

**ANADOLU ÜNİVERSİTESİ**



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI  
ÜNİVERSİTESİ**

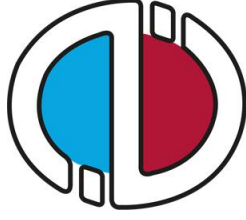
**Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**BENZİMİDAZOL HALKASI İÇEREN  
POLİMERLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Gülcan ERDOĞAN  
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. Bilge EREN**

**BİLECİK-2014**



**ANADOLU UNIVERSITY**



**BILECIK SEYH EDEBALI  
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences  
Department of Chemistry**

**SYNTHESIS OF POLYMERS CONTAINING  
BENZIMIDAZOLE RING AND INVESTGATION OF  
THEIR PROPERTIES**

**Gülcan ERDOĞAN  
Master's Thesis**

**Thesis's Advisor  
Asst. Prof. Dr. Bilge EREN**

**BİLECİK-2014**

## ÖZET

Bu çalışmada bir seri polibenzimidazol türevleri sentez edilmiştir. Sentezlerde iki farklı yöntem kullanılmış olup, bunlardan ilki farklı aromatik dikarboksilik asit türevlerinin 3,3'-diaminobenzidin (DAB) ile polifosforik asit (PPA) yardımıyla azot (N<sub>2</sub>) ortamında ısıtılmasına dayanan çözelti polikondenzasyonudur (I. metot). Bu yöntemle izoftalik asit, teraftalik asit, 4,4'-sülfonildibenzoik asit, 5-hidroksiizoftalik asit, 4,4'-oksibis(benzoik asit), fumarik asit, 2,6-piridindikarboksilik asit, 5-terbütilizoftalik asit olmak üzere sekiz farklı aromatik dikarboksilik asit kullanılarak bir seri polibenzimidazol türevi elde edilmiştir. Diğer yöntem ise, dialdehit-bisülfid katılma ürünlerinin 3,3'-diaminobenzidin (DAB) ile N,N-dimetilformamid (DMF) ve N<sub>2</sub> gazı ortamında etkileştirilmesine dayanmaktadır (II. metot). Sentezler farklı süre ve sıcaklık koşullarında tekrarlanmıştır. İkinci metot fosfat esterleri gibi yan ürün oluşumlarını önlemesi ve son derece basit bir saflaştırma işlemi gerektirmesi sebebi ile oldukça avantajlıdır.

Sentezlenen polibenzimidazol türevlerinin yapıları IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Polimerlerin termal özellikleri TGA, DTA ve DSC ile incelendi. Sentezlenen polibenzimidazollerin termal kararlılıkları çok yüksektir. Çünkü azot atmosferinde 1000 °C' ye kadar ısıtıldıklarında kütlelerinin sadece % 19-58' ini kaybetmektedirler. ABPBI ve PBI-T gibi süstitüent içermeyen yapılar diğerlerine göre daha yüksek termal kararlılıklara sahiptirler. Ayrıca 0-500 °C' de alınan DSC eğrileri polimerlerin kristal halde değil büyük oranda amorf yapıda olduklarını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Benzimidazol, Sentez, Polimer, Polibenzimidazol

## ABSTRACT

In this study, a series of polybenzimidazole derivatives were synthesized. Two different methods have been used in the synthesis, that the first one is solution polycondensation, based on the heating of different aromatic dicarboxylic acid derivatives and 3,3'-diaminobenzidine (DAB) with polyphosphoric acid (PPA) under nitrogen ( $N_2$ ) environment (I. method). By this method a series of polybenzimidazole derivatives were obtained by using eight different aromatic dicarboxylic acids as; isophthalic acid, terephthalic acid, 4,4'-sulfonyldibenzoic acid, 5-hydroxisophthalic acid, 4,4'-oxybis(benzoic acid), fumaric acid, 2,6-pyridinedicarboxylic acid and 5-tert-butylisophthalic acid. The other method is based on the interaction of dialdehyde-bisulfite adducts and 3,3'-diaminobenzidine (DAB) under N,N-dimethylformamide (DMF) and  $N_2$  environment (II. method). All the synthesis were repeated at different temperature and reaction time conditions. The second method is very favored due to preventing the formation of by-products like phosphate esters and requiring extremely simple purification procedure.

The structures of synthesized polybenzimidazole derivatives were identified by using IR and  $^1H$ -NMR spectroscopic techniques. Thermal properties of polymers were investigated by TGA, DTA and DSC. Synthesized polybenzimidazoles have exceptional thermal stabilities. When heated up to 1000 °C in nitrogen atmosphere they lose only 19-58 % of their mass. Unsubstituted structures like ABPBI and PBI-T have higher thermal stabilities than others. DSC curves of polymers obtained at 0-500 °C region shows that they are mostly amorphous in nature not in crystalline form.

**Keywords :** Benzimidazole, Synthesis, Polymer, Polybenzimidazole

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, bana karşı her konuda yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Bilge EREN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Olumlu yaklaşımları bilgi ve tecrübeleriyle her zaman yardımını gördüğüm Sayın Doç. Dr. Erdal EREN'e,

Laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan olan Sayın Uzman Murat GÜNEY'e, bileşiklerin TGA spektrumlarının çekiminde emeği geçen Kimya Teknikeri Sayın Çetin KARAGÖL ve Doktora öğrencisi Reyhan GÜMÜŞ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca hep yanımda olan aileme teşekkür ederim.

Gülcan ERDOĞAN  
Ocak-2014

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>viii</b>
<b>KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....	<b>3</b>
2.1. Polimerler .....	3
2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması.....	4
2.1.1.1. Doğada bulunup bulunmamalarına göre polimerler .....	4
2.1.1.2. Kimyasal bileşimlerine göre polimerler .....	4
2.1.1.3. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre polimerler .....	6
2.1.1.4. Zincir şekillerine göre polimerler.....	6
2.1.1.5. Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre polimerler .....	7
2.1.2. Polimerizasyon mekanizmaları .....	9
2.1.2.1. Kondenzasyon polimerizasyonu .....	10
2.1.2.2. Katılma (zincir) polimerizasyonu.....	10
2.1.2.3. Kopolimerizasyon .....	13
2.1.3. Polimerlerin analiz yöntemleri .....	13
2.1.3.1. Termal analiz yöntemleri .....	14
2.1.4. Polimerlerin molekül ağırlıkları .....	17

2.2. Benzimidazoller.....	18
2.2.1. Benzimidazollerin özellikleri ve kullanım alanları .....	18
2.2.2. Benzimidazollerin sentez yöntemleri .....	20
2.3. Polibenzimidazoller.....	22
2.3.1. Polibenzimidazollerin özellikleri ve kullanım alanları .....	22
2.3.2. Polibenzimidazol ve türevlerinin sentez yöntemi .....	24
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>29</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar .....	29
3.1.1. Sentez çalışmalarında kullanılan kimyasallar .....	29
3.1.2. Aletler ve cihazlar .....	30
3.2. Sentez Çalışmaları.....	30
3.2.1. Farklı yöntemlerle Poli(2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol) (PBI) sentezi .....	31
3.2.2. 3,4-diamino benzoik asidin (DABA) polimerleşmesinden Poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) sentezi .....	34
3.2.3. Farklı yöntemlerle Poli(2,2'-(p-fenilen)5,5'-bibenzimidazol (PBI-T) sentezi .....	35
3.2.4. DAB ile 5-ter-bütilizoftalik asidin polimerleşmesinden PBI-t-B sentezi .....	36
3.2.5. DAB ile 3-hidroksiizoftalik asidin polimerleşmesinden Poli(2,2'-(m-fenol)-5,5'- bibenzimidazol) (PBI-OH) sentezi .....	37
3.2.6. DAB ile 2,6-piridindikarboksilik asitin polimerleşmesinden PBI-N sentezi .....	38
3.2.7. DAB ile fumarik asidin polimerleşmesinden PBI-F sentezi .....	38
3.2.8. DAB ile 4,4'-sülfonildibenzoik asidin polimerleşmesinden PBI-SO <sub>2</sub> sentezi .....	39
3.2.9. DAB ile 4,4'-oksibis(benzoik asit)' in polimerleşmesinden Poli[(2,2'-(p-oksidifenilen)-5,5'bibenzimidazol] (PBI-O) sentezi .....	40

3.2.10. PBI-T'nin benzil bromür ile N-alkilasyonu sonucu PA sentezi .....	40
3.3.Ubbelohde Viskozimetre Metodu ile Polibenzimidazollerin Molekül Ağırlıklarının Hesaplanması .....	41
<b>4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA .....</b>	<b>44</b>
4.1. Polimerlerin Sentezi .....	44
4.2. Polimerlerin Karakterizasyonu .....	47
4.2.1. Molekül ağırlıklarının tayini .....	47
4.2.2. Infrared spektroskopisi .....	49
4.2.3. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi .....	52
4.2.4. Termal analiz.....	57
4.2.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	59
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>67</b>
<b>6. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>70</b>
<b>7. KAYNAK.....</b>	<b>71</b>

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Çizelge 2.1:</b> Polimerlerin analiz yöntemleri .....	14
<b>Çizelge 2.2:</b> Polimerlerin molekül ağırlığı türleri ve belirleme yöntemleri.....	18
<b>Çizelge 3.1:</b> Sentez çalışmalarında kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri .....	29
<b>Çizelge 4.1:</b> Polibenzimidazol türevlerinin çözelti polikondenzasyonu yolu ile PPA/N <sub>2</sub> ortamında sentezlerine ait sonuçlar .....	45
<b>Çizelge 4.2:</b> Polibenzimidazol türevlerinin farklı sıcaklık ve sürelerde dialdehit-bisülfid katılma ürünlerinin DAB ile DMF/N <sub>2</sub> ortamında polimerleştirilmesi yolu ile sentezlerine ait sonuçlar.....	46
<b>Çizelge 4.3:</b> Polimerlerin farklı reaksiyon koşullarında limit viskozite ve moleküler ağırlıkları .....	48
<b>Çizelge 4.4:</b> Literatürde farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenen polibenzimidazollerin limit viskoziteleri .....	48
<b>Çizelge 4.5:</b> Bileşiklerin KBr'deki IR titreşim değerleri ( $\nu$ cm <sup>-1</sup> ).....	49
<b>Çizelge 4.6:</b> <sup>1</sup> H-NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma ( $\delta$ ) değerleri (ppm)..	52
<b>Çizelge 4.7:</b> Polibenzimidazollerin N <sub>2</sub> gazı altındaki bozunma sıcaklıkları.....	57
<b>Çizelge 4.8:</b> 0-500°C aralığındaki DSC eğrilerinden elde edilen sonuçlar.....	65

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
<b>Şekil 2.1:</b> Polimerlerin zincir yapılarına göre sınıflandırılması, (a) Doğrusal polimer, (b) Dallanmış polimer, (c) Ağ polimer.....	8
<b>Şekil 2.2:</b> Radikalik polimerleşme mekanizması ve polietilen polimerizasyonu .....	11
<b>Şekil 2.3:</b> Katyonik polimerleşme mekanizması .....	12
<b>Şekil 2.4:</b> Anyonik polimerleşme mekanizması .....	12
<b>Şekil 2.5:</b> Polimerlerin teorik DSC eğrileri .....	17
<b>Şekil 3.1:</b> Polibenzimidazollerin sentezinde kullanılan deney düzeneği ....	31
<b>Şekil 3.2:</b> PBI'nın I. Yöntemle sentez aşamaları, (a) DAB ve IPA'nın (monomerler) öğütülmesi, (b) N <sub>2</sub> ortamında PPA yardımıyla monomerlerin reaksiyonu, (c) Reaksiyon sonucu elde edilen karışımın suyla muamelesi, (d) PBI'nın NaOH ile muamele edilmesi, (e) Katıların süzülmesi ve kurutma sonrası elde edilen saf PBI.....	32
<b>Şekil 3.3:</b> PBI'nın II. Yöntemle sentez aşamaları, (a) DAB ve dialdehit-bisülfid tuzunun birlikte öğütülmesi, (b) N <sub>2</sub> ortamında DMF içinde polimerizasyon reaksiyonu, (c) Soğuk saf su ile karıştırılması, (d) Süzme ve kurutma sonrası elde edilen saf PBI.....	34
<b>Şekil 3.4:</b> Ubbelohde viskozimetresi.....	41
<b>Şekil 3.5:</b> İntrensik viskozitenin (limit viskozite sayısı) bulunması için çizilen eğriler.....	42
<b>Şekil 4.1:</b> Polibenzimidazol türevlerinin çözelti polikondenzasyonu yöntemi ile PPA/N <sub>2</sub> ortamında sentezi.....	44
<b>Şekil 4.2:</b> Polibenzimidazol türevlerinin DMF/N <sub>2</sub> ortamında dialdehit-bisülfid katılma ürünlerinden çıkılarak sentezi .....	46
<b>Şekil 4.3:</b> Polibenzimidazollerin N-alkilasyonu.....	47

