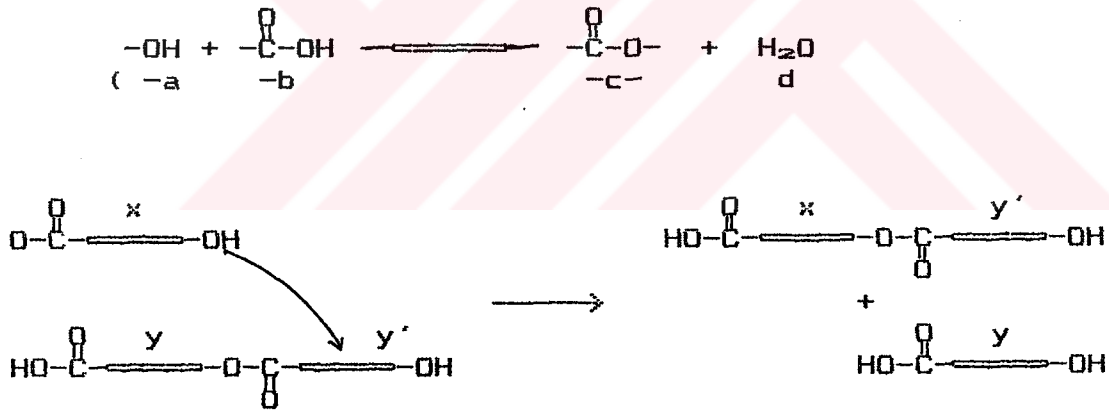
Aynı şekilde çift fonksiyonlu a-a molekülleri ile üç fonksiyonlu moleküllerin tepkimelerinden polimer ağları oluşturmak mümkündür.

Aşamalı polimerizasyon iki kategoriye ayrılmaktadır :

I. Dengeye yakın (near equilibrium) geri dönüşümlü aşamalı polimerizasyon

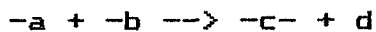


Bu tür polimerizasyonlar genellikle yerdeğiştirme tepkimeleri ile karakterize edilirler. a veya b grubuna ait bir madde -c- bağı ile yeniden reaksiyona girip a, b ve c konsantrasyonunda net bir değişime yol açmadan moleküllerin yeniden karışmasına neden olur.



X molekülü Y-Y' molekülündeki -C- bağı ile reaksiyona girip toplam molekül sayısında bir değişikliğe yol açmadan XY' ve Y moleküllerine dönüşür.

II. Geri dönüşümsüz aşamalı polimerizasyonlar :



Reaksiyona giren gruplar -c- bağını oluşturduktan sonra tekrar reaksiyona girmezler, böylece  $K \rightarrow 0$  iken -d yan ürünü oluşmazsa denge sabiti aşağıdaki gibi tanımlanacaktır,

$$K = \frac{[-c-]}{[-a][-b]}$$

ve K oldukça büyük bir değere sahip olacaktır.

Genel kural olarak geri dönüşümlü polikondensasyon tepkimelerinde denge sabitleri küçük tepkime hızı (rate of reaction) düşüktür. a ve b nin stokiyometrik dengesi çok iyi tutturulmuş olsa bile polimerleşme derecesinin büyütülmesi güçtür.

Geri dönüşümsüz polikondensasyon tepkimelerinde ise yerdeğiştirme tepkimeleri olmaz, denge sabitleri çok büyüktür, bazıları çok hızlı olduğundan a ve b nin uniform karıştırılması mümkün değildir. Eğer stokiyometrik eşitlik dengesi sağlanabilirse polimerleşme derecesi çok büyük olacaktır. Genellikle stokiyometrik dengenin bozulmasıyla polimerleşme kendiliğinden durur.

## 2.2. Blok Kopolimerler

Değişken monomer kompozisyonları içeren blokların lineer düzen içinde oluşturdukları polimerlere blok kopolimerleri denilmektedir [6]. Bir blokkopolimer iki yada daha çok polimerin uçuca eklenerek oluşturduğu bir bileşiktir. Blok kopolimerler çözeltilerinin ve katı hallerinin özgün molekül yapılarından dolayı gitgide önem kazanmıştır. Blok kopolimeri diğer kopolimerlerden ayıran özellik yapısalıdır; örneğin her bir blok bir monomerin karakteristik türevlerini kapsar.

(A-A--A-A)-(B-B~B-B) şeklinde bir blok kopolimer Ak-Blok-Bm olarak düzenlenmiştir ve poli A-blok-poli B diye isimlendirilir (k ve m her bir bloktaki monomer birimlerinin sayısını göstermektedir). Aynı şekilde üç bloklu kopolimer Ak-Bm-Ak da poliA-blok-poliB-blok-

poliA şeklinde isimlendirilir, polisitiren-blok-polibütadien-blok-polisitiren gibi.

Blok kopolimerlerin diğer yapısal özellikleri de şu şekilde düzenlenmiştir :

#### Cift bloklu Kopolimerler

1.  $I \text{---} A_k \text{---} I \text{---} B_m \text{---} I$  poli A-blok-poli B
2. bütül  $I \text{---} A_k \text{---} I \text{---} B_m \text{---} OH$  Son birimleri belirli blokkopolimer ;  
-bütül-w-hidroksi-poliA-blok-poliB
3.  $I \text{---} A_k \text{---} I \text{---} C \text{---} B_m \text{---} I$  Bağlantı birimleri belirli blok kopolimer ;  
poli A-blok-karbonil-blok-poli B yada  
poli(A-B)-m-karbonil.
4.  $I \text{---} A_k \text{---} I \text{---} (B-C) \text{---} I$  B ve C monomer birimlerinin oluşturduğu bloktan oluşan blok kopolimer. B ve C nin düzenlenişi istatistiksel (stat), değişken (alt), yada rastgele (ran) olabilir ;  
poli A-blok-poli(B-alt-C).

#### Üç bloklu Kopolimerler

1.  $I \text{---} A_k \text{---} I \text{---} B_m \text{---} I \text{---} A_k \text{---} I$  poli A-blok-poli B-blok-poli A
- $I \text{---} A_k \text{---} I \text{---} B_m \text{---} I \text{---} A_1 \text{---} I$
- $I \text{---} A_k \text{---} I \text{---} B_m \text{---} I \text{---} C_1 \text{---} I$  poli A-blok-poli B-blok-poli C



### Cok bloklü Kopolimerler

1.  $I \text{---} I \text{---} I \text{---} I \text{---} I \text{---} I$  (dilimli blok kopolimerler  
 $A_k \quad B_m \quad A_k \quad B_1 \quad A_k \quad B_1$  biçiminde de düzenlenirler)
2.  $(I \text{---} I \text{---} I \text{---} I \text{---} I)_n$  poli(poliA-blok-poliB) yada,  $n=3$   
 $A_k \quad B_m$  için ; tris(poliA-blok-poliB).
3.  $(I \text{---} I \text{---} I \text{---} I \text{---} I \text{---} I)_n$  poli(poliA-blok-poliB-blok-poliC)  
 $A_k \quad B_m \quad C_1$  istatistiksel düzenlenme olursa;  
 poli(poliA-stat-poliB-stat-poliC)

### Üst üste Binen Blok Kopolimerler

1.  $I \text{---} I(A, B) \text{---} I \text{---} I$  Birleşen kısımlarını A ve B  
 $A_k \quad B_m$  birimlerinin parçaları oluşturur

### Yıldız Blok Kopolimerler

1.  $\begin{array}{c} I \\ \text{---} I \text{---} I \text{---} I \text{---} I \\ I \end{array} \quad \begin{array}{c} I \\ \text{---} X \text{---} I \text{---} I \text{---} I \\ I \end{array}$  X bağlantı birimidir

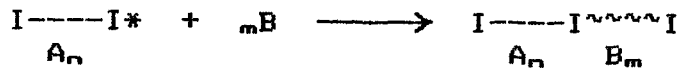
### Aşılannış (graft) blok kopolimerler

1.  $I \text{---} I \text{---} I \text{---} I \text{---} I \text{---} I$  poli A-blok-(poli B-graft-poli C)  
 $A_k \quad B_m$   
 $i$   
 $i \quad C_1$   
 $i$

### 2.3. Sentez Yöntemleri

Blok kopolimer sentezinde iki genel yöntem vardır. ilkinde makromoleküler zincirde monomerin polimerleşmesini başlatacak aktif uçlar yaratılır.

Polimerleşme, radikal, anyonik yada katyonik olabilir, şematik gösterimde yalnızca bir aktif uç yer alabilir ;



İkinci yöntem genellikle kondensasyon olarak isimlendirilir farklı polimerlerin uçlarındaki grupların tepkimesidir;



Çift fonksiyonlu polimerlerin tepkimesinden çok bloklu kopolimerler elde edilir (multiblok yada segmented kopolimerler) [7]

İki monomerden oluşan büyük polimer molekülleri sentezlenmesinde en iyi yöntemlerden biri anyonik polimerizasyondur. A ve B monomerlerinden  $\text{A}_n\text{-B}_m$  diblok yada  $\text{A}_n\text{-B}_m\text{-A}_n$  triblok kopolimerleri gibi. Bütadien homopolimerleri ve random sitiren-dien kopolimerlerinden sonra en önemli endüstriyel ürünler arasında anyonik polimerizasyon yöntemiyle yapılan blok kopolimerler gelmektedir. Doğal olarak polimerizasyon koşullarında sonlanma (termination) yada transfer tepkimeleri oluşturmayan monomerler endüstriyel işlemler için daha uygundur. Bir monomer tam olarak polimerleştirilip ikinci monomer ilk monomerin oluşturduğu dizginin (molekül düzeninin) uçlarına eklenerek ikibloklu kopolimer oluşması sağlanır. Çapraz (cross-over) tepkimeleri engellemek için iki monomerin hangi sırayla

polimerleştirileceği önceden belirlenmelidir. Elektro-negatif monomerlerin anyonları yada anyon çiftleri daha az elektronegatif monomere eklenmezler örneğin, sitiren-metilmetakrilat diblok kopolimerini yapmak için önce sitiren polimerleştirilip, metilmetakrilat tan önce bir birim difeniletilen eklenerek, akrilat monomerindeki ester grubuna yönelecek tepkimeleri minimize etmesi (önlenmesi) sağlanır. Sitiren ve dienlerin bütün polar monomerlerle blok kopolimerleşmesinde aynı sıranın izlenmesi gereklidir. Bazı durumlarda çok bloklu polimerleşme direk yöntemlerle başarılmaz. Çok bloklu polimerlerin özel bir avantajı olmadığı için, yalnızca triblok kopolimerleşmenin gözönünde tutulması gerekir. (Üç bloklu kopolimerler termoplastik elastomerlerin hazırlanmasında gereklidir).