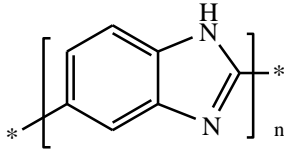
<b>Şekil 4.4:</b>	ABPBI, PBI, PBI-T, PBI-OH ve PBI-t-B polimerlerinin IR (KBr) Spektrumu .....	50
<b>Şekil 4.5:</b>	PBI-N, PBI-SO <sub>2</sub> , PBI-O, PBI-F ve PA polimerlerinin IR (KBr) Spektrumu .....	51
<b>Şekil 4.6:</b>	ABPBI'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	53
<b>Şekil 4.7:</b>	PBI'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	53
<b>Şekil 4.8:</b>	PBI-T'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	54
<b>Şekil 4.9:</b>	PBI-OH'ın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	54
<b>Şekil 4.10:</b>	PBI-t-B'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	55
<b>Şekil 4.11:</b>	PBI-SO <sub>2</sub> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	55
<b>Şekil 4.12:</b>	PBI-O'nun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	56
<b>Şekil 4.13:</b>	PBI-F'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	56
<b>Şekil 4.14:</b>	PA'nın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	57
<b>Şekil 4.15:</b>	ABPBI, PBI, PBI-T, PBI-t-B ve PBI-OH polimerlerine ait TGA eğrileri.....	58
<b>Şekil 4.16:</b>	PBI-N, PBI-O, PBI-SO <sub>2</sub> , PBI-F ve PA polimerlerine ait TGA eğrileri.....	58
<b>Şekil 4.17:</b>	Endotermik ısı akışının aşağı doğru olduğu teorik DSC eğrileri..	59
<b>Şekil 4.18:</b>	PBI'nin DSC eğrisi.....	60
<b>Şekil 4.19:</b>	ABPBI'nin DSC eğrisi.....	61
<b>Şekil 4.20:</b>	PBI-T'nin DSC eğrisi.....	61
<b>Şekil 4.21:</b>	PBI-OH'ın DSC eğrisi.....	62
<b>Şekil 4.22:</b>	PBI-t-B'nin DSC eğrisi.....	62
<b>Şekil 4.23:</b>	PBI-N'nin DSC eğrisi.....	63
<b>Şekil 4.24:</b>	PBI-F'nin DSC eğrisi.....	63
<b>Şekil 4.25:</b>	PBI-O'nun DSC eğrisi.....	64
<b>Şekil 4.26:</b>	PA'nın DSC eğrisi.....	64

## KISALTMALAR DİZİNİ

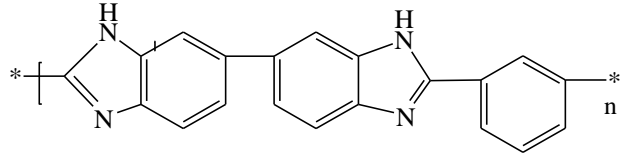
<b>Kısaltma</b>	<b>Açıklamalar</b>
ABPBI	Poli(2,5-benzimidazol)
DAB	3,3'-diaminobenzidin
DABA	3,4-diaminobenzoik asit
DMAc	N,N'-dimetil asetamid
DMF	N,N-dimetil formamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
<sup>1</sup> H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
IPA	İzoftalik asit
PBI	Poli(2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol)
PBI-OH	Poli(2,2'-(m-fenol)-5,5'-bibenzimidazol)
PBI-O	Poli[2,2'-(p-oksidifenilen)-5,5'-bibenzimidazol]
PBI-T	Poli(2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol)
PEM	Proton Değişim Membran
PEMFC	Polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri
PPA	Polifosforik asit
T <sub>b</sub>	TG eğrilerinde başlangıç bozunma sıcaklığı
T <sub>c</sub>	Kristallenme sıcaklığı
T <sub>e</sub>	Erime sıcaklığı
TGA	Termogravimetrik analiz
T <sub>g</sub>	Camsı geçiş sıcaklığı
T <sub>m</sub>	TGA eğrilerinde maksimum bozunma sıcaklığı
T <sub>s</sub>	TGA eğrilerinde bozunmanın tamamlandığı sıcaklık
T <sub>su</sub>	TGA eğrilerinde ilk su kaybının olduğu sıcaklık
ΔH <sub>su</sub>	Su desorpsiyonuna ait entalpi değişimi
ΔH <sub>e</sub>	Erime ısısı

## 1. GİRİŞ

Polibenzimidazoller yapısında benzimidazol halkası bulunduran heteroaromatik polimerlerdir. Poli(2,5-benzimidazol) ABPBI ve Poli(2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol) PBI (Vogel ve Marvel, 1961) literatürde sentezlenmiş ilk polibenzimidazol türevleridir.



ABPBI



PBI

Polibenzimidazoller ve türevleri sahip oldukları termal ve mekanik kararlılıkları, kimyasal dirençleri, lif oluşturma, adezyon, sıfır su elektroosmatik direnç katsayısı ve yüksek karbonmonoksit (CO) dayanım gibi karakteristik özellikleri sayesinde oldukça dikkat çekerler (Kumbharkar vd., 2009). 300 °C' ye kadar yapılarını ve mukavemetlerini korurlar. 450 °C' ye kadar orijinal ağırlıklarının % 80' ini muhafaza ederler (Özcan, 2002). Bu özelliklerinin yanında en büyük dezavantajları ise organik çözücülerdeki çözünme problemleridir (Maity vd., 2013).

Günümüzde verimli, güçlü ve çevre dostu enerji cihazlarına artan talep nedeniyle, polimer elektrolit membranlı yakıt hücrelerinin (PEMFC) hareketli ve sabit uygulamaları için polibenzimidazollerin kullanımı önemli hale gelmiştir. Yüksek termal kararlılıkları sayesinde gaz geçirgen membran malzemesi, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmos sistemlerinde membran olarak da kullanılmaktadırlar (Bhavsar vd., 2010). PBI lifi, ısıya ve kimyasallara karşı dayanıklılığı ile tekstil özelliklerini bir arada bulunduran yüksek performanslı bir lifdir. Bu lif ısı ya da direk aleve maruz kaldığında eriyip damlamaz, büzülmez hatta gevrekleşmez. Çok yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında çok az duman ve zehirli gaz çıkarır (Özcan, 2002).

Sahip oldukları önemli karakteristik özellikleri sayesinde polibenzimidazollerin çok daha fazla kullanım alanı bulmaları muhtemeldir. Günümüzde henüz ticari boyutu çok büyük olmasa da bu polimerin araştırılıp, geliştirilmesi sayesinde polimer bilimine ve mühendisliğine önemli katkılar sağlanabilir. Bu amaçlar doğrultusunda bu çalışmada

polibenzimidazollerin farklı turevleri sentez edilerek yapıları araştırılmıştır. Sentez çalışmalarında çözelti polikondenzasyonu ve literatürde ilk defa gerçekleştirilen dialdehit-bisülfid katılma ürünlerinin 3,3'-diaminobenzidin (DAB) ile N,N-dimetilformamid (DMF) ve N<sub>2</sub> gazı ortamında kondenzasyonu olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmıştır. Polibenzimidazollerin karakterizasyonu infrared spektroskopisi (IR), termal analiz (TG-DTG), proton nükleer manyetik rezonans (<sup>1</sup>H-NMR), viskozimetre, elemental analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemleri ile yapılmıştır. Ayrıca sentezlenen polibenzimidazollerden bazılarının antimikrobiyal aktiviteleri de incelenmiştir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

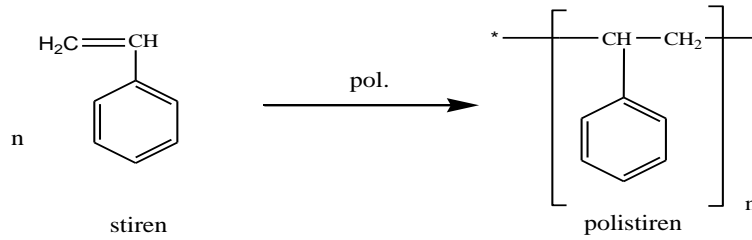
### 2.1. Polimerler

Yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin, yani makromoleküllerin varlığı ilk olarak 1920' li yıllarda Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüş ve geçen yıllar içinde polimerler günlük yaşamımızın hemen her safhasında kullanılır hale gelmiştir. Polimerler çok sayıda alt birimin tekrarlanmasıyla oluşan çok büyük moleküllerdir. Polimerlerin elde edilmesinde kullanılan moleküller alt birimlere **monomer** ismi verilmiştir (Solomons ve Fryhle, 2002). Monomerler birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanarak kendilerinden daha büyük moleküller oluştururlar.

Çok sayıda monomerin oluşturduğu uzun polimer molekülü bir zincire benzediği için, **polimer zinciri** olarak da adlandırılır. Hatta polimer molekülü yerine polimer zinciri terimini kullanmak çok yaygındır. Polimer molekülü boyunca peş peşe bağlanarak zincirin ana iskeletini oluşturan kısma **ana zincir** denir. Ana zincir genellikle karbon-karbon bağlarından oluşan bir iskelet oluştursa da farklı atomlar içeren ana zincirler de mevcuttur.

Polimer zincirinin sadece düz bir ana zincirden oluşmadığı durumlar da vardır. Ana zincirdeki atomlara bağlanan ve zincirden ayrı başka bir kısa yan molekül oluşturan kısımlara **yan gruplar** adı verilir. Birçok polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Polimer zincirinin üzerindeki yan gruplar, gruptaki molekülün büyüklüğüne, esnekliğine ve fiziksel etkileşimlerine göre polimerin fiziksel hali ve mekanik özellikleri başta olmak üzere, bütün özelliklerini etkiler.

Basit bir örnek olarak "Polistiren" çok sayıda stiren monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuş bir polimerdir.



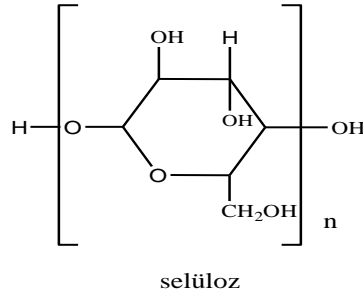
### 2.1.1. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır (Baysal,1981).

- Doğada bulunup, bulunmamasına göre
- Kimyasal bileşimlerine göre
- Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre
- Zincir şekillerine göre
- Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre

#### 2.1.1.1. Doğada bulunup bulunmamalarına göre polimerler

Doğal olarak oluşan pek çok bileşik polimer yapısındadır. Doğada bulunan ve yaşamın temel maddelerinden olan selüloz, proteinler ve nişasta gibi örneklere ek olarak; zambak ve doğal kauçuk da bu tür polimerlere örnek olarak verilebilir. Selülozun doğada ağaç ve bitkilerde, keratinin saç, boynuz ve tırnaklarda bulunan doğal polimerler olduğu bilinmektedir (Solomons ve Fryhle, 2002; Kurt, 2008,).

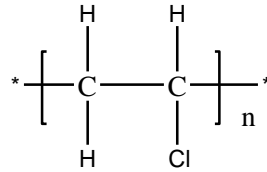


#### 2.1.1.2. Kimyasal bileşimlerine göre polimerler

Polimerleri, ana zincirlerinin kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırırken organik, inorganik, organo-metalik polimerler tanımlarıyla karşılarız.