#### 2.4. Poliamidler

Poliamidler, polimer zincirinin birleştirici parçaları olarak tekrarlanan amid gurupları içeren polimerlerdir. Lineer çift fonksiyonlu monomerlerin kondensasyonu ile oluşurlar.  $\epsilon$ -Aminokaproik asit gibi amino asit monomerlerinden oluşan polimerlere A-B türünden poliamid denir, A amin gurubunu B ise karboksil gurubunu temsil eder. Diaminlerin ve dibazik asitlerin kandensasyonu ile oluşan poliamidler ise AABB türüne girer. Poliamidler genellikle Naylon ismi ile bilinirler. Genellikle kondensasyon ürünü olmalarına karşın katılma polimerizasyonu ürünü poliamidler de vardır.  $\epsilon$ -Kapolaktam gibi halkalı monomerlerden AB türünde poliamid elde edilmesinde seçilen yöntem önemlidir. Tipik bir lineer poliamidin yapısı aşağıdaki gibi gösterilebilir:

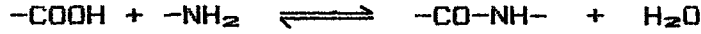


İkinci formül ise bir amino asit kondensasyon ürünüdür. R ve R' tepkimeye giren maddelerin fonksiyonel guruplarının arasındaki zincirlerdir. n polimerleşme derecesi yada polimer zincirinde tekrarlayan birimlerin sayısıdır. Diasitlerin, diaminlerin ve aminoasitlerin çeşitli kombinasyonlarının tepkimeleriyle bu bileşikleri çok çeşitli oranlarda içeren kopolimerler yapılmıştır. Tepkiyen bileşiklerin fonksiyonel birimlerinin arasında bulunan zincirler lineer yada dallı hidrokarbonları alicyclik ve aromatik halkaları içerebilir, oksijen, sülfür yada azot gibi heteroatomları bulundurabilir. Poliamid de bulunan amid gurupları her iki ucundanda aromatik bir halkaya bağlanırsa polimere aramid denilmektedir (1970 lerde yerleşmiş isimlendirme) [8]. Triaminler, tetraaminler ve tribazikasitler gibi polifonksiyonel maddelerin tepkimeleri dallı, çaprazbağlı polimer ağları oluşturur. Molekül çeşidinin çok olması çok sayıda poliamid türü polimer oluşumunu mümkün kılmaktadır.

Naylonlar sentetik lif (fiber) üretiminde, mühendislikte kullanılan reçinelerde kullanılmaktadır. Polimere sertlik veren kuvvetini artıran dolgu maddeleri ile yapılan modifikasyonlar ve mühendislik alanında ki geliştirmeler sonucu bu maddelerin yararları ve performansı artmıştır.

#### 2.4.1. Poliamidasyon Koşulları

Poliamid, bir amin ile bir karboksilik asitten oluşan amid grubu ile suyun kondensasyonundan oluşur.



Polimerizasyon başlangıcında tepkimeye giren kütle belli oranda monomer birimleri içerir ( $N_0$ ; mol/gr). Bu aynı zamanda zincirlerin başlangıç konsantrasyonudur. iki fonksiyonlu monomerler için başlangıçta bulunan uç gurupların sayısı,  $T_0$ , zincir sayısının iki katıdır. Polimerizasyon uçgurup konsantrasyonu,  $T$  ye kadar sürer. Polimerleşme kapsamını belirtmek üzere, reaksiyona giren orjinal uçların fraksiyonu  $p$  ise, reaksiyona girmemiş uçların fraksiyonu da  $1-p$  olur;

$$1-p = \frac{T}{T_0} = \frac{N}{N_0} \quad (1)$$

$$\frac{N_0}{N} = \frac{T_0}{T} = \frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{1-p} \quad (2)$$

Polimerleşme derecesi sayısal ortalaması,  $\bar{P}_n$ , polimerde ayırık kalan zincirlerin konsantrasyonunu tanımlar. Molekül ağırlığı sayısal ortalaması,  $M_n$ , ise  $\bar{P}_n$  ile tekrarlayan birimlerin molekül ağırlığı  $W_r$ 'nin çarpımına eşittir. Reaksiyona girenler eşit miktarlarda ise, AABB türünde polimerler hazırlanmasında,  $p$ 'nin değeri her iki fonksiyonel grup içinde aynıdır. Eğer iki reaktantın biri diğerinden daha çoksa  $1-p$  değerinin ortalaması denklem 2 de kullanılabilir.  $W_r$  zincirdeki diamin ve dibazik asit kısımlarının ortalama ağırlığıdır, örneğin naylon-6 ve naylon-6,6 için  $W_r$  değeri 113 gramdır. Naylon-6 nin hazırlanmasında eğer orjinal uçların %99 u reaksiyona girerse,  $p=0.99$ , polimerleşme derecesi sayısal ortalaması 100 , molekül ağırlığı sayısal ortalaması da 11300 gram olur. Günümüzde ticari olarak üretilen çoğu naylonun molekül ağırlığı en az bu kadardır. Çoğunlukla  $T$  nin birimi  $10^6$  gr polimerin eşdeğeri olarak kabul edilir [9].

Lineer polimerlerde zincirlerin konsantrasyonu  $T/2$  dir. Bir gramma bulunan zincir sayısında  $T/(2 \exp 10^4)$  dir. Bu sayının tersi ise molekül ağırlığı sayısal ortalamasına eşittir.

$$M_n = \frac{(2 \exp 10^4)}{T}$$

Reaksiyona girmemiş fonksiyonel uçgruplar titrasyonla saptanabilir. Bu durumda titre edilemeyen türde uçgrupların konsantrasyonunun bilinmesi gerekir.

#### 2.4.2. Molekül Ağırlığı Dağılımı

$P_n$  değeri verilen lineer kondensasyon polimer zincirlerinin hepsi aynı uzunlukta değildir. Zincir uzunlukları oldukça geniş bir dağılım gösterir, buna en olası dağılım denir ve 1 ile 2 denklemleriyle gösterilir, bu denklemler ilk kez Flory tarafından türetilmiştir, deneysel olarak da doğruluğu gösterilmiştir.

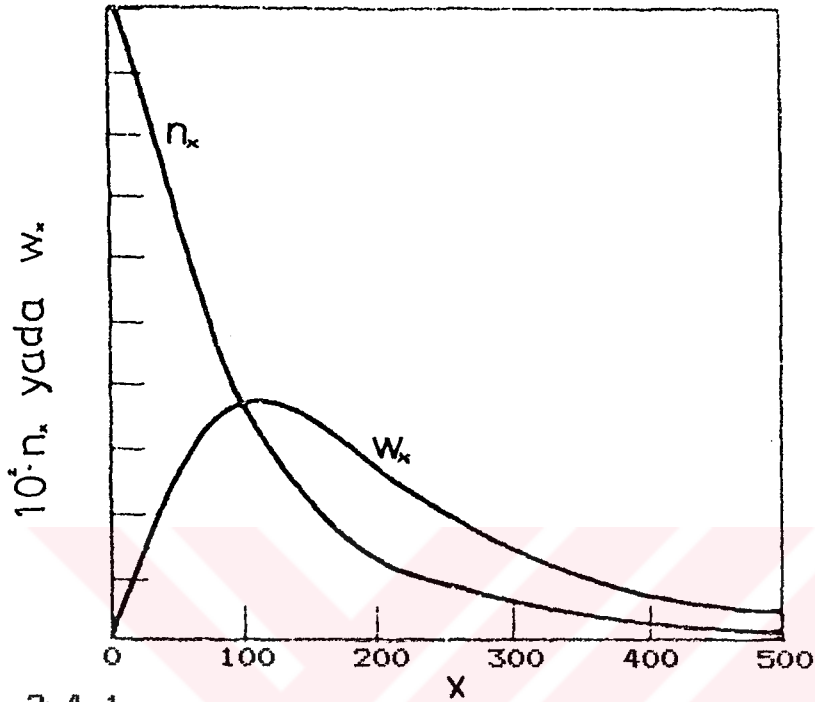
X tane tekrarlayan birim içeren zincirlerin mol yada sayısal fraksiyonu ;

$$n_x = p^{x-1}(1-p) \quad (1) \quad \text{denklemleri ile verilir.}$$

Ağırlık fraksiyonu dağılımı da

$$w_x = xp^{x-1}(1-p) \quad (2) \quad \text{denklemleri ile verilir}$$

Bu fonksiyonların dağılım eğrileri de Şekil 2-4-1. de görülmektedir.



Şekil 2-4-1

$P=0.99$ ,  $P_n=100$ ,  $P_w=199$  için  $x$ -mer ağırlık fraksiyonu yada mol değişimini gösteren lineer kondensasyon polimerlerinin en olası molekül dağılımı

$w_x$  in  $x$  e göre türevi alınıp sifıra eşitlenirse

$$x_{\max} = - \frac{1}{\ln p} \quad \text{yada} \quad p \rightarrow 1 \quad \text{için} \quad \frac{1}{1-p} \quad \text{olur}$$

Aşağıdaki denklemler  $p \rightarrow 1$  yüksek polimerizasyon derecelerini daha iyi açıklamaktadır;

$$n_x = \left( \frac{1}{\bar{P}_n} \right) e \left( - \frac{x}{\bar{P}_n} \right) \quad (3)$$

$$w_x = \left( - \frac{x}{\bar{P}_n^2} \right) e \left( - \frac{x}{\bar{P}_n} \right) \quad (4)$$

## 2.5. Laktam polimerizasyonu

Naylon-6 yapımında  $\epsilon$ -aminokaproik asit yerine çoğunlukla  $\epsilon$ -kaprolaktam kullanılmaktadır. Saf ve kuru kaprolaktamın 200 saat ısıtılmasına rağmen polimerleşmediği bilinmektedir. Aminler ve karboksilik asitler tek başlarına etkili olmadıkları halde, karışımları polimerleşmeyi katalize edip başlatmaktadır.  $\epsilon$ -aminokaproik asit yada diamin tuzları ve naylon-6,6 tuzu gibi dikarboksilik asitler bu tür katalizörlere örnek olarak verilebilir.

Yalnızca su içeren saf kaprolaktam yüksek sıcaklıklara (265°) ısıtıldığında başlangıçta çok az halka açılması meydana gelir. Monomer hidrolizi sonucu amin ve karboksil gurubu konsantrasyonu gitgide artar ve bunun sonucunda halka açılması hızlanır. Halka monomere karboksil-katalizörlü bir amin ucunun katılması polimer zincirinin büyümesine neden olabilir. Amin ve karboksil guruplarının artışı bir süre sonra bir maksimuma ulaşır ve monomer miktarının denge noktasına inmesiyle de azalmaya başlar.

Halka monomerin polimerleşme oranı amin üretimi P ve karboksil uç-gurubu konsantrasyonuyla orantılıdır.

$$\frac{-dM}{dt} = P[k_a M - k_c]$$

$k_a$  = Halka açılması denge katsayısı  
 $M$  = Monomer konsantrasyonu  
 $k_c$  = Amin uçlarından monomer halka-  
 laşmasının denge katsayısı

Burada düz ve ters tepkimelerin her ikisinin de karboksil asitler katalize eder. Süreye bağlı olarak uçgrupların kompleks değişimi



$\ln ([M_0 - M_{\infty}] / [M - M_{\infty}]) = k_p \text{ ptd}$  formülü ile açıklanır. Dengedeki monomer konsantrasyonu  $M_{\infty} = k_c / k_o$  yüksek molekül ağırlıklarının kapsayan molekül ağırlığından bağımsızdır. Monomer konsantrasyonu ve değişik tepkime sürelerindeki uç grupların değerleri ile integral eşitliğinden elde edilen nümerik değerlerden  $k_o$ 'ın değeri çıkarılabilir [10].