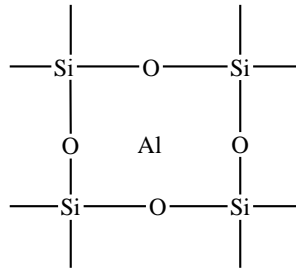
Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içerirler. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için, öncelikle en az iki değerlikli olması gerekir. Örneğin hidrojen ve halojenler bu nedenle ana zincir üzerinde yer alamaz. Kararlı yapılar elde edilebilmesi için ikinci koşulda ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasında bağ enerjisinin yeterli olmasıdır. Örneğin birçok organik polimerde ana zincir karbon atomlarından oluşmuştur. Karbon-karbon bağ enerjisi 83 kcal/mol olup yeterli kararlılık sağlamaktadır. Buna karşın oksijen-oksijen (33 kcal/mol) ve azot-azot (37 kcal/mol) bağ

enerjileri düşük olduğundan bu atomlardan ana zincir oluşamaz. Polivinil klorür organik polimerlere örnek olarak verilebilir.

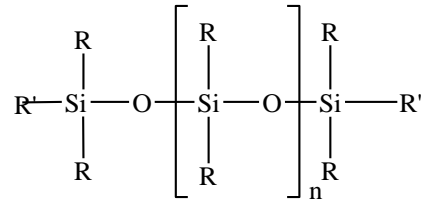


polivinil klorür (PVC)

Organik polimerler kadar yaygın olarak kullanılmayan inorganik polimerlerde, ana zincirde karbon atomu yerine, periyodik cetveldeki IV-VI grup elementleri yer alır. Si, Ge, B, P ve diğerleri homo veya heterozincir yapılar oluşturur. İnorganik polimerlerde ana zincirde bağ enerjileri genellikle organiklerden yüksektir. Örneğin B-O enerjisi 119,3 kcal/mol ve Si-O için bu değer 89,3 kcal/mol'dür. Dolayısıyla bu polimerler daha yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık gösterirler.



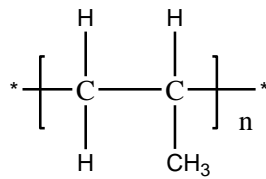
Ana zincirlerinde karbon içermeyen fakat yan zincirlerinde karbonlu bileşikler taşıyan polimerler organo-metalik polimerler olarak adlandırılırlar. Bu grupta sayılabilecek, polisiloksanlar en yaygın olarak kullanılındır (Pişkin,1987).



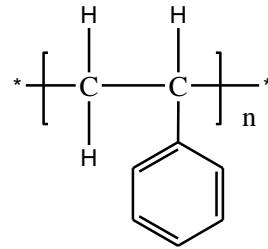
### 2.1.1.3. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre polimerler

Polimerler ısıya karşı gösterdikleri davranışa göre 2 grupta incelenirler.

**Termoplastikler;** ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan genel bir kavramdır. Plastik kelimesini karşılayan polimer grubunu oluştururlar ve kullanım alanları geniştir. Polietilen, polistiren, polivinil klorür, polietilen teraftalat ve polipropilen termoplastik davranışlı ticari polimerlerden bazılarıdır.

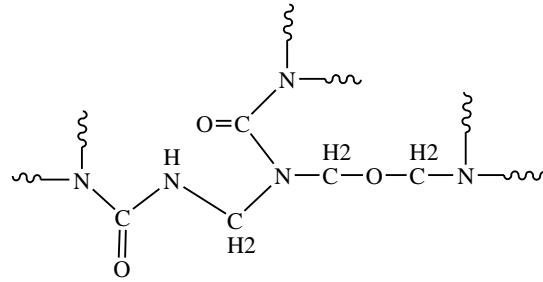


polipropilen



polistiren

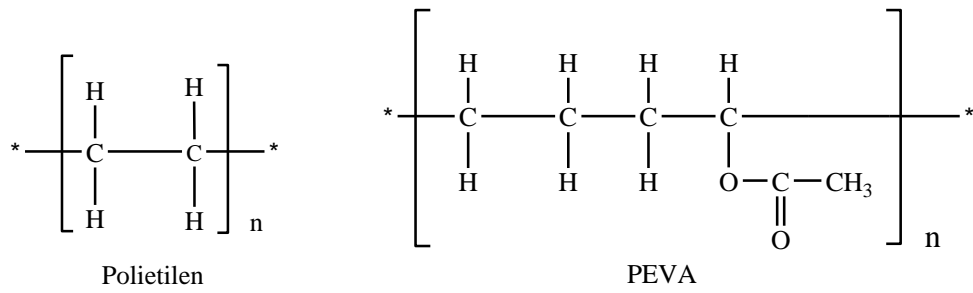
**Termosetler;** zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ağ-yapı), ısı ile eritilemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit polimerleri termosetlere örneklerdir.



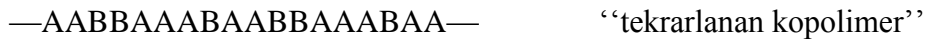
Üre-formaldehit polimeri

### 2.1.1.4. Zincir şekillerine göre polimerler

Polimerleri zincir yapısına göre farklı biçimlerde sınıflandırmak mümkündür. Polimerler tek tür birimlerden oluşuyorsa **homopolimer**, birden fazla sayıda birimden oluşuyorsa **kopolimer** adını alır. Bu tanıma göre kopolimerler, aynı zamanda birer **multipolimer** veya **termopolimer**dir. Örneğin polietilen, bir homopolimerken, polietilen vinil asetat (PEVA) bir kopolimerdir.



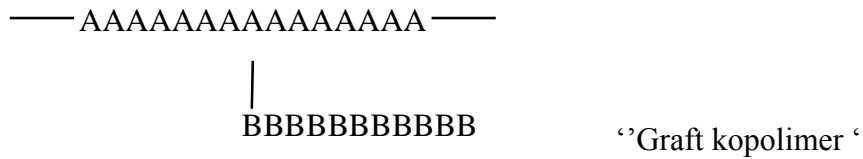
Kopolimer birimlerine ayrı ayrı A ve B denirse; A ile B' nin yan yana gelişi rastgele ise "rastgele kopolimer" adını alır. Periyodik olarak tekrarlanan belli bir düzene uyularak sıralama varsa "tekrarlanan kopolimer" şeklinde adlandırılır.



(A)<sub>n</sub> ve (B)<sub>m</sub> homopolimerlerinin bir araya gelmesiyle yeni bir polimer oluşur ise buna "blok kopolimer" adı verilmektedir.

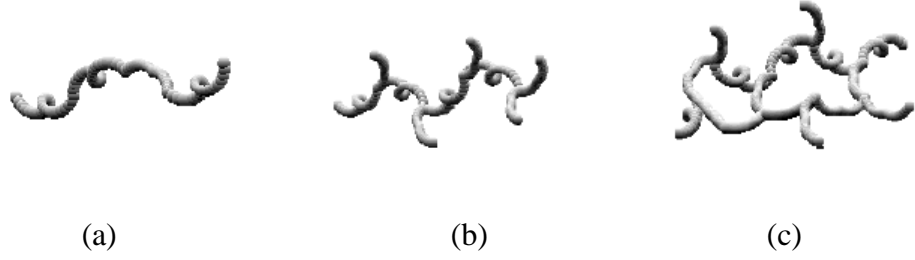


Belirtilmesi gereken bir başka kopolimer türü ise graft kopolimerlerdir. Homopolimer zincirine farklı ikinci türden homopolimerlerin bir yan zincir olarak eklenmesi "graft kopolimer"leri oluşturur.



#### 2.1.1.5. Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre polimerler

Zincirlerin kimyasal ve fiziksel yapısına göre polimerleri üçe ayırarak sınıflandırmak mümkündür (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1.** Polimerlerin zincir yapılarına göre sınıflandırılması, (a) Doğrusal Polimer, (b) Dallanmış Polimer, (c) Ağ Polimer.

Doğrusal polimerde hiçbir dallanma yoktur (Şekil 2.1/a). Bu polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler.

Graft kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir (Şekil 2.1/b). Bu polimerlerin zincirleri, polimerizasyonları sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimeler sonucu oluşur. Dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünebilirler. Yan dalların engellemesi nedeniyle kristallenme eğilimleri zayıftır.

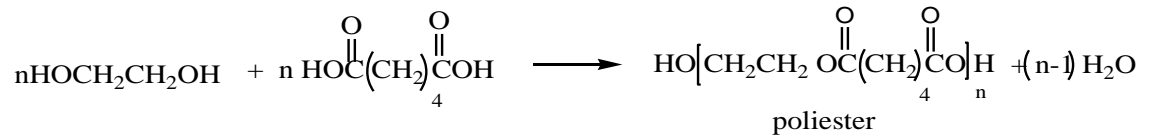
Ağ polimerler, difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelirler (Şekil 2.1/c). Ağ polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsarlar. Çünkü çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler. Yani termoset polimerler grubuna girerler. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez.

Çapraz bağların çok veya az olması, dallanma miktarı veya dallanmanın hiç bulunmaması; polimerlerde mekanik özellikleri etkileyen faktörlerdir. Lineer polietilen çok yoğun polietilen (HDPE) olarak bilinir ve özel katalizörler gerektirir. Az yoğun polietilen (LDPE) ise dallanmış polietilendir. Kolaylıkla elde edilir, ucuzdur. Çok yoğun polietilen; zincirler belli noktalarda düzenli bir şekilde bir araya geldikleri ve “kristal yapı” oluşturdukları için mekanik özellikler açısından az yoğun polietilenden üstündür. Kristal yapı, polimer malzemeye öncelikle sertlik kazandırmaktadır. Polimer yapısındaki dallanma arttıkça kristallenme azalacaktır (Kurt, 2008; Saçak, 2008).



### 2.1.2.1. Kondenzasyon polimerizasyonu

Benzer veya farklı yapıdaki monomerlerin reaksiyona girmesi ve ardından küçük bir molekülün çıkması yolu ile polimerleşmeye kondenzasyon polimerizasyonu, bu yolla elde edilen polimerlere ise kondenzasyon polimerleri denir. Burada en önemli ön koşul; H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> v.b. gibi küçük moleküllerin çıkması ile kondenzasyon polimerlerinin oluşumudur. Örneğin dikarboksilik asitlerle glikollerden poliesterlerin, dikarboksilik asitlerle diaminlerden poliamidlerin oluşmasında yan ürün olarak su açığa çıkar.



Bu reaksiyonda etilen glikol ile adipik asit monomerleri polikondenzasyona uğramıştır. Poliester formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde yinelenmektedir. Bu birime **yinelenen birim** denir. Yinelenen birimin bileşeni reaksiyona giren iki monomerinkinden farklıdır. Bu reaksiyon bir denge reaksiyonudur. Reaksiyon bütün fonksiyonlu gruplar tükeninceye kadar sürer.

Kondenzasyon polimerizasyonu, polimerlerin molekül ağırlığının yavaş yavaş artması ile ilerler. Kondenzasyon polimerizasyonun reaksiyon derecesi, reaksiyon süresinin bir fonksiyonu olduğundan, istenilen molekül ağırlığı reaksiyonun uygun bir süre sonunda durdurulması ile elde edilir (MEGEP, 2008). Reaksiyon, reaksiyona giren maddelerden birinin tamamen tükenmesi ve bütün zincirlerin her iki yönde aynı fonksiyonlu gruplarla sonlanması ile durdurulur.

### 2.1.2.2. Katılma (zincir) polimerizasyonu

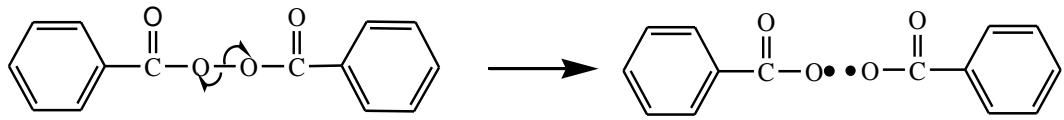
Katılma, zincir reaksiyonlarıyla monomerlerin doğrudan doğruya birbirlerine eklenmesiyle meydana gelmektedir (Top, 2004). Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomerler bulunur. Katılma polimerizasyonu radikalik, katyonik ve anyonik olmak üzere üçe ayrılır(Saçak, 2008).