### 2.5.1 Kaprolaktamın anyonik polimerizasyonu

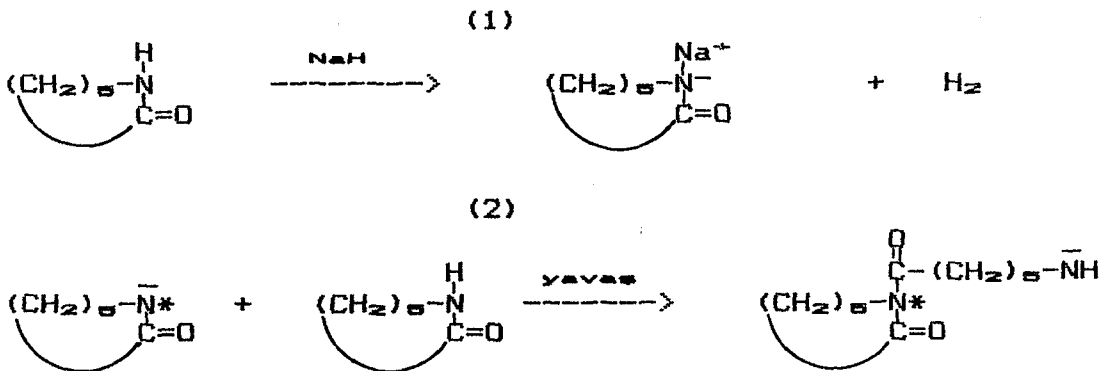
c-kaprolaktam gibi halka amidler alkali katalizörlerin yardımı ile polimerleştirilir. Alkali metaller yada metal hidrürlerle yapılan polimerizasyonların süreleri sıcaklığa bağlı olarak çok kısa sürede sonlanabilmektedir, 265° de kaprolaktam bir kaç dakikada polimerleşmektedir. Bu anda monomer konsantrasyonu normal dengeye yaklaşmakta ve polimer viskozitesi de bir maksimuma ulaşmaktadır. Molekül ağırlıklarının çok çeşitli olduğu geniş bir dağılımdan daha olası bir dağılıma geçişi sonucunda da viskozite hızla düşer. Bu da reaktif uç gurupların zincir-amid guruplarıyla yer değiştirmesinden (interchange) yada polimerizasyonla birlikte süren depolimerizasyondan dolayı ortaya çıkar. Monomerin su miktarı çok az ise genellikle başlatıcı konsantrasyonun artırılmasına bağlı olarak molekül ağırlıklarında artar.

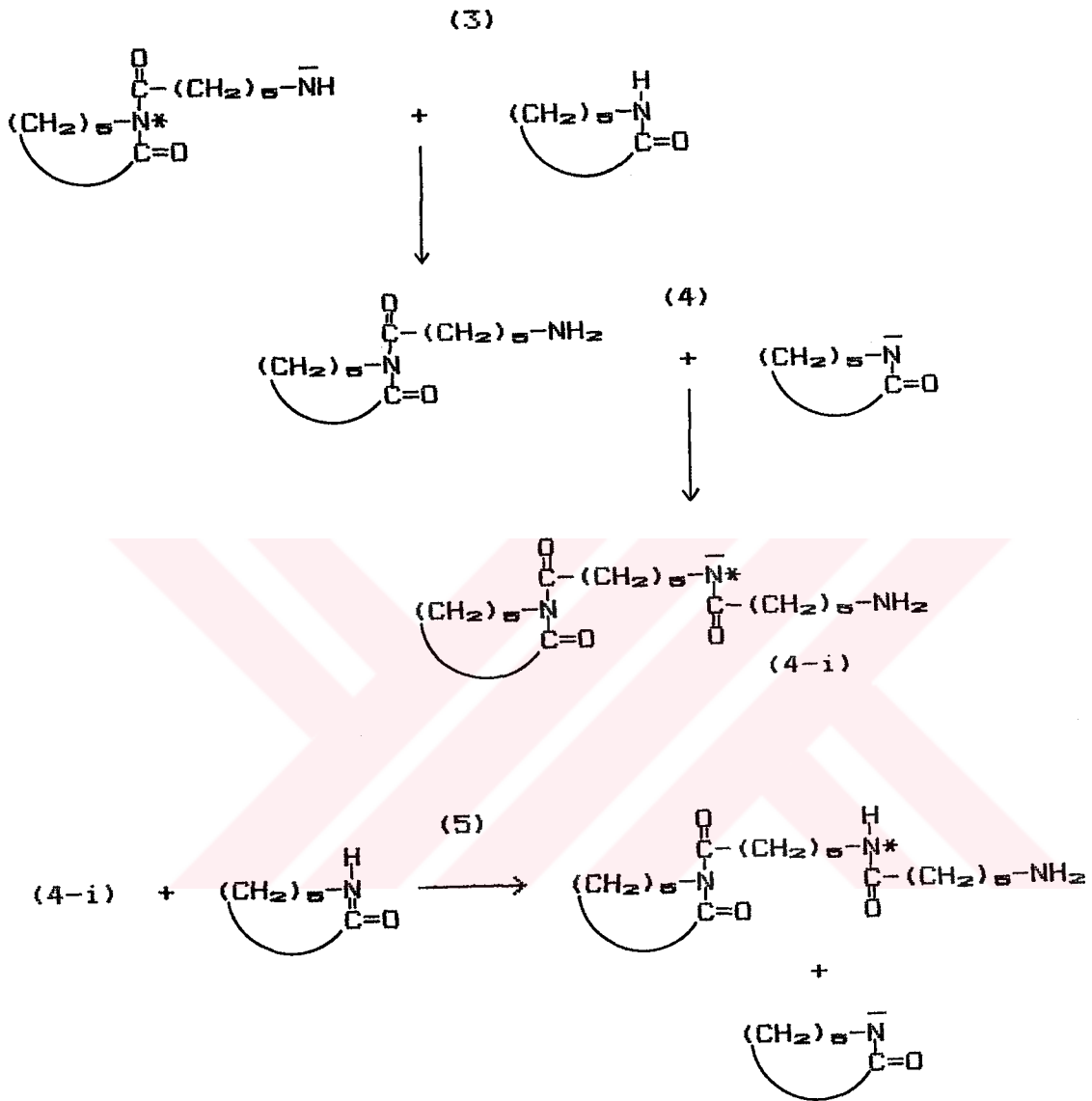
Belirli sayıdaki başlatıcı ile yapılan katılma polimerizasyonu sonucunda dar bir moleküler ağırlığı dağılımı ortaya çıkar. Fakat gerçekte polimerleşme sırasında reaktif uçların miktarı arttığından, olası moleküler ağırlık dağılımından daha geniş bir dağılım ortaya çıkar. Muhtemelen reaktif uçlardaki en çok artış polimerizasyon süresinin sonlarında olmaktadır. Polimerleşme ilerlerken ve bir taraftanda katılaşmaya başlayan

polimere rağmen polimerin erime noktasından daha düşük sıcaklıklarda da reaksiyon sürer, hatta katılaşmış polimerde bile reaksiyon devam eder.

Laktamların anyonik halka açılma reaksiyonları N-açillaktamların ve diğer açılma reaktiflerinin keşfedilmesi ile daha anlaşılır hale gelmiştir [11].

Reaksiyonun ana stepleri aşağıdaki gibi özetlenebilir; (1) Laktamın alkali metal yada metal hidrürü ile reaksiyonu bir laktam anyonu ile hidrojen oluşturur. Bu reaksiyon göreceli olarak daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. (2) Bu iyonun yüksek sıcaklıklarda monomerle reaksiyonu imid anyonunu verir, (3) bu da hemen monomerle tekrar reaksiyona girerek nötr bir amin sonlu N-açillaktam (imid) ve yeni bir laktam anyonu daha oluşturur. (4) Laktam anyonunun imide bulunan karbonil gurubuna nükleofilik atraksiyonu ile polimerizasyon devam eder, laktam büyüyen polimer zincirine dahil olur, meydana gelen polimerik anyon (5) başka bir monomerden bir hidrojen iyonu kopararak işlemi sürdürür. N-açillaktamlar tekbaşlarına kuvvetli bir baz ilavesi olmaksızın düşük sıcaklıklarda polimerizasyonu başlatacak aktiviteye sahip değildirler. Bu mekanizma tümüyle diğer laktamların anyonik polimerizasyonu için de geçerlidir [12].





## BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

#### Benzen

Stabilizatör içeren Merck benzen önce derişik  $H_2SO_4$  ile ekstrakte edilip sonra damıtık su, seyreltik NaOH ve tekrar damıtık su ile ekstrakte edilerek tiofenden arındırıldı. Kalsiyum klorür ile ön kurutma yapıldıktan sonra sodyum teli üzerinden damıtıldı.

#### Heksan

Merck firmasından sağlandı. Benzenin saflaştırılma yöntemi ile saflaştırıldı.

#### $\epsilon$ -Kaproilaktam

iki kez cyclohexan ile çözülüp kristallendirilerek saflaştırıldı. 72 saat vakumda tutularak cycloheksan uçuruldu ve azot atmosfer altında saklandı.

#### Sodyum hidrür

Mineral yağda disperse edilmiş % 80 lik Merck NaH kullanıldı.

Karboksil Sonlu Polibütadien ( CTB-(CO<sub>2</sub>H)<sub>z</sub> )

Karboksil Sonlu Polibütadien olarak Hycar CTB 2000x162 kullanıldı.

Asetil klorür

Merck firmasından sağlandı. Saflaştırma işlemi yapılmadı.

Tionil klorür

Merck firmasından sağlandı. Saflaştırılmadı.