**Radikalik katılma polimerizasyonu**, çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşiklerden faydalanılarak gerçekleştirir. Serbest radikaller genellikle katalizör veya

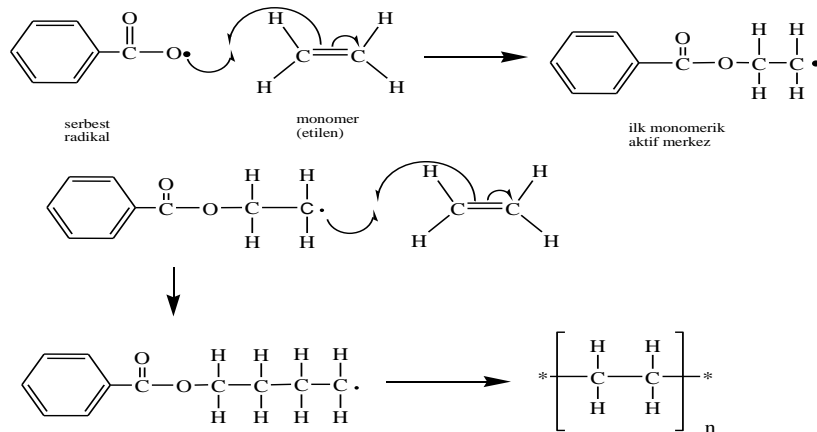
başlatıcı denilen maddelerden, bazende ısı, ışın gibi fiziksel etkenlerle karasız maddelerin parçalanması ile oluşur.

Serbest radikal, bir vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve çiftleşmemiş elektronu bulunan bir radikal verir. Çok kısa sürede çok sayıda monomer molekülü bu büyüyen zincire katılır. En sonunda iki radikal birbiriyle reaksiyona girerek polimer molekülünü oluştururlar.

Benzoil peroksit iyi bir başlatıcıdır ve benzen, toluen gibi çözücülerde hazırlanan çözeltiler 70–80 °C' ye ısıtıldığı zaman aşağıdaki tepkime ile parçalanarak benzoil oksid radikali üretilir.



Şekil 2.2' de görüldüğü gibi benzoil oksid radikali ortamda bir vinil monomeri bulunduğunda, monomerin  $\pi$ - elektronlarının birisinin üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali meydana getirir. Radikaldeki aktif merkeze yeni bir monomer aynı şekilde bağlanır ve radikalik aktif zincir bu şekilde büyür. Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri ile aktifliklerini yitirirler.



**Şekil 2.2.** Radikalik polimerleşme mekanizması ve polietilen polimerizasyonu.



### **2.1.2.3. Kopolimerizasyon**

İki ayrı maddenin karışımından yapılan ürünler bazen kendini oluşturan maddelerden yapılan ürünlere göre daha iyi özellikler taşıyabilirler. Örneğin; bazı metal alaşımları, alaşımı oluşturan saf metallere göre üstün mekaniksel özelliklere sahiptirler. Ancak metallerde başarıyla uygulanan bu yöntem polimerlerde iyi sonuç vermez. İki veya daha fazla farklı homopolimerin fiziksel karışımıyla, özellikleri gelişmiş bir polimer elde etmek her zaman olası değildir. Buna karşın bir polimer zinciri boyunca farklı monomer birimlerinin birlikte yer alması, polimerin bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellikler kazandırabilir. Bir ana polimer zinciri üzerinde farklı birimlerin yer alması kopolimerizasyon tepkimeleriyle sağlanır (Saçak, 2008).

Farklı monomer birimlerinin zincir içerisindeki diziliş biçimleri rastgele, ardarda, blok ve aşırı kopolimer yapılarına yol açar. Genelde aşırı ve blok kopolimerler kendilerini oluşturan homopolimerin özelliklerini birlikte taşırlar. Rastgele ve ardarda kopolimerler ise homopolimerlerinin özellikleri arasında bir davranış gösterirler. Çoğu sentetik ve doğal polimer homopolimer yapısındadır. Kopolimer yapısındaki doğal polimerler arasında proteinler ve nükleik asitler sayılabilir. Akrilonitrilbütadien-stiren (ABS) ve stiren-bütadien kauçuğu (SBR) sentetik kopolimerlere örneklerdir.

Monomerlerin birlikte polimerizasyonu her zaman kopolimer vermez. Uygun monomerlerin polimerizasyonu kopolimer oluşumuna yol açar ve kopolimer içerisindeki monomer birimlerinin oranı da farklılıklar gösterir. Örneğin; stiren ve vinil asetatın kopolimeri yalnızca %1-2 dolayında vinil asetat birimleri içerir. Homopolimerizasyonları zor olan maleik anhidrit ve stilben ise kolayca kopolimer verirler (Saçak, 2008).

### **2.1.3. Polimerlerin analiz yöntemleri**

Polimer analizlerinde en yaygın kullanımı olan kimyasal, enstrümental ve fiziksel analiz yöntemleri Çizelge 2.1' de toplu olarak verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Polimerlerin analiz yöntemleri (Beşergil, 2008).

<b>Analiz veya Test Tipi</b>	<b>Analiz Yöntemi</b>
1. Kimyasal Analizler	Kütle Spektrometresi (MS) Gaz Kromatografisi (GC)
2. Spektroskopik Yöntemler	Infrared Spektroskopisi (IR) Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) Elektron Paramanyetik Rezonans Spektroskopisi (EPR)
3. X-Işını Difraksiyonu	X-Işını Difraksiyonu Analizleri
4. Mikroskopi	Işık Mikroskobu Elektron Mikroskobu Taramalı Elektron Mikroskobu
5. Termal Analizler	Diferansiyel Scanning Kalorimetre (DSC) Diferansiyel Termal Analizler (DTA) Termomekanik Analizler (TM)
6. Fiziksel Testler	Mekanik Özellikler Isıl (Termal) Özellikler Optik Özellikler Elektriksel Özellikler

### **2.1.3.1. Termal analiz yöntemleri**

**Diferansiyel termal analiz (DTA) yönteminde** üzerinde çalışılan materyal ve referans aynı termal döngülerden geçirilir. Bu aşamada numune ve referans arasındaki sıcaklık farklılıkları kaydedilir. Sıcaklık farkı zamana veya sıcaklığa göre çizdirilir (DTA eğrisi veya termogram). Numune üzerindeki egzotermik veya endotermik değişimler referansa göre bulunabilir. Bu yüzden DTA eğrisi meydana gelen kristalleşme, erime ve süblimleşme değişimleri hakkında bilgi verebilir. DTA tepe noktasının altındaki alan entalpi değişimini gösterir ve numunenin ısı kapasitesinden etkilenmez.

DTA yönteminde, örnek ve inert referans madde, çalışılan sıcaklık aralığında herhangi bir ısı geçişi uğramaz ve aynı hızla ısıtılırlar. Örnek ve referansın sıcaklıkları arasındaki fark ölçülür ve örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak grafiğe alınır. Sıcaklık farkı sadece, örnekteki egzotermik veya endotermik olaylar nedeniyle ısı çıkışı veya tutulmasından veya örneğin ısı kapasitesinin aniden değişmesiyle sonlanabilir.

Sıcaklık farkı ısı kapasitesi ile orantılı olduğundan, elde edilen ısılar öz ısı eğrilerine benzer, fakat ters dönmüş şekillerdedir. Çünkü ısı çıkışı yukarı doğru, ısı tutulması ise aşağı doğru pikler verir.

**Termogravimetrik analiz (TGA) yönteminde**, örneğin sıcaklığın etkisiyle uğradığı ağırlık kayıplarını ölçen hassas bir terazi kullanılır. Tipik uygulamalar; ısı kararlılık ve bozunma sıcaklığının saptanması, kondenzasyon polimerlerindeki safsızlıkların tayini, kopolimerlerdeki dizi dağılımları ve bileşimin belirlenmesi, dolgu polimerlerin bileşimlerinin saptanmasıdır (Beşergil, 2008).

Termogravimetrik analiz yöntemi, sadece polimerlerin değil, farklı malzemelerin karakterizasyonu için de kullanılan bir metottur. TGA sonuçları DSC analizleri ile beraber kullanıldığında, test edilen polimerin sıcaklık değişimlerine bağlı olarak değişen özelliklerinin analiz edilmesinde kullanılır.

TGA testi sırasında bir numunenin kütesinin, numunenin sıcaklığına ve zamana göre değişimi, kontrollü atmosfer altında ölçülür. TGA testinin en sık kullanım amacı bir numunenin ısı ve oksidatif dengesinin ölçülmesi ve bileşen özelliklerinin karakterize edilmesidir. TGA tekniği ile malzemenin bozunmasına, oksidasyonuna ya da bileşenlerinden uçucu moleküllerin kaybına bağlı olan kütledeki artış ya da azalış değerleri elde edilir.

Kopolimer homopolimere göre daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başlamaktadır. Bu durumda kopolimerin termal kararlılığı homopolimere göre daha azdır. Bunun sebebi kopolimer yapısındaki MA birimlerinin yapıdaki bağ esnekliğini arttırması olabilir.

**Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yönteminde ise**, örnek ısıtılırken, soğutulurken ya da sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan ya da salıverilen enerji miktarı ölçülür. DSC ve DTA aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Her ikisinde de ana numune ve referans örnekleri bulunur. DTA'dan farklı olarak, DSC'deki örnek numune sıcaklığı ile referans sıcaklığı aynı tutulur. Eğer örnek numune ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji miktarı değiştirilir. Bu yolla numunedeki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir.

DSC'nin temel uygulama alanları ekzotermik ve endotermik ayrışma gibi faz değişimleri üzerindeki çalışmalardır. DSC, özgül ısı kapasitesi, faz değişimi ısı, faz

değişimi sıcaklığı ve tepkime ısısı gibi ısıl değişikliklerin ölçümünde kullanılır. Bu geçişler enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimleri içerir ve DSC tarafından ölçülebilir. DSC deneylerinden ısı akışının zamana veya sıcaklığa göre çizilen eğrisi elde edilir. Bu eğri hal değişimlerinin entalpilerini hesaplamak için kullanılabilir.

**Camsı Geçiş Sıcaklığı  $T_g$** , polimerik malzemelerin temel ayırt edici özelliklerinden birisi. Maddenin camsı özelliklerini kaybedip viskoz özellikler kazanmaya başladığı sıcaklık sınırıdır. Erime sıcaklığından her zaman daha düşüktür. Polimerlerde çapraz bağ varsa bağ dönmesi zorlaşır ve  $T_g$  artar. Dallanma varsa hacim artar, yoğunluk azalır ve  $T_g$  azalır.

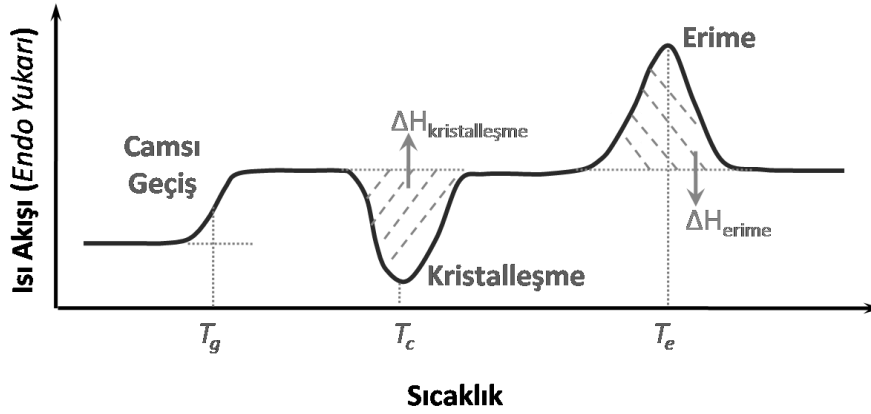
Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarı-kristal polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Isıtma sürdürülürse yarı-kristal ve kristal polimerler erime noktasında erirler; amorf polimerler ise kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinden sıvılaşır (Saçak, 2008).

DSC grafiklerinden tabii ki sadece ısı sığasını değil, **camsı geçiş sıcaklığını** da elde edebiliriz. Polimer numuneyi ısıttığımız zaman belli bir sıcaklıkta ısı akışı grafiği kaymaya uğrar. Eğer ölçüm sırasında ısı akışı endotermik etki aşağı doğru çiziliyorsa kayma aşağı doğru; eğer endotermik etki yukarı olacak şekilde çiziliyorsa bu kayma yukarı doğru olacaktır. Isı akışı eğrisinin yukarı doğru kayması numunenin artık daha fazla ısı alması anlamına gelmektedir. Yani polimerin ısı sığasında bir artış olmaktadır. Polimerler camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, kauçuğumsu yapıda, daha yüksek ısı sığasına sahiptir. Genellikle değişim gözlemlendiği noktanın orta noktası olarak alınabilir.

Camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılan polimerlerde, eğer polimer kristal yapıya sahipse kristalleşme ve erime arka arkaya gözlemlenebilir.  $T_g$ 'den hemen sonra gözlemlenen kristalleşme her durumda gerçekleşmez. Kristalleşmenin gerçekleştiği sırada polimer molekülleri etrafa ısı verirler ve bu sebeple DSC eğrisinde bir egzotermik çukur görülür (endotermik etki yukarı doğru çizildiği takdirde).

Kristalleşen polimerler daha yüksek sıcaklığa ısıtılsa ayrı bir ısı geçiş noktasına ulaşılır. Polimer kristallerinin erime sıcaklığına gelindiğinde kristal yapıdaki polimer zincirleri erimeye, düzenli yapılarını kaybetmeye ve moleküller serbestçe hareket etmeye başlarlar. Erime sırasında ise polimer kristallerinin erimesi için gerek ısı enerjisi de DSC tarafından ölçülür ve grafikte gösterilir. Numuneye verilen ısı enerjisi

endotermik etki olarak DSC grafiğinde görülür ( $\Delta H_{e,erime}$  ısıtı). Bahsedilen bütün ısı geçişleri bir araya topladığımız zaman, polimer numunenin tipik ısınma eğrisi Şekil 2.5' deki gibi olur.



Şekil 2.5. Polimerlerin teorik DSC eğrileri.

#### 2.1.4. Polimerlerin molekül ağırlıkları

Polimerlerin sentezi sırasında polimer zincirlerinin büyüklüğünü tam olarak kontrol etmek olanaksızdır. Polimerizasyon tepkimeleri süresince değişik büyüklüklerde polimer molekülleri oluşur. Bu moleküllerden rastgele seçilerek bir araya getirilip tartılan Avogadro sayısı kadarının (1 mol) ağırlığı polimerin molekül ağırlığını verir. Diğer bir deyişle, bir polimer örneği içerisinde yer alan bütün polimer moleküllerinin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin herhangi bir yöntemle belirlenerek verilen molekül ağırlığı değerleri tam ve kesin olan bir sayıyı değil, ortalama bir değeri gösterir.

Polimerlerin çoğu kimyasal, fiziksel ve mekaniksel özellikleri molekül ağırlığı ile yakından ilişkilidir. Küçük moleküllerde olduğu gibi, molekül ağırlığı belli bir değer üzerinde olmayan polimerler çeşitli kimyasallarla kolayca etkileşir ve mekaniksel özellikleri de yetersizdir. Polimerin yoğunluk, ısı kapasitesi, kırma indisi gibi özellikleri molekül ağırlığı artışına bağlı olarak değişse de, kritik bir molekül ağırlığı değeri geçildiğinde fazlaca değişmez ve molekül ağırlığından bağımsız bir davranışa geçer.

Polimerlerin molekül ağırlıkları, polimerlerin karakterizasyonu için önemli bir kriterdir ve değişik yöntemlerle belirlenebilir. Bu yöntemler Çizelge 2.2'de toplu olarak verilmiştir. Tablodaki sayısal özelliklerden yararlanma gibi bazı molekül ağırlığı

belirleme yöntemleri küçük moleküllü maddelere de uygulanabilir. Ancak, son grup analizleri ve viskozite ölçümleri gibi yöntemler polimerler için geliştirilmiştir ve yalnızca polimerlerin molekül ağırlığını belirlemede kullanılabilirler. Polimerlerin molekül büyüklüklerinin farklı olmasından kaynaklanan diğer bir özellikte, molekül ağırlığı belirleme amacıyla kullanılan her bir yöntemin, aynı polimer örneği için farklı sonuçlar vermesidir.

**Çizelge 2.2.** Polimerlerin molekül ağırlığı türleri ve belirleme yöntemleri.

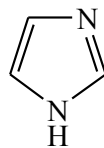
Molekül ağırlığı türü	Belirleme yöntemi
Sayıca-ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sayısal özellikler (kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması)</li> <li>Buhar basıncı düşmesi</li> <li>Osmatik basınç</li> <li>Son grup analizleri</li> </ul>
Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Işık saçılması yöntemi</li> </ul>
Viskozite-ortalama molekül ağırlığı ( $M_v$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Viskozite ölçümleri</li> </ul>
z-ortalama molekül ağırlığı ( $M_z$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ultra santrifüj yöntemi</li> </ul>

İri moleküllü, zor çözünen ve buhar fazına geçmeyen polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek kolay bir işlem değildir. Yukarıda verilen molekül ağırlığı türlerinin deneysel olarak belirlenebilmesi için polimerin çözelti halinde olması gerekir. Bu nedenle öncelikle polimerin iyi bir çözücüsü bulunmalıdır.

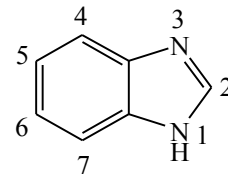
## 2.2. Benzimidazoller

### 2.2.1. Benzimidazollerin özellikleri ve kullanım alanları

1*H*-Benzimidazol yapısında görüldüğü gibi benzimidazoller, imidazol halkasına 4- ve 5- konumlarında bir fenil halkasının kaynaşması ile oluşmuşlardır. 1*H*-Benzimidazol yapısı benzo[*d*]imidazol yapısında düzlemsel ve aromatik bir moleküldür. İmidazol halkası bazik karakter göstermesine rağmen, benzimidazol halkası taşımış olduğu benzen halkasından dolayı, imidazole göre daha zayıf bazik özelliktedir.

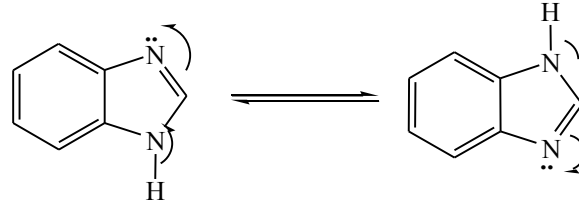


1*H*-imidazol



1*H*-Benzimidazol

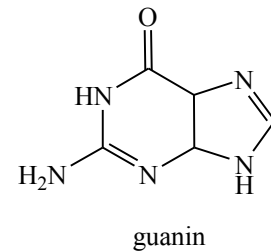
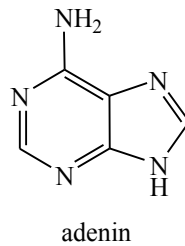
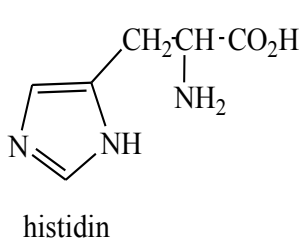
Benzimidazol halkasında numaralandırılmaya hidrojen taşıyan ve “pirol azotu” olarak tanımlanan azot atomundan başlanır. “Tersiyer azot” olarak tanımlanan, hidrojen taşımayan azot atomu 3 numara olacak şekilde adlandırma yapılır. 1-Konumunda N atomuna bağlı bir hidrojen atomu içeren benzimidazoller tautomerizasyona uğrarlar.



Benzimidazoller genel olarak kristal yapılı, yüksek erime ve kaynama noktasına sahip katılardır. Polar çözücülerde çözünürler fakat apolar çözücülerde çözünürlükleri azdır. En büyük özelliklerinden biri de kimyasal dayanıklılıklarıdır. Asitler ve bazlarla etkileşmelere bile direnç gösterirler.

Benzimidazoller içerdikleri tersiyer azotun proton bağlama özelliği sebebiyle zayıf bazik özellik gösterirler. Amfoterik yapıya sahip olduklarından aynı zamanda yeterince asidiktirler ve sulu alkali ortamda N-metal yapılarına dönüşürler. Asidik özellikleri benzimidazolyum iyonun rezonansla kararlı hale gelebilmesinden kaynaklanmaktadır (Eren, 2009).

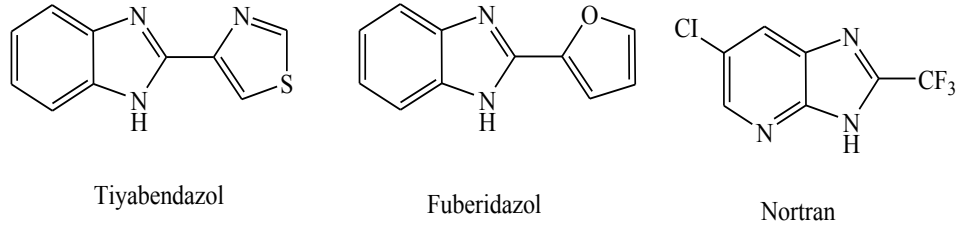
Birçok doğal bileşiğin yapısında imidazol ve benzimidazol çekirdeklerine rastlanmaktadır. 1*H*-imidazol çekirdeği, bir çok enzim tepkimesinde önemli rol oynayan histidin amino asidinde bulunurken, pürinler olarak adlandırılan nükleik asit bazlarından adenin ve guanin, benzimidazol yapısındadır (İkizler, 1985).



Benzimidazol türevleri farmakolojik aktivite spektrumlarının oldukça geniş olması sebebi ile ilaç kimyasında çok önemli yapılardır. Benzimidazol yapısı içeren birçok bileşik antibakteriyel, antimikrobiyal (Ayhan-Kılıcıgil ve Altanlar, 2003), antiparazitik, antitümör, antikanser (Andrzejewska vd. , 2002) antihistaminik

(Terzioğlu vd., 2004), antifungal (Küçükbay vd., 2003; Agh-Atabay vd., 2003), antihelmintik (Roderick vd., 1972), antiviral ve enzim inhibe edici özellikler göstermektedir.

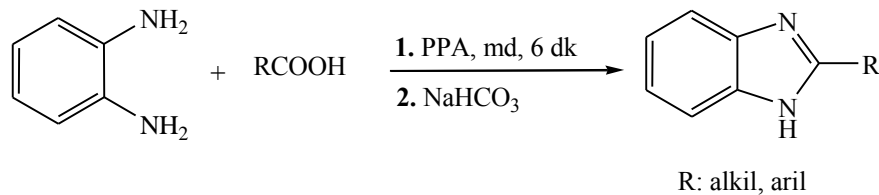
Tiyabendazol, antihelmintik; cambendazol ve mebendazol, veteriner antihelmintik; clemizole, antihistaminik ve bakteri öldürücü; fuberidazol, fungusit; nortran, herbisit etki gösteren benzimidazol türevleridir (Preston, 1974).



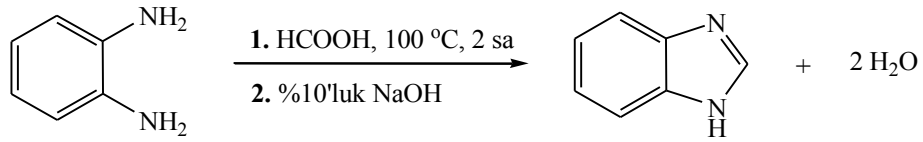
Biyolojik aktivitelerinin yanında benzimidazoller koordinasyon kimyasında önemli ligantlardır ve birçok metalle kararlı kompleksler oluşturabilirler. Çoğu biyolojik proseste metal iyonları rol alır. Bu sebeple bu iyonlarla seçici bir şekilde şelatlaşabilecek düşük toksiteye sahip, biyolojik aktif N-donör yapı gösteren benzimidazol türevleri bu anlamda oldukça önemlidir.

### 2.2.2. Benzimidazollerin sentez yöntemleri

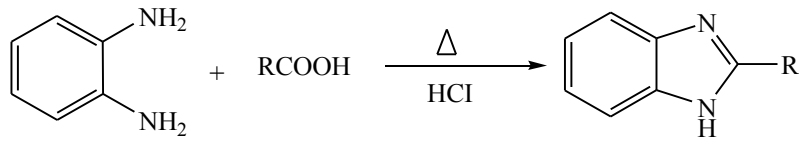
Literatüre bakıldığında her ne kadar farklı bazı yöntemler bulunsa da benzimidazollerin hazırlanması temelde iki yönteme dayanır. Bunlardan birinci yöntem o-fenilendiaminlerle karboksilik asitler veya türevlerinin (nitriller, orto esterler vb.) kondenzasyonudur. Bu yöntem genellikle konsantre asidik şartlar ve çok yüksek sıcaklıklar gerektirir (Phillips, 1928; Preston, 1974; Grimmet, 1997).