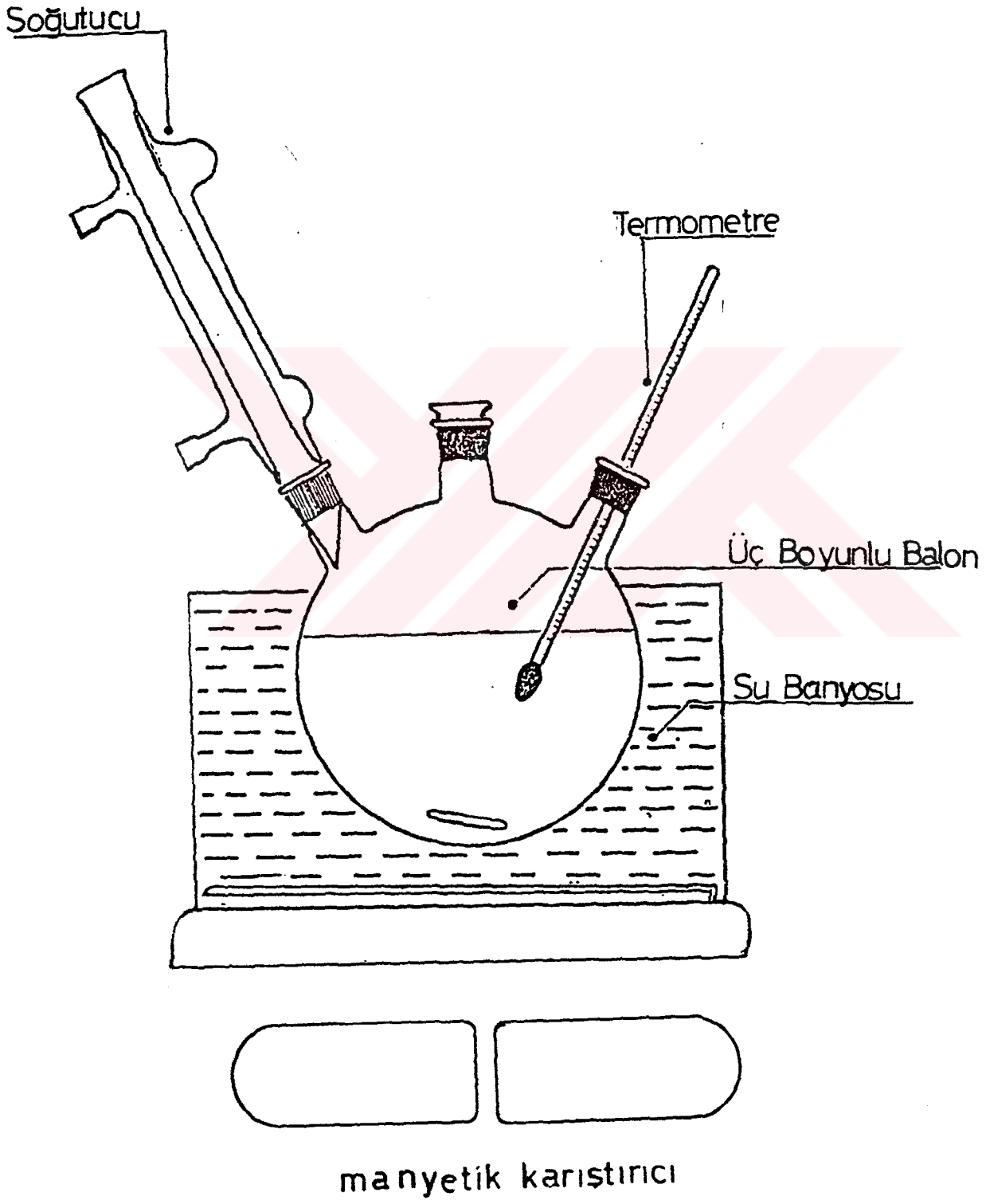
Piridin

Merck firmasından sağlandı. Saflaştırılmadı.

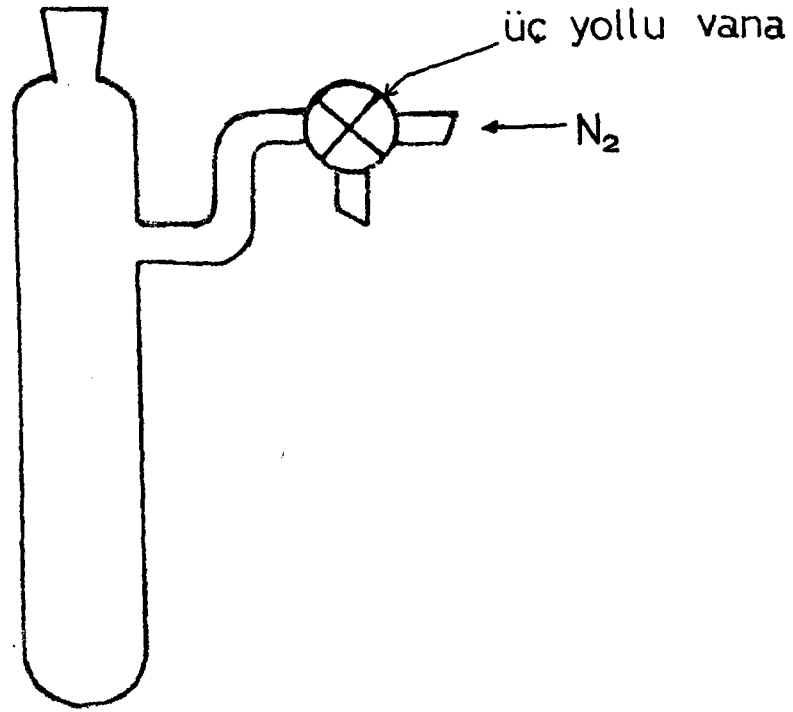
### 3.2. KULLANILAN YÖNTEMLER

#### 3.2.1. N-Asetil Kaprolaktamın Hazırlanması

Asetil klorür çekercokta kurulan Sekil 3-2-1. de görülen sistem de azot atmosferi altında piridin varlığında ε-kaprolactam ile reaksiyona sokuldu. Üç boyunlu bir balon reaktörde azot atmosfer altında 0.648 ml ( $9.08 \times 10^{-3}$  mol) asetil klorür 30 ml benzen ile seyreltilip 4.036 gr (0.036 mol) kaprolaktam ile 5.88 gr



Şekil 3-2-1



Şekil 3-2-2. Schlenk Tüpü

(0.074 mol) piridin yardımıyla reaksiyona sokulur. 89° sıcaklıkta 2 saat reflüx edilir. Bu sürenin sonunda balondaki çözeltinin soğuması beklenmeden, içinde 100 ml damıtık su bulunan bir ayırma hunisine aktarılır. Su atılır, 100 ml (%5 w/w) NaHCO<sub>3</sub> ile yıkanır, (2x50) ml su ile yeniden yıkanır, sular atılır. Kalan su CaCl<sub>2</sub> ile kurutulur. CaCl<sub>2</sub> süzülerek ayrılır, bir miktar benzen ile kalsiyum klorür yıkanır. Toplanan süzüntü ve benzen yıkaması vakumda buharlaştırılıp kurutulur. N-asetil kaprolaktam azot atmosfer altında saklanır.

### 3.2.2. Sodyumhidrür, N-Asetil Kaprolaktam ve e- Kaprolaktam ile Naylon-6 Hazırlanması

Üç yollu vanaya sahip bir schlenk tüp ısıtılarak içinde bulunabilecek nem kurutulur. içine 3.48 gr (0.03

mol)  $\epsilon$ -kaprolaktam tartılarak azot ile 15 dakika kurutulur. 0.06 gr ( $2.75 \times 10^{-3}$  mol) sodyumhidrür eklendikten sonra azot verilmeye devam edilir. Beş dakika sonra tüp  $100^\circ$  sıcaklıkta ısıtma banyosuna yerleştirilerek  $\epsilon$ -kaprolaktamın eriyip sodyumhidrür ile reaksiyona girmesi sağlanır. Hidrojen gazı çıkışı bittikten sonra 0.024gr ( $1.59 \times 10^{-4}$  mol) N-asetil kaprolaktam eklenerek  $165 \pm 3^\circ$  sıcaklıkta yağ banyosuna yerleştirilerek karıştırılır. Reaktifler kısa sürede katılaşır, 1 saat sonra soğutularak tüpten çıkarılır. Sıcak su ile yıkanır ve vakumda kurutulur.

### 3.2.3 Karboksil Sonlu Polibütadienin Klorlanması (CTB-(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>) :

CTB, aynı sistemde benzende çözülerek tionil klorür ile aşağıdaki yöntemle reaksiyona sokuldu.

10 gr ( $4.54 \times 10^{-2}$ ) karboksil sonlu bütadien 30 ml benzen ile üç boyunlu bir balon reaktörde çözülür. 3.5 ml SOCl<sub>2</sub>  $90^\circ$  sıcaklıkta 30 dakika içinde damla damla eklenerek reaksiyona sokulur. İki saat karıştıktan sonra balona azot verilerek soğutulur ve vakumda benzen distile edilir. Yine azot atmosferi altında 20 ml n-hexan eklenip 10 dakika karıştırılır, benzenin sürüklenmesi için vakumda distile edilir.

### 3.2.4 N-Bütadienil Kaprolaktam Sentezi

Klorlanmış karboksil sonlu bütadien aynı sistemde piridin varlığında  $\epsilon$ -kaprolaktam ile reaksiyona sokuldu.



10 gr ( $4.54 \times 10^{-3}$  mol) klorlanmış karboksil sonlu bütadien 15 ml benzende çözülür. 2.018 gr (0.018 mol)  $\epsilon$ -kaprolaktam ile 1.42 gr (1.45 ml, 0.018 mol) piridin yardımı ile reaksiyona sokulur. 89° sıcaklıkta 2 saat reflüx edilir. Bu sürenin sonunda balondaki çözeltinin soğuması beklenmeden içinde 100 ml su bulunan bir ayırma hunisine aktarılır. Su atılır, 100 ml (%25 w/w)  $\text{NaHCO}_3$  ile yıkanır, (2x50)ml su ile yeniden yıkanır, sular atılır. Kalan su  $\text{CaCl}_2$  ile kurutulur  $\text{CaCl}_2$  süzülerek ayrılır, bir miktar benzen ile kalsiyum klorür yıkanır. Toplanan süzüntü ve benzen yıkaması vakumda buharlaştırılıp kurutulur. N-Bütadil kaprolaktam azot altında saklanır.

### 3.2.5. Üçbloklü Kopolimer Sentezi

Genel Yöntem :

Üç yollu vanaya sahip bir schlenk tüp ısıtılarak içinde bulunabilecek nem kurutuldu.  $\epsilon$ -kaprolaktam tartılıp içine konduktan sonra tüp eşik tutulup hafifçe sallanarak, şilifli ağzından giriş, üç yollu vanadan çıkış olacak şekilde azot gazı geçirilerek olabilecek nem bakiyesi uzaklaştırıldı.

Sodyum hidrür eklenip azot gazı bir süre daha geçirildikten sonra manyetik karıştırıcı üstünde bulunan ısıtma banyosuna yarısına kadar daldırılan schlenk tüpü bu kez üç yollu vana kısmındaki üst girişten azot sistemine bağlandı. Hidrojen gazı çıkışı sonlanıncaya kadar azot gazı geçirildi daha sonra benzende çözünmüş N-bütadil kaprolaktam çözeltisi eklenip banyo sıcaklığı

artırılarak benzenin buharlaşması bitinceye kadar azot gazı geçişi sürdürüldü, vana ve şilifli ağzı kapatılarak sabit sıcaklıklarda ve belirli sürelerde polimerizasyonlar tamamlandı.