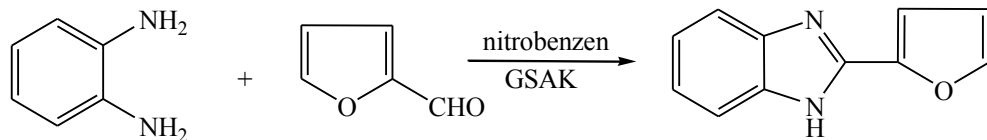
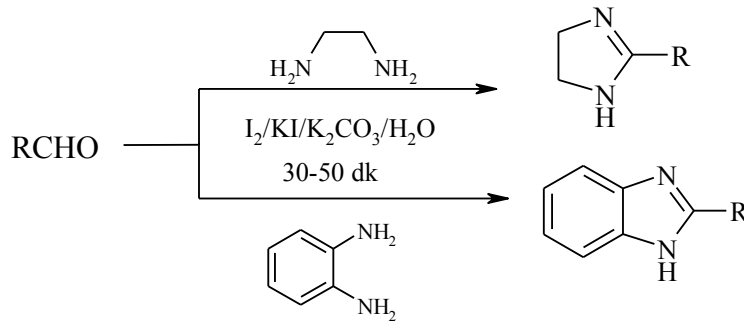
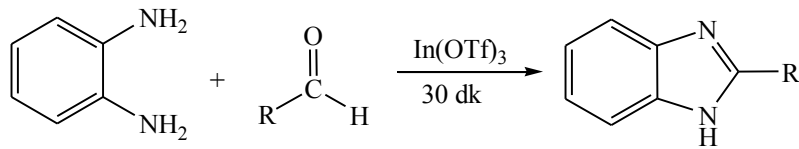
o-Fenilendiamin türevlerinin karboksilik asitlerle etkileştirilmesi benzimidazollerin sentezinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. o-Fenilendiamin ile formik asidin oda şartlarında 5 gün karıştırılması sonucu % 80 verimle benzimidazol elde edilmiştir.



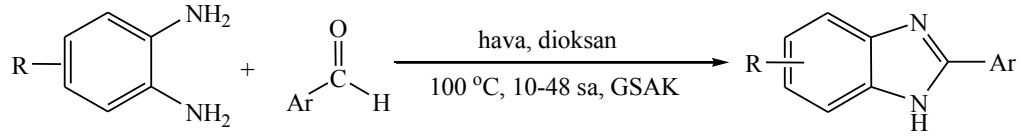
o-Fenilendiaminlerin karboksilik asitlerle etkileştirilmesi yönteminde en geniş kullanıma sahip reaksiyon şartları reaktiflerin genellikle 4 M HCl içerisinde geri soğutucu altında kaynatılması şeklinde olup Phillips metodu olarak bilinir (Phillips, 1928).



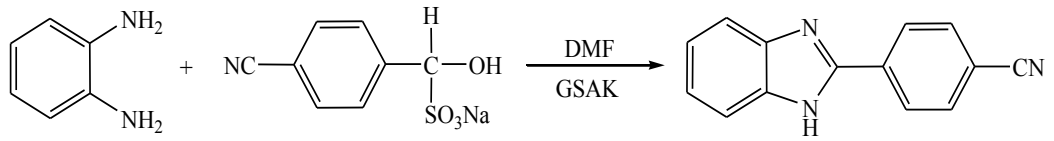
İkinci yöntem ise o-fenilendiaminlerin indiyum triflat In(OTf)<sub>3</sub> (Trivedi vd., 2006), I<sub>2</sub>/KI (Gogoi ve Konwar, 2006), nitrobenzen (Grimmet, 1997), benzokinon, sodyum metabisülfid (Göker vd., 2002; Özden vd., 2005) ve hava (Lin ve Yang, 2005) gibi yükseltgeyici maddeler yardımıyla aldehitlerle kondenzasyonu şeklindedir.



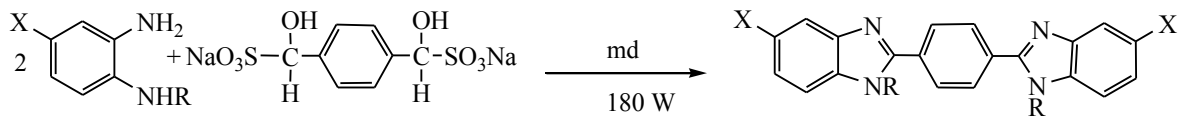
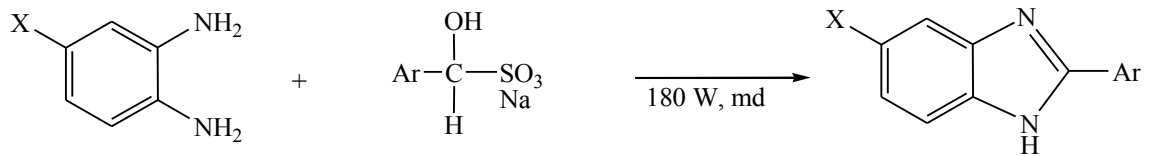
%73 verim



Aldehitlerin  $\text{NaHSO}_3$  ile reaksiyonları sonucu oluşan aldehit-bisülfid katılma ürünlerinin o-fenilendiaminlerle DMF içerisinde reaksiyona sokulması ile 2-fenilbenzimidazoller elde edilmektedir (Ridley vd., 1965).



Bu yöntem, geniş bir seri aldehit ve o-fenilendiamin türevi için uygulanmış ve mikrodalga fırında çözücüye ihtiyaç duyulmadan ılıman koşullarda, klasik ısıtmaya göre çok daha kısa sürelerde (2-40 dk.) yüksek verimlere (% 64-95) ulaşılmıştır (Eren, 2009).



### 2.3. Polibenzimidazoller

#### 2.3.1. Polibenzimidazollerin özellikleri ve kullanım alanları

Polibenzimidazoller yapısında benzimidazol halkası bulunduran heteroaromatik polimerlerdir. Polibenzimidazollerin sahip olduğu çoğu özellik diğer geleneksel polimerlerde yoktur. Polibenzimidazoller bilinen tüm yüksek performanslı polimerlerden daha yüksek sıkıştırma gücüne sahiptir. Ağırlıkça % 15-18 su emme yeteneği, çok etkileyici ısıl ve kimyasal direnç özellikleri vardır. Buna ek olarak polibenzimidazol molekülleri son derece aktiftir ve çeşitli poliimidler (PI), poliakrilatlar

(PAr), yüksek modüllü amidler ve poli(vinilpiridin) (PVP) ile karışarak blend oluşturabilirler (Tai-Shung, 1997).

Bunların yanı sıra termal kararlılık, mekanik dayanım, lif oluşturma özelliği, adezyon, yüksek iletkenlik, düşük gaz geçirgenliği, neredeyse sıfır su elektro osmatik direnç katsayısı, yüksek CO toleransı özellikleri de bulunmaktadır (Kumbharkar vd., 2009; Bhavsar vd., 2010)

Bunların yanında en büyük dezavantajı ise organik çözücülerdeki çözünme problemleridir (Tai-Shung, 1997; Bhavsar vd., 2010; Maity vd., 2013). Sadece N,N-dimetil asetamid, dimetilsülfoksit ve N-metilprolidinon da az miktarda çözünür (Khumbharkar vd., 2009). Bu problemin üstesinden gelmek için değişik türevleri sentezlenmiştir. Bu güne kadar birçok araştırma grubu polibenzimidazolün değişik yapıları türevlerini ürettiler. Fakat ne yazık ki çok tatmin edici bir sonuç alınamamıştır. En iyi sonuçlar omurgada bulunan imidazol halkasındaki N atomu üzerine yapılan alkilleme ile elde edilmiştir (Maity vd., 2013).

Yüksek performanslı polibenzimidazoller Vogel ve Marvel tarafından sentezlendikten sonra akademi, Birleşik Milletler Hükümeti ve endüstri tarafından büyük ilgi gördü. Çeşitli yeni polibenzimidazol türevleri üzerine çalışıldı. Hoechst Celanese, polibenzimidazol liflerini termal koruyucu giysi ve yangın önleyici materyallerde kullanarak polibenzimidazolleri ticarete kattılar.

80'lerin ortalarında Hoechst Celanese ve Alfa Performans şirketi kalıp polibenzimidazol parçaları teknolojisini geliştirdi. 1995 yılında Alfa, şirketi tamamen devraldı ve yüksek sıcaklıkta korozif ortamlarda sızdırmazlık elemanı olarak polibenzimidazolü pazarlamaya devam etti (Tai-Shung, 1997).

Polibenzimidazoller termal kararlılıkları sayesinde Proton Değişim Membran (PEM) ve gaz geçirgenlik membran malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters ozmoz sistemlerde membran olarakta küçük çapta kullanımları vardır.

Elyaf, hidrojen sensörü, blendler, alkenlerin epoksitlenmesinde katalizör desteği, diğer polimerlerle kompozit mikro köpük yapımı, uzay sanayi, elektro nanofiberler vb. polibenzimidazollerin kullanım alanları olarak bilinmektedir (Tai-Shung, 1997, Bhavsar vd., 2010).

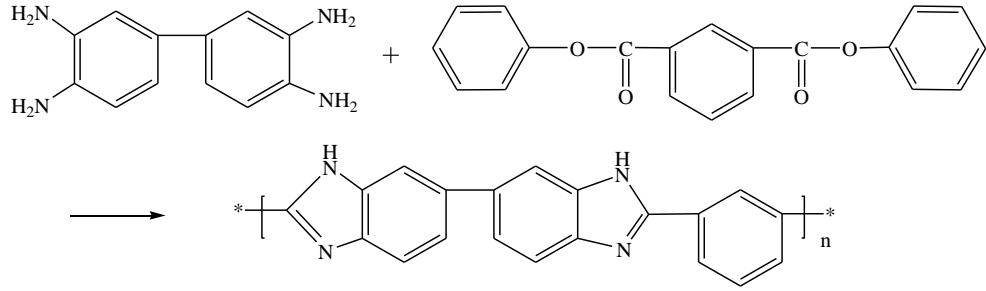
Verimli, güçlü ve çevre dostu enerji cihazlarına olan büyük talep nedeniyle, polibenzimidazol polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi (PEMFC) hareketli ve sabit uygulamaları için en umut verici aday haline gelmiştir. Literatürde PEMFC çeşitleri bilinmesine rağmen, bu güne kadar sülfonik asit bazlı membran (Nafyon) yüksek maliyet ve düşük kararlılığına rağmen kullanılmıştır. Nafyona alternatif olarak son zamanlarda fosforik asit katkılı polibenzimidazol membranlar kullanılmıştır. Sahip oldukları özellikler sayesinde en iyi alternatif oldukları gözlenmiştir (Maity vd., 2013).

Polibenzimidazollerin gelişimi polimer bilimine ve mühendisliğine önemli katkılar yapmıştır. Bilimsel topluluklara polimerlerin temellerini anlamak ve gelecekte daha iyi ve yeni polimerler geliştirmek üzere eşsiz bir malzeme sunacaktır. Polibenzimidazollerin önemli karakteristik özellikleri sayesinde daha fazla kullanım alanı bulması da muhtemeldir (Tai-Shung, 2006).

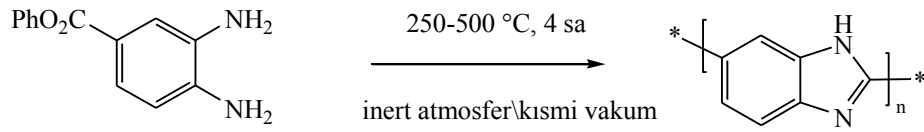
Polibenzimidazoller eşsiz termal özellikleri sayesinde 60 ve 70'li yıllarda büyük ilgi gördü. Yeni polibenzimidazollerin araştırılması 80 ve 90'lı yıllarda yavaşladı çünkü polieter keton (PEEK), sıvı kristal polimer (LPCS), poliimidler (PI) ve polifenilensülfat (PPS) gibi yüksek su emme kabiliyetli, polibenzimidazolden düşük maliyetli ve kullanışlı birçok yüksek performanslı polimer geliştirildi (Tai-Shung, 1997). Son yıllarda çoğu polibenzimidazol araştırma faaliyetleri blendlere, düşük maliyetli polibenzimidazol polimerizasyonuna ve yeni uygulamalar için polibenzimidazollerin modifiyelerine odaklanmıştır.

### 2.3.2. Polibenzimidazol ve türevlerinin sentez yöntemleri

Polibenzimidazol ilk olarak Vogel ve Marvel (1961) tarafından sentezlenmiştir. Bu ilk yapılan sentezde 3,3'-diamino benzidin ve difenil izoftalatın 260 °C' de polimerleşmesiyle PBI elde edilmiştir (Chung, 1997). Çözücü kullanılmadığı için bu yöntem **eriyik polimerizasyonu** olarak adlandırılmıştır.

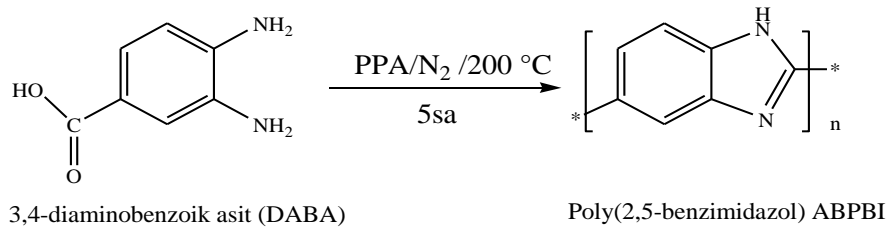


Aynı çalışmada ayrıca 3,4-diaminobenzoat kullanımı ile poli(2,5 benzimidazol)'ün ABPBI sentezi de gerçekleştirilmiştir.



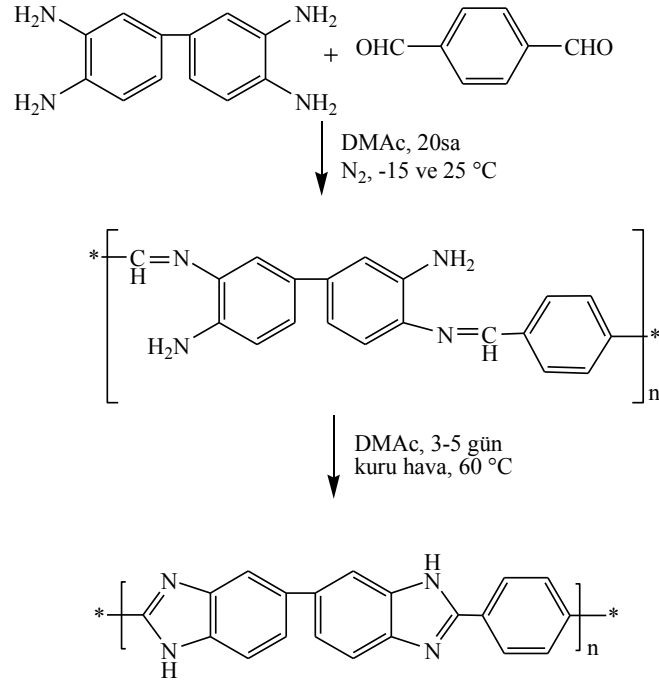
1964 yılında PPA (polifosforik asit), aromatik diasitlerle tetraaminlerden polibenzimidazol sentezi için ilk kez çözücü ve yoğunlaşma maddesi olarak kullanılmıştır (Iwakura vd., 1964). Bu yöntem sıcaklık kontrolünün sağlanması açısından avantajlı olup literatürde **çözelti polikondenzasyonu** olarak isimlendirilmiştir. Sentez düşük sıcaklıkta (200 °C) gerçekleştirilmiş ancak birçok monomer güçlü asidik ortama dayanamamıştır. Bu yöntemde ayrıca tetraamin monomerlerinin kendi kendine polimerleşmesi ve ortamdaki kuvvetli çözücüyü uzaklaştırma sorunları olmuştur (Neuse, 1975).

Aynı yöntemle Poli(2,5-benzimidazol)'ün sentezi, literatürde 3,4-diaminobenzoik asidin polifosforik asitte kondenzasyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir (Asensio vd., 2002).

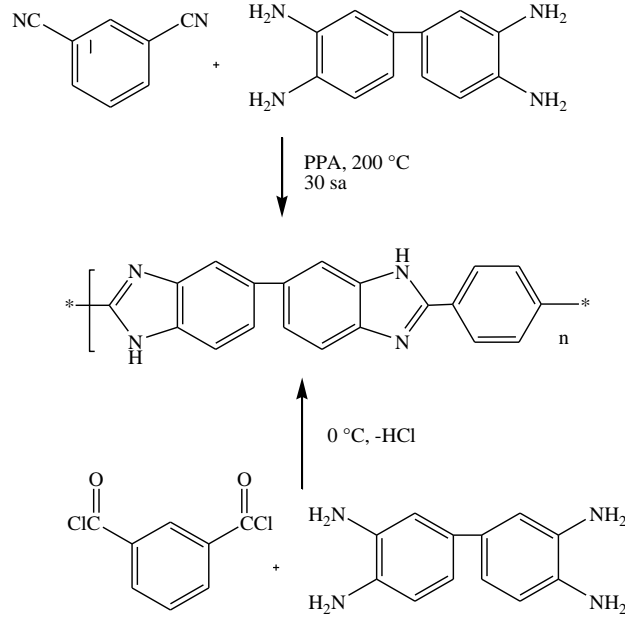


1973 yılında dialdehitlerle aromatik tetraaminlerin düşük sıcaklıklardaki polikondenzasyonları şeklinde çeşitli yöntemler tarif edilmiştir (D'Alelio, 1973). Bu

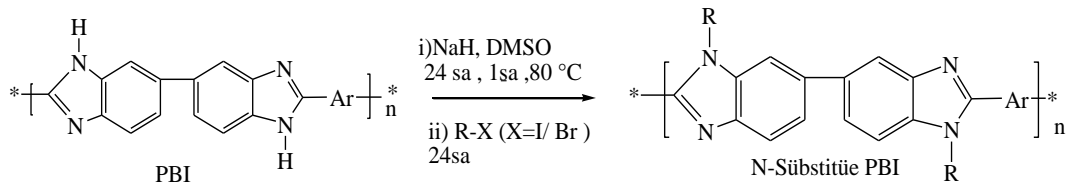
yöntemlerdeki problem ise aromatikleşme basamağının oldukça uzun sürede gerçekleşmesidir. Reaksiyon basamakları aşağıda görülmektedir (Neuse, 1975).



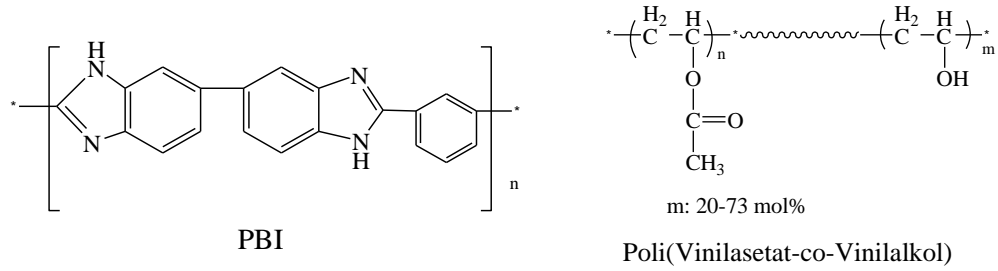
1960 ve 70'li yılların başında polibenzimidazoller; nitriller, amidler, karboksilik asitler, aldehitler ya da asit klorür ile çeşitli azot ihtiva eden monomerlerin (veya o-nitroanilinler veya tetraminler gibi) kondenzasyonu ile sentezlenmiştir (Cassidy, 1980). Bu yöntemlerden bazıları aşağıda verilmiştir. Bu reaksiyonda polimerizasyon ve halkalaşma basamakları birleştirilmiştir. Daha yüksek oksidasyon halindeki azot bileşikleri; örneğin o-dinitro aromatik bileşikler, benzimidazol, monomerlerin oluşturulması için çeşitli indirgeyici maddeler ile birlikte kullanılmaktadır.



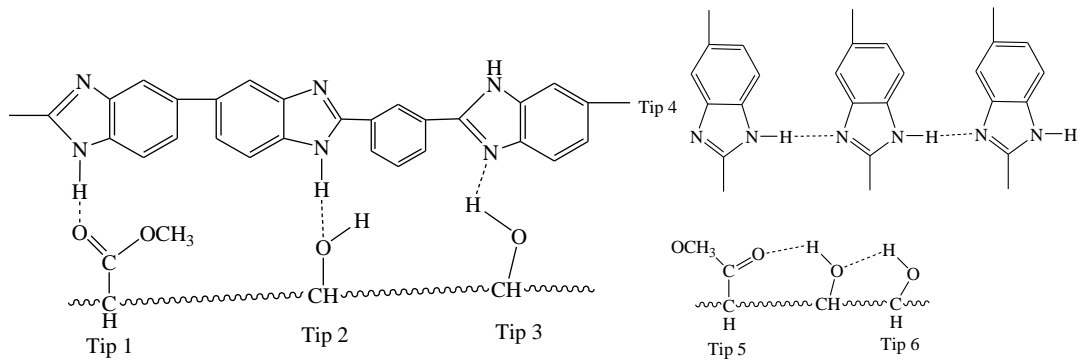
Kumbharkar ve Kharul (2009) polibenzimidazol üzerindeki H gruplarını değiştirmek için polibenzimidazolü dimetilsülfoksit (DMSO) içinde sodyumhidrürle (NaH) tuzuna dönüştürerek alkil halojenürlerle reaksiyonu sonucu N-süstitüe PBI türevlerini sentezlemişlerdir.



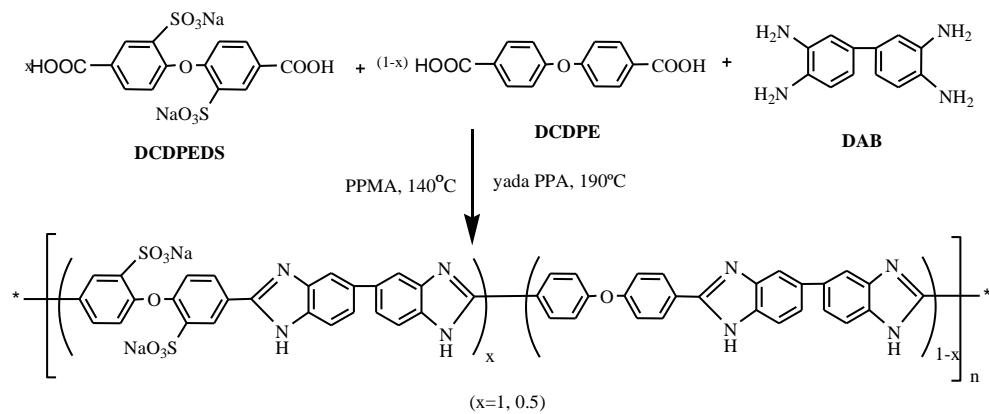
Adams ve Cowie (1998), polibenzimidazollerin farklı polimerlerle kopolimerlerini hazırlamışlardır. Çalışmanın amacı daha kararlı ve esnek polimerler elde etmektir. Blendlerin hazırlanması için polibenzimidazol ile poli(vinil asetat-kovinil alkol) [PV(Ac/OH)] ve yaygın bir çözeltili olan N,N'-dimetilasetamid (DMAc) kullanılmıştır. Fakat polibenzimidazolün çözünürlük problemi sebebiyle bu çözeltili içinde karıştırıcı bulunan çelik bir otoklav kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra azot gazı altında 1,5 saat karıştırılarak 498 K' e ısıtılmıştır (Adams ve Cowie, 1998).



Kopolimeri oluşturan polimerler H bağları ile bağlanırlar. Ayrıca molekül içinde de H bağları söz konusudur. Bu şekilde polibenzimidazollere esneklik özelliği kazandırılmıştır.



Xu ve arkadaşları sülfonatlanmış poli[2,2'-(proksidifenilen)-5,5'-bibenzimidazol] (SOPBI)' yı post-sülfonat reaksiyonu ile başarılı bir şekilde hazırlamışlardır. Post-sülfonatlama reaksiyonu ile hazırlanan SOPBI dimetil sülfoksit içinde iyi çözünürlük, iyi film oluşturma özelliği ve mükemmel mekanik özellik göstermiştir. Çapraz bağlı elde edilen SOPBI membranlar çapraz bağlı olmayanlarla kıyaslandığında daha iyi suseverlik ve radikal oksidatif kararlık göstermişler fakat proton iletkenliği büyük ölçüde değişmemiştir (Xu vd., 2007).