#### Deney Yöntemi :

N-Butadienil kaprolaktam bir beherde 10 ml benzende çözülür Üç yollu vanaya sahip bir schlenk tüp ısıtılarak içinde bulunabilecek nem kurutulur.  $\epsilon$ -kaprolaktam tartılıp içine konduktan sonra tüp eğik tutulup hafifçe sallanarak, şilifli ağzından giriş, üç yollu vanadan çıkış olacak şekilde 15 dakika azot gazı geçirilerek olabilecek nem bakiyesi uzaklaştırılır. Sodyum hidrür eklendikten sonra azot verilmeye devam edilir beş dakika sonra tüp manyetik karıştırıcı üstünde bulunan 100° sıcaklıkta ısıtma banyosuna yarısına kadar daldırılarak  $\epsilon$ -kaprolaktamın eriyip sodyumhidrür ile reaksiyona girmesi sağlanır ve schlenk tüpü bu kez üç yollu vana kısmındaki üst girişten azot sistemine bağlanıp hidrojen gazı çıkışı tükeninceye kadar azot gazı geçirilir. Daha sonra benzende çözünmüş N-bütadil kaprolaktam çözeltisi eklenip banyo ısısı artırılarak polimerleşme sıcaklığına getirilir. Benzenin buharlaşması bitinceye kadar azot gazı geçişi sürdürülür, vana ve şilifli ağzı kapatılıp değişik sıcaklıklarda 16 saat boyunca karıştırılarak polimerizasyonlar tamamlanır.

Tüp ısıtma banyosunda iken damıtık su eklenerek polimerizasyon durdurulur, filtre kağıdı ile süzülüp sıcak su ile yıkanır. Vakumda oda sıcaklığında kurutulur

Monomer miktarı = M (gr)

Başlangıçtaki Polimer Miktarı

= N-Polibütadil kaprolaktam(N-PBD-(CL)<sub>2</sub>)

= W<sub>b</sub> (gr)

$$\text{Ürün} = W_a \quad (\text{gr})$$

$$\text{Başlangıç Polimerinde \% Ağırlık Artışı} = \frac{W_a - W_b}{W_b} \times 100$$

$$= \frac{\text{Ürün Miktarı} - \text{Başlangıçtaki Polimer Miktarı}}{\text{Başlangıçtaki Polimer Miktarı}} \times 100$$

$$\% \text{ Dönüşüm} = \frac{W_a - W_b}{M} \times 100$$

$$= \frac{\text{Ürün Miktarı} - \text{Başlangıçtaki Polimer Miktarı}}{\text{e-Kaprolaktam Miktarı}} \times 100$$

Yüzde dönüşüm:

Yüzde dönüşüm, elde edilen polimerlerin ağırlığının (  $W_a - W_b$  ) başlangıçta alınan monomerin ağırlığına (M) oranlanması ile hesaplanır.

### 3.3. Kullanılan Aletler

Azot gazı sistemi

Azot moleküler sieve, silika jel ve fosfor pentaoksit içeren bir sistemden geçirilerek kurutuldu.

infrared spektrometresi :

ölçümler için Perkin Elmer 177 infrared spektrometresi kullanıldı.

#### BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR

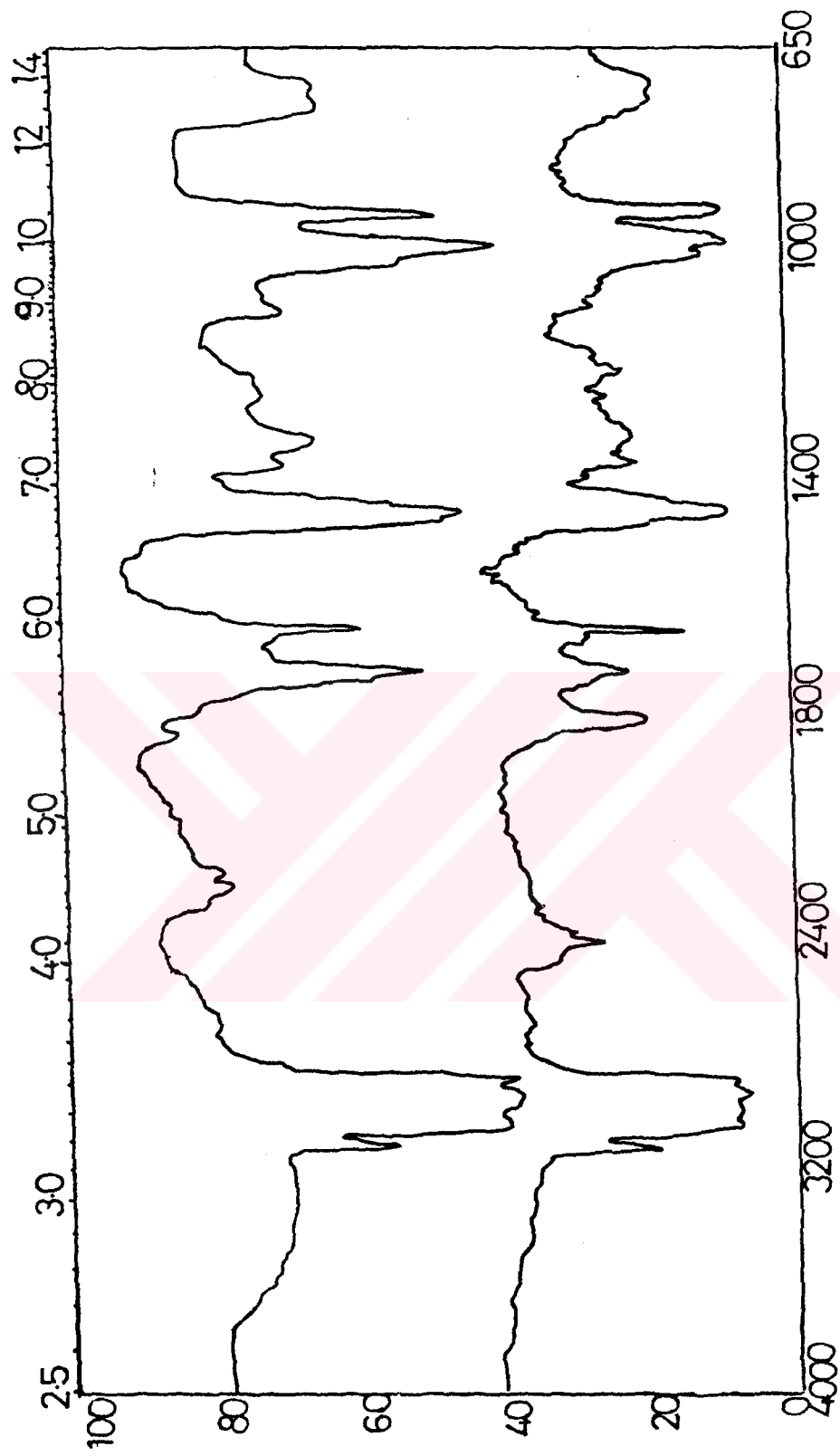
Karboksil sonlu polibütadienler  $\epsilon$ -kaprolaktamın aktive edilmiş monomer polimerizasyonunda kullanıldı. Bu amaçla özellikleri Tablo 4.1. de gösterilen Hycar CTB 2000 x 162 karboksil sonlu polibütadien kullanıldı.

Tablo 4.1.

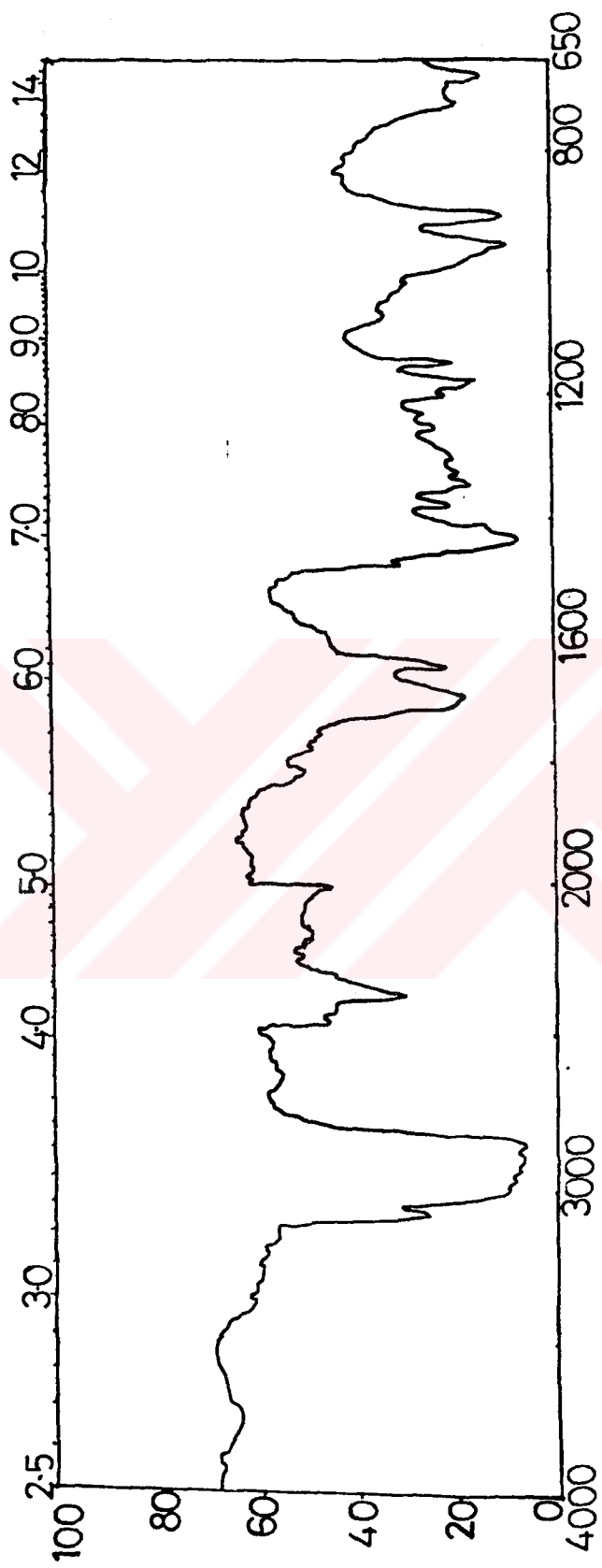
Akrilo Nitril Miktarı	%	-
Asit No		25
Brookfield Viskozitesi cp (27°)		60,000
Çözünürlük Parametresi		8,04
özgül Ağırlık		0,907
Fonksiyonilite		1,9
Molekül Ağırlığı		4200

Zincir başına iki karbonil fonksiyonuna sahip PBD- $(\text{CO}_2\text{H})_2$  önce tionil klorür yardımı ile asit klorür sonlu polibütadiene PBD- $(\text{COCl})_2$  dönüştürüldü. Şekil 4-1. de başlangıç ve klorlandıktan sonraki polibütadienlerin IR spektralleri yer almaktadır. Buradanda görüleceği gibi başlangıç polibütadienindeki asitlere ait  $1750 \text{ cm}^{-1}$  deki karbonil bandı klorlandıktan sonra  $1800 \text{ cm}^{-1}$  e kaymaktadır.

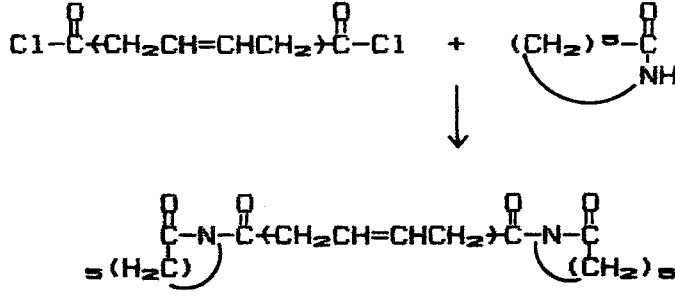
Açillaktam bileşikleri aktive edilmiş monomer polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla yukarıda elde edilen PBD- $(\text{COCl})_2$ ,  $\epsilon$ -kaprolaktam ile reaksiyona sokularak N-polibütadienil laktam (N-PBD- $(\text{CL})_2$ ) elde edilmiştir.



Şekil 4-1. a) PBD(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> b) PBD(COCl)<sub>2</sub> IR Spektrumları.



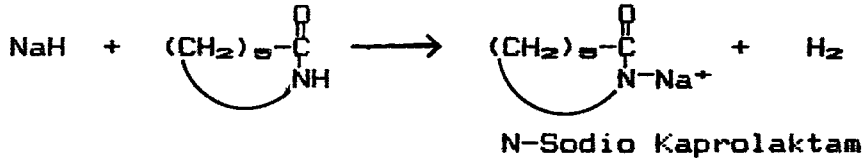
Sekil 4-2. N-PBD-(CL)<sub>2</sub> IR Spektrumu.



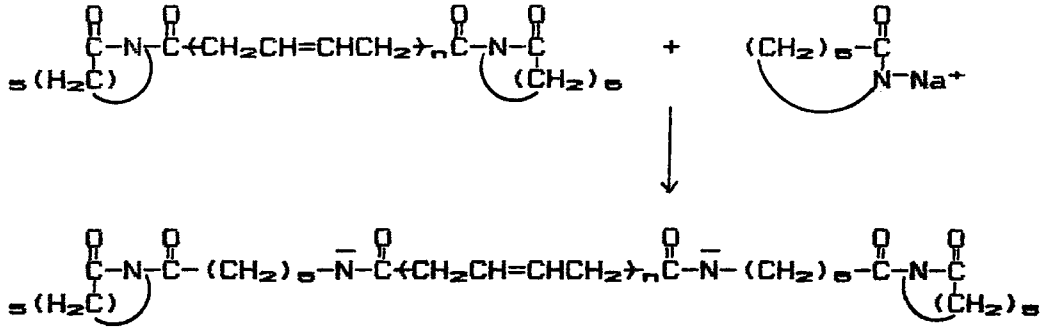
Ele geçen ürünün IR spektrumu Şekil 4-2. de gösterilmiştir. N-PBD-(COCl)<sub>2</sub> nin 1800 cm<sup>-1</sup> deki karbonil bandı N-polibütadienil kaprolaktam da 1695 cm<sup>-1</sup> de keskin bir banda dönüşmüştür.

#### 4.1. ε-kaprolaktamın N-Polibütadienil Kaprolaktam ( N-PBD-(CL)<sub>2</sub> ) ile Başlatılmış Anyonik Halka Açılması Polimerizasyonu

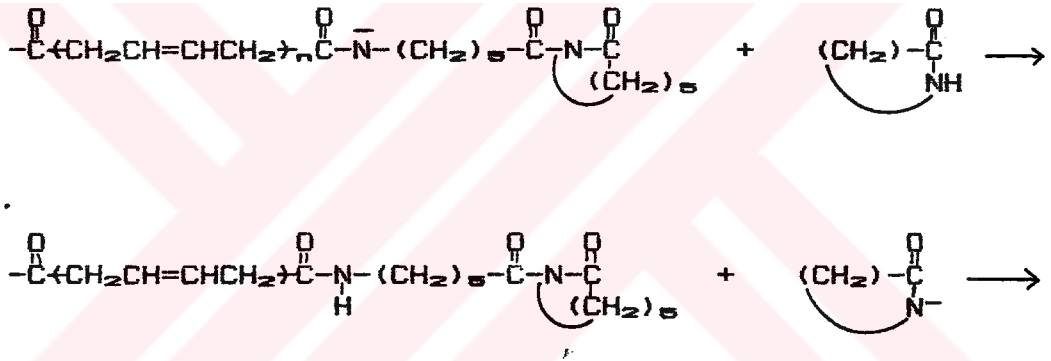
Bu tür polimerizasyonda açıl laktam bileşikleri polimerizasyon başlatıcı (promoter) işlevi görür. Burada ilk aşama ε-kaprolaktamın aktive edilmesidir. Deneysel çalışmalarımızda ε-kaprolaktam NaH ile reaksiyona sokularak aktive edilmiştir.



Başlama aşaması aktive edilmiş monomerin polibütadienil laktam ile reaksiyonu sonucu oluşur.



Burada polibütadien iki fonksiyona sahip olduğundan laktam ve amid fonksiyonları arasındaki proton değişimi iki uca sürer.



Çoğalma aşaması aynı mekanizmaya göre gerçekleşir ve her aşamadaki büyüme bir proton transferi sonucu yeni bir monomeri aktive eder. Bu tür polimerizasyonlarda acil gurubunun büyüklüğünün polimerizasyon verimini etkilediği bilinmektedir [11,13].

Bu amaçla model bileşik olarak seçilen N-asetil kaprolaktam ve N-polibütadienil kaprolaktam aynı koşullarda başlatıcı olarak kullanılarak polimerizasyon verimine etkisi incelenmiştir.



Tablo 4-1-1. Kokatalizör Konsantrasyonunun  $\epsilon$ -Kaprolaktamın<sup>a</sup> Dönüşümüne Etkisi

Açıl Laktam [ mol % ]	Sıcaklık [C]	NaH [mol %]	Dönüşüm [%]
N-PBD-(CL) <sub>2</sub> (1.01)	170	10.83	7.7
N-PBD-(CL) <sub>2</sub> (1.03)	180	10.90	16.5
Ac-CL (0.52)	170	8.96	75.3

<sup>a</sup> $\epsilon$ -Kaprolaktam mol konsantrasyonu % 100 olarak alındı

Tablo 4-1-1 den görüleceği gibi daha küçük guruplu açıl laktam olarak N-asetil kaprolaktam kullanıldığında N-polibütadienil kaprolaktam kullanılmasına kıyasla belirgin bir verim artışı gözlenmiştir. Bu polimerizasyonlarda elde edilen kopolimerin IR spektrumunda görülen absorpsiyon bantları da aşağıdaki gibidir.

Tablo 4.1.2 Üç Bloklü Kopolimerin IR Absorpsiyon Bantları

	N-H Stretching	C=O Stretching	N-H Bending	C-N Stretching
cm <sup>-1</sup>	3400	1650	1570	1150

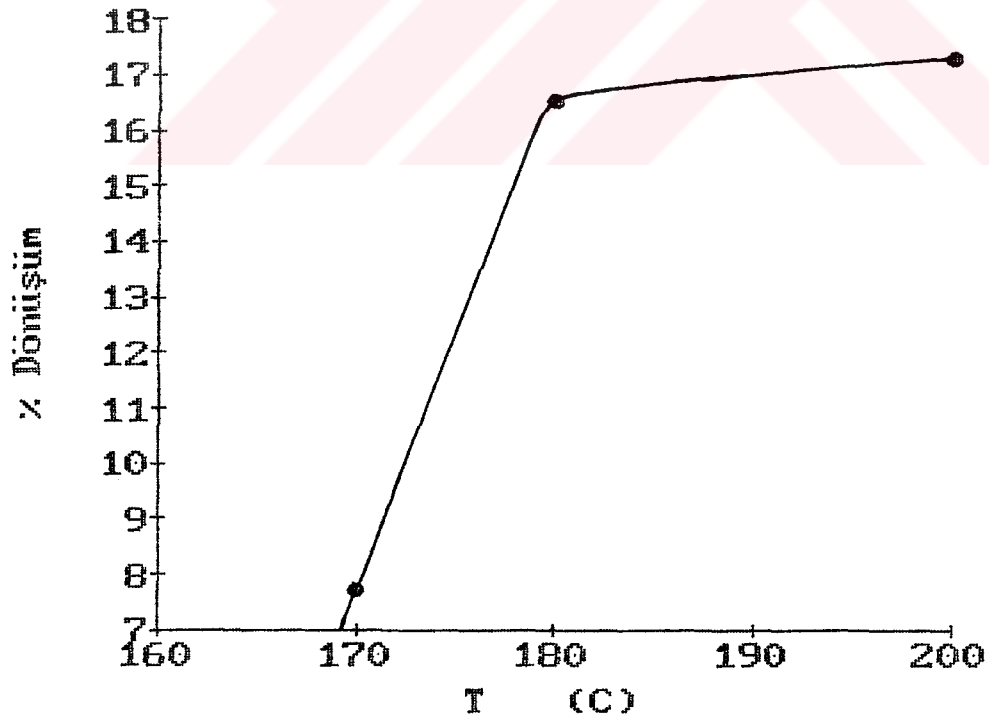
#### 4.2. N-Polibütadienil Kaprolaktam ile Başlatılmış $\epsilon$ -Kaprolaktam Polimerizasyonuna Sıcaklığın Etkisi

Bu yolla yapılan polimerizasyonlarda küçük moleküllu açıl laktamlar kullanıldığında sıcaklığın polimerizasyona etkisi olduğu bilinmektedir. Bizim çalışmamızda da değişik sıcaklık koşullarında bir seri polimerizasyon gerçekleştirilmiş sıcaklığın belirli bir

optimum sıcaklığa kadar verimi artırıcı yönde olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4-2-1. Sıcaklığın Dönüşüme Etkisi

Sıcaklık (C)	Dönüşüm %	NaH Mol %	N-PBD-(CL) <sub>2</sub> Mol %
170	7.7	10.83	1.01
180	16.5	10.90	1.03
200	17.3	7.17	1.01
170	5.01	11.16	3.02
180	11.07	11.02	3.02
200	60.7	15.81	2.99



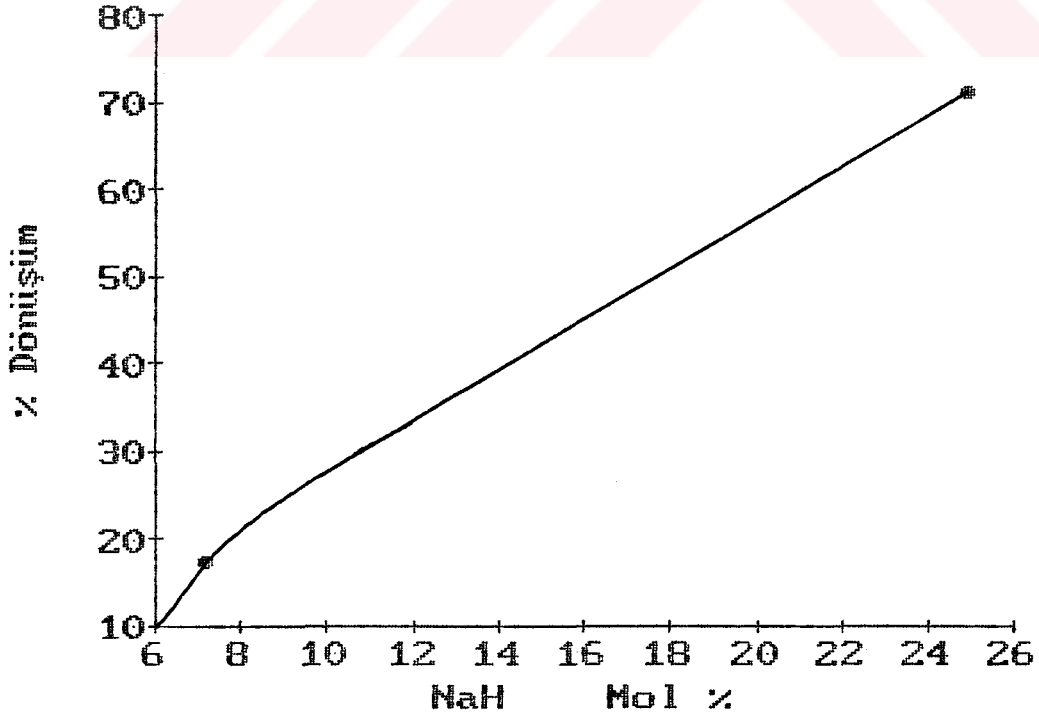
Şekil 4-2-1. Sıcaklığın Dönüşüme Etkisi

#### 4.3. Sodyum Hidrür Katalistinın Etkisi

Sodyum hidrür konsantrasyonu arttıkça polimerizasyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Benzer davranışlar küçük molekülü açillaktamlarda da gözlenmiştir. Bu davranış sodyum hidrür katalistinın daha çok monomeri aktive etmesi nedeni ile açıklanabilir [14,15].

Tablo 4-3-1. Katalizörün Dönüşüme Etkisi

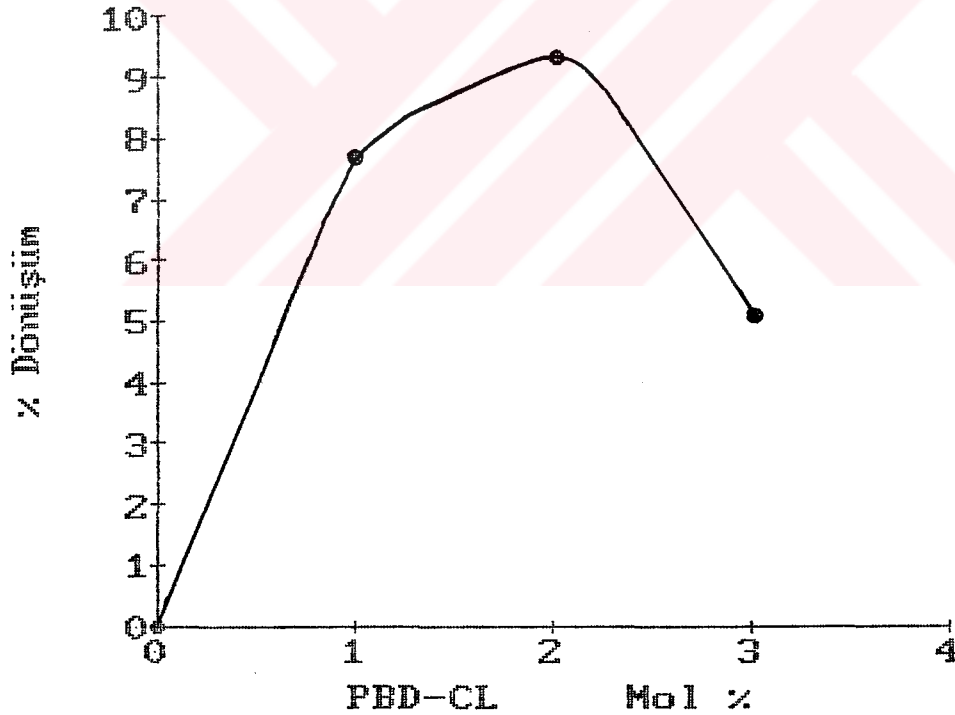
NaH Mol %	Sıcaklık (C)	N-PBD-(CL) <sub>2</sub> Mol %	Dönüşüm %
7.17	200	1.03	17.3
24.90	200	1.01	71.1



Sekil 4-3-1. Katalizörün Dönüşüme Etkisi

#### 4.4. N-Polibütadienil Kaprolaktam Konsantrasyonunun Polimerizasyona Etkisi

N-Polibütadienil kaprolaktam onsantrasyonunun belirli bir konsantrasyona kadar verimi artırıcı yönde etkisi olduğu gözlenmiştir. Çok yüksek konsantrasyonlarda gözlenen ters etki N-sodio kaprolaktam iyon çiftinin açillaktama yaklaşma gücüne bağlanabilir. Amid bağı kırıp polimerizasyonu başlatmadığı için polimerleşme sonlanmamakta, verim düşük olmaktadır.



Sekil 4-4-1. N-Polibütadienil Kaprolaktamın Dönüşüme etkisi

Tablo 4.4.1. N-Polibütadienil Kaprolaktamın Dönüşüme etkisi

N-PBD-(CL) <sub>2</sub> (Mol %)	Dönüşüm (%)	NaH (Mol %)	Sıcaklık (C)
1.01	7.7	10.83	170
2.01	9.3	11.10	170
3.02	5.1	11.16	170

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada poliamide yumuşak bir segment sokulmasıyla oluşan blok kopolimer modifikasyonu denenip merkezdeki polimer zinciri bir elastomerden, uç birimleri ise naylon-6 dan oluşan üç bloklu kopolimer nylon-6--polibütadien--nylon-6 değişik sıcaklıklarda ve değişik katalizör, kokatalizör konsantrasyonlarında sentezlenip dönüşüm oranları karşılaştırılmıştır.

Önce naylon-6 aktive edilmiş monomer kondensasyonu ile asetil klorürden elde edilen N-asetil kaprolaktam kokatalizörü ile polimerleştirilip daha sonra aynı şartlarda N-polibütadienil kaprolaktam kokatalizörü ile üçbloklu kopolimer elde edilmiştir.

Polimerizasyon başlatıcı kokatalizör olarak daha küçük guruplu açil laktam kullanıldığında verimde belirgin bir artış gözlenmiştir. Polimerleşme derecesi sıcaklık ve katalizör konsantrasyonu artışı ile artmaktadır. Büyük molekülü kokatalizör konsantrasyonu ise belirli bir konsantrasyona kadar verimi artırmakta konsantrasyon yüksek değerlere çıktığında ise ters etki gösterip verimi düşürmektedir.

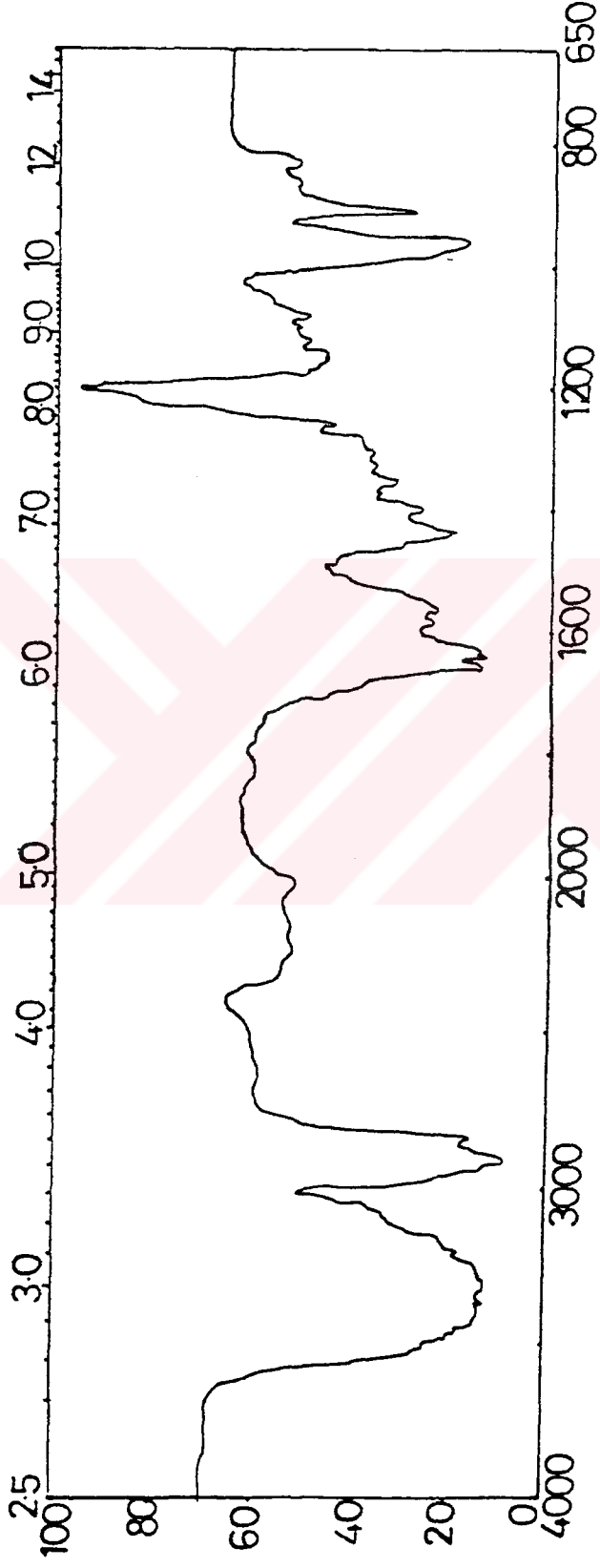
## KAYNAKLAR

- [1] Hergenrother, W.L., Ambrose, R.J., Block Polymers from Isocyanate-Terminated Intermediates Journal of Polymer Science, Vol.12, 2613-2622, 1974.
- [2] Moore, J.A., Pahls, T.J., Anionic Polymerization of Caprolactam, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 55 (1976)141-154
- [3] Iwhan, C, Woo, L.K., Chem. Abstr., 086(12), 073165T (1977).
- [4] Odian, G., Principles of polymerization, McGraw-Hill, New York 1970, p.484
- [5] Mark, H.F., Gaylord, N.G., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.2, 324-330, Second Edition 1988
- [6] Mark, H.F., Gaylord, N.G., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.2, 331-357, Second Edition 1988
- [7] Mark, H.F., Gaylord, N.G., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.11, 315-321, Second Edition 1988.
- [8] Mark, H.F., Gaylord, N.G., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.12, 542-547, Second Edition 1988.
- [9] Mark, H.F., Gaylord, N.G., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.11, 322, Second Edition 1988.
- [10] Mark, H.F., Gaylord, N.G., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.11, 323-451, Second Edition 1988.
- [11] Scelia, R.B., Schonfeld, S.E., Donaruma, L.G., J. Applied Polymer Science 8, pp. 1363-1369 (1964).

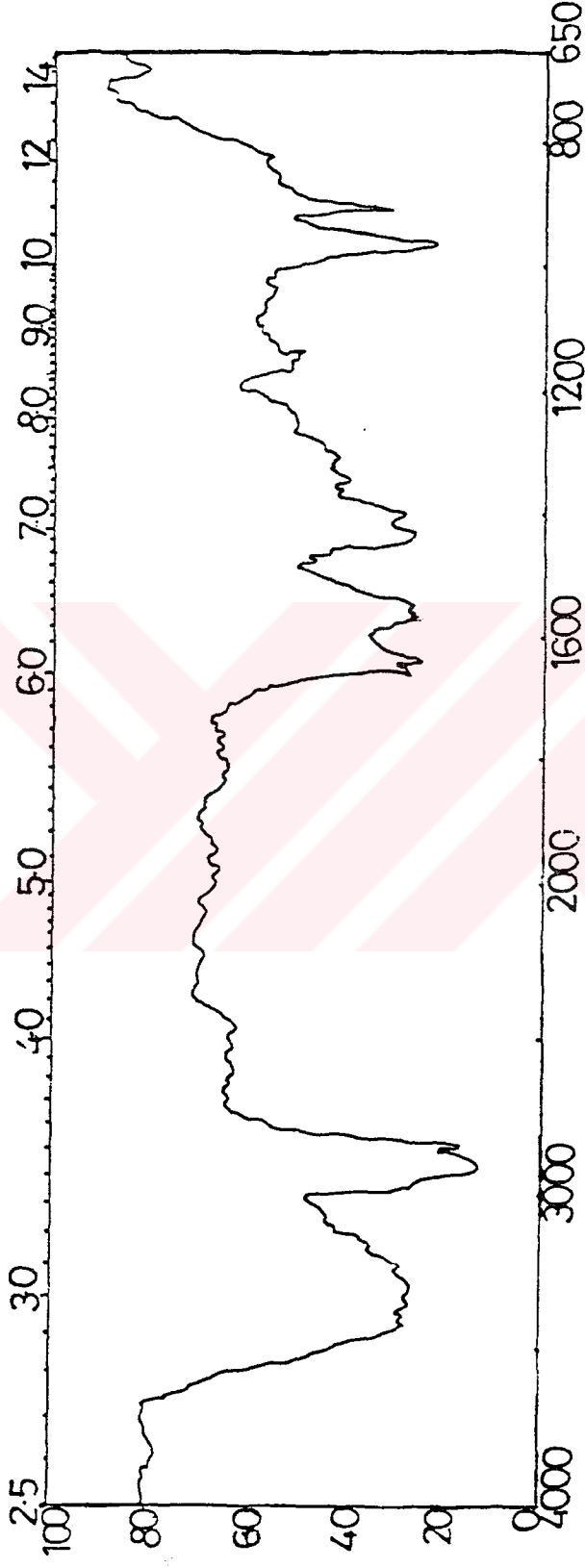
- [12] Petit, D., Jerome, R., and Teyssie, Ph., Anionic Block Copolymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol.17, 2903-2916, 1979.
- [13] Marousek, V., Svoboda, P., Kralicek, J., Modification of Polyamide 6 with Hycar ATBN, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 178(1990) 85-93(nr.2951)
- [14] Stea, G., Gechele, G.B., Anionic Polymerization of Caprolactam. Influence of Various Initiators, European Polymer Journal, Vol 6, 233-240, 1970.
- [15] Chang, W.L. Frisch, K.C., Ashida, K., Anionic Polymerization of Star-Shaped Nylon 6, Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, Vol.27, 3637-3649(1989).



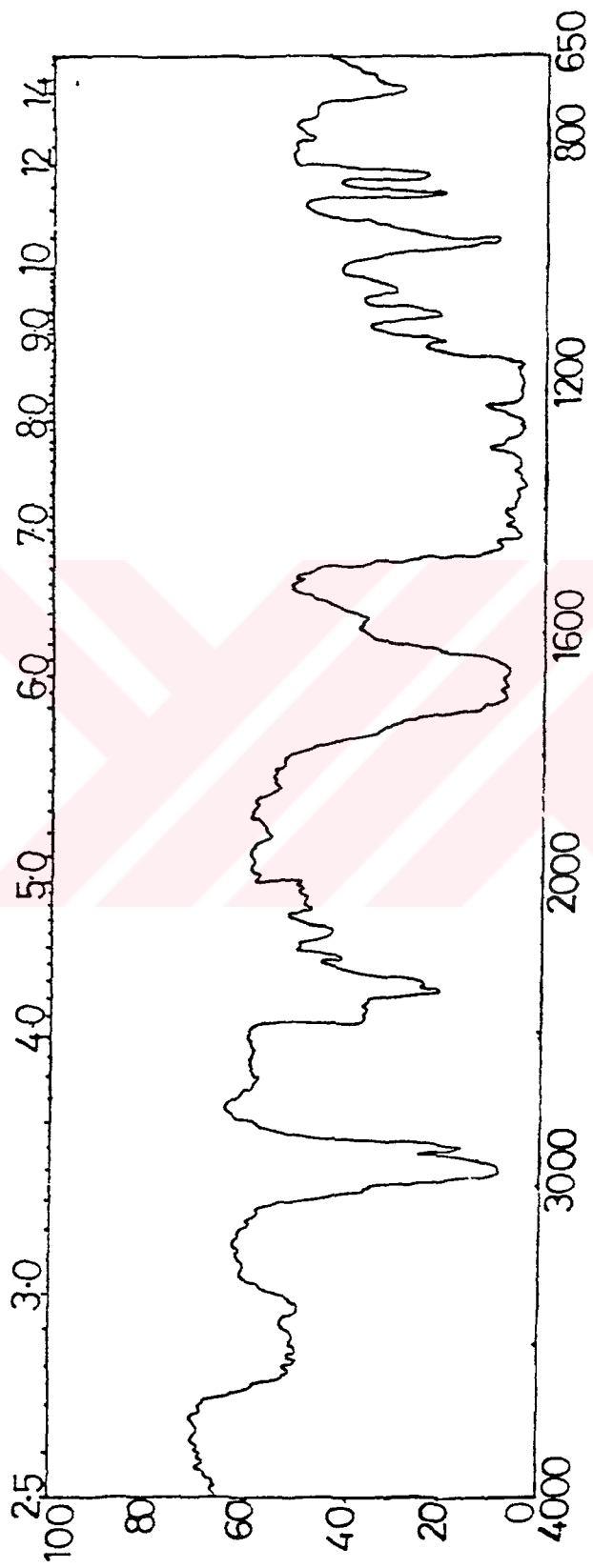




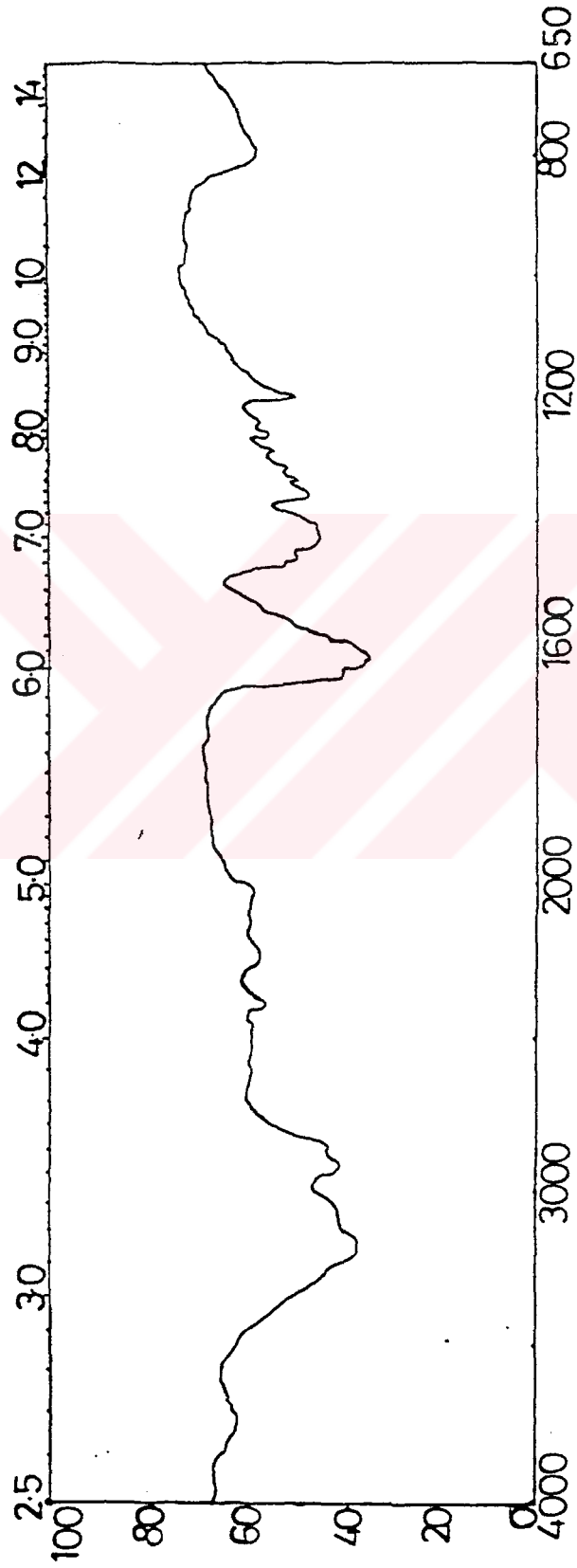
Sekil Ek A-1 Kokatalizör Mol Konsantrasyonu Z. 1, Reaksiyon Sıcaklığı 170° 'ken Elde Edilen Üç Bloklu Kopolimer Naylon 6--Polibütadien--Naylon 6 nin IR Spektrumu.



Şekil Ek A-2 Kokatalizör MoI Konsantrasyonu % 3, Reaksiyon Sıcaklığı 180° iken Edilen Üç Bloklı Kopolimer Naylon 6--Polibütadien--Naylon 6 nin IR Spektrumu.



Şekil Ek A-3 N-Asetil Kaprolaktam IR Spektrumu.



Şekil Ek A-4 e-Kaprolaktamın IR Spektrumu

**ÖZGEÇMİŞ**

Haydar Oktay DEMİRER, 1963 Yılında Bolu'da doğdu. Orta öğrenimini Mengen Lisesi'nde tamamladı. 1982 yılında girdiği Boğaziçi Üniversitesi, Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Temmuz 1987 yılında mezun oldu.

İki yıl Murat Kimya A.Ş. Borik Asit Fabrikasında, bir yıl Nasaş Alüminyum A.Ş'de araştırma mühendisi olarak çalıştı. Halen Fako ilaçları A.Ş'de araştırma mühendisi olarak çalışmaktadır.