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

##### 3.1.1. Sentez çalışmalarında kullanılan kimyasallar

Polibenzimidazollerin sentez yönteminde kullanılan ve ticari olarak alınan kimyasallar hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. Polibenzimidazollerin sentezi ve karakterizasyonu için kullanılan maddeler ve kısa özellikleri Çizelge 3.1.' de sunulmuştur.

**Çizelge 3.1.** Sentez çalışmalarında kullanılan kimyasal malzemeler ve özellikleri.

Materyal Adı	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/ml)
3,4-Diaminobenzoik asit (% 97, Aldrich)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	152,15	208-210	354	1,544
Polifosforik asit (≥ % 83 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Aldrich)	H <sub>n+2</sub> P <sub>n</sub> O <sub>3n+1</sub>	1,685	16-30	310	1,92
Lityum klorür (% 99, Aldrich)	LiCl	42,394	605	1382	2,068
N,N-Dimetilasetamid (% 99)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO	87,12	-20	165	0,937
3,3'-Diaminobenzidin (% 99, Aldrich)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	152,15	208-210	-	-
İzoftalik asit (% 99, Aldrich)	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	166,13	341-343	-	-
Teraftalik asit (% 98, Aldrich)	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	166,13	>300	-	-
4,4'-Sülfonildibenzoik asit (% 99, Aldrich)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S	306,29	>350	-	-
5-Hidroksiizoftalik asit (% 97, Aldrich)	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	182,13	298-302	-	-
4,4'-Oxibis (benzoik asit) (% 99, Aldrich)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	258,23	-	-	-
2,6-Piridindikarboksilik asit (% 99, Aldrich)	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>4</sub>	167,12	-	248-250	-
Fumarik asit (≥ % 98, Aldrich)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	116,07	287	-	1,635
5-Tertbütilizoftalik asit (% 98, Aldrich)	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	222,24	-	-	-
4-Metil-o-fenilendiamin (≥ % 98, Fluka)	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub>	122,17	87-89	155-156	-
o-fenilendiamin (≥ % 98, Aldrich)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	108,1	102-104	252	1,031
İzoftalaldehit (% 97, Aldrich)	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	134,13	87-88	-	-

**Çizelge 3.1.** Devam ediyor

Tereftalaldehit (% 99, Aldrich)	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	134,13	56	266	1,19
1-İyodabütan (% 99, Aldrich)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> I	184,02	-104	127-133	1,617
Benzil bromür (% 98, Aldrich)	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> Br	171,03	-3--1	198-199	
Sodyumhidrür (% 60, Aldrich)	NaH	24	800	-	1,396
Sodyumbisülfid (Aldrich)	NaHSO <sub>3</sub> (% 39'luk sulu çözeltisi)	104,061	150	-	1,48
Kalsiyum klorür (≥ % 93, Aldrich)	CaCl <sub>2</sub>	110,98	-	-	-
Dimetil sülfoksit (% 99,9 , Carloerba)	CH <sub>3</sub> SOCH <sub>3</sub>	78,134	19	189	1,1004
Diklorometan (≥ % 98 ,Aldrich)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,93	-96,7	39,6	1,33
Aseton (% 99,5; Aldrich)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58,08	-95	56-57	0,791
Etanol (% 99,8; Riedel-de Haen)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46,07	-114	78,37	0,789
N,N-dimetilformamid (% 99, Aldrich)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73,09	-60	152-154	0,948

### 3.1.2. Aletler ve cihazlar

Numunelerin İnfrared spektumları 4000-450 cm<sup>-1</sup> aralığında Perkin Elmer Frontier FTIR Spectrum-100 spektrometre ile kaydedildi.

Termo gravimetrik (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) verileri EXSTAR SII TGA/DTA 7200 TG/DTG cihazında N<sub>2</sub> atmosferinde elde edildi.

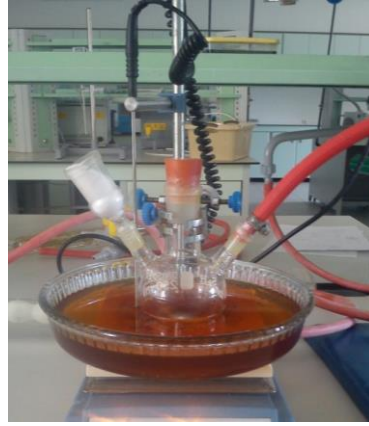
Polibenzimidazollerin proton nükleer manyetik rezonans spektrumları (<sup>1</sup>H-NMR) Varian Mercury 500 MHz Nükleer manyetik rezonans spektrometresinde kaydedildi.

Polibenzimidazollerin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) analizleri Shimadzu marka DSC-50 ile yapıldı.

### 3.2. Sentez Çalışmaları

Bu çalışmada iki farklı yöntem kullanılarak polibenzimidazol türevleri sentez edilmiştir. Birinci yöntem dikarboksilik asitlerle 3,3'-diaminobenzidinin (DAB) polifosforik asit (PPA) ortamında polimerleştirilmesine dayanan çözelti

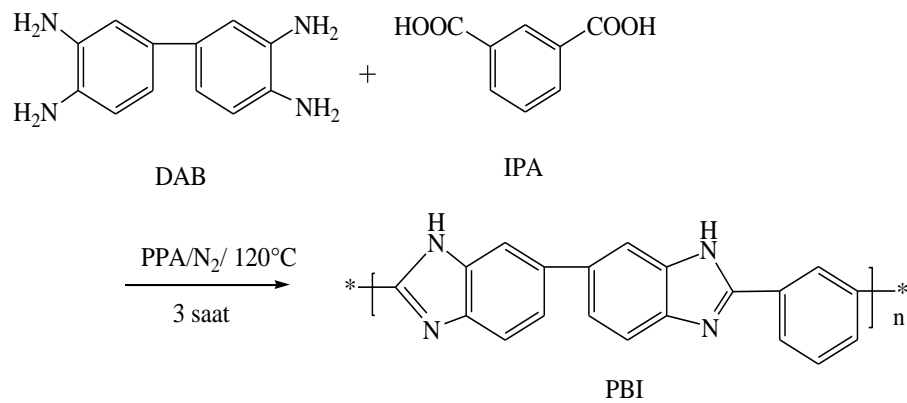
polikondenzasyonudur. İkinci yöntem ise dialdehit-bisülfit katılma ürünlerinin DAB ile DMF ortamında polimerleştirilmesidir. Ayrıca elde edilen polibenzimidazollerden birinin N atomu üzerinden alkillenmesi ile bir çeşit N-alkil polibenzimidazol türevi elde edilmiştir. Çalışmaların tümü N<sub>2</sub> gazı altında gerçekleştirilmiştir. Bütün sentezler için Şekil 3.1’ de gösterilen düzenek kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Polibenzimidazollerin sentezinde kullanılan deney düzeneği.

### 3.2.1. Farklı yöntemlerle Poli(2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol) (PBI) sentezi

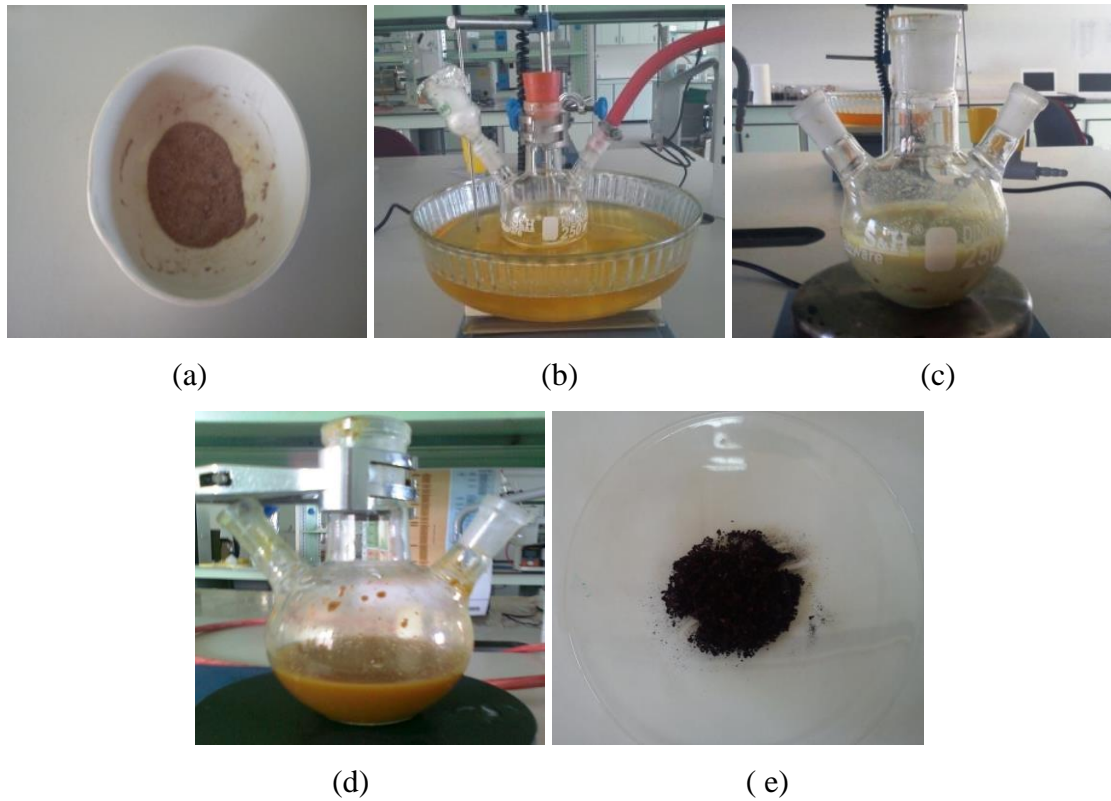
#### a) İzofthalikasitten çıkılarak çözelti polikondenzasyonu ile PBI sentezi (I. Yöntem)



17,5 gram PPA iki boyunlu bir reaksiyon balonunun içine konularak Şekil 3.1’ deki düzenek kuruldu. Balonun bir boynuna uygun aparat içindeki CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O konuldu, diğerine ise N<sub>2</sub> gazı girişi yapıldı. Sistem sıcaklık kontrolü için yağ banyosu

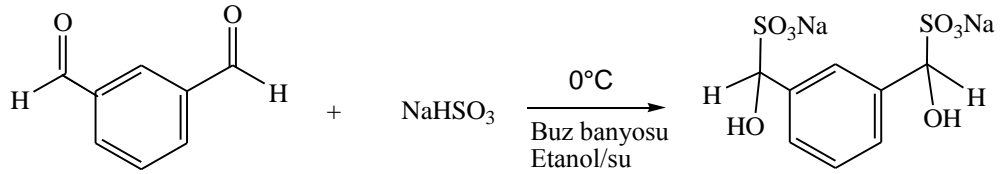
içine kuruldu. İçinde PPA bulunan balon belli bir sıcaklığa kadar ısıtıldı ve sıcaklık sabitlendi. Bu sırada 3,26 mmol (0,7 g) DAB ve 3,26 mmol (0,7 g) izoftalik asit (IPA) bir havanda öğütüldü ve sisteme ilave edildi. Reaksiyona jelleşme gözlenene kadar devam edildi. Reaksiyon sonunda sistem bozularak balon soğutuldu. İçine 30 ml saf su eklendi.

Elde edilen süspansiyon santrifüj edildi. Çökelti üzerine NaOH çözeltisi eklenerek nötrleşme sağlandı. PPA'nın aşırı miktarda kullanılmasından kaynaklanan PBI-fosfat esterlerinin hidrolizi amacıyla birkaç kez saf su ile kaynatılıp süzme yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen katılar vakumlu ortamda süzülüp kurutuldu (Şekil 3.2). 120 °C' de 3 saat yapılan reaksiyon sonucunda % 64 verimle, 120 °C' de 2 saat yapılan reaksiyon sonucu % 71 ve 180 °C' de 2 saat yapılan reaksiyon sonucunda % 75 verimle PBI elde edildi.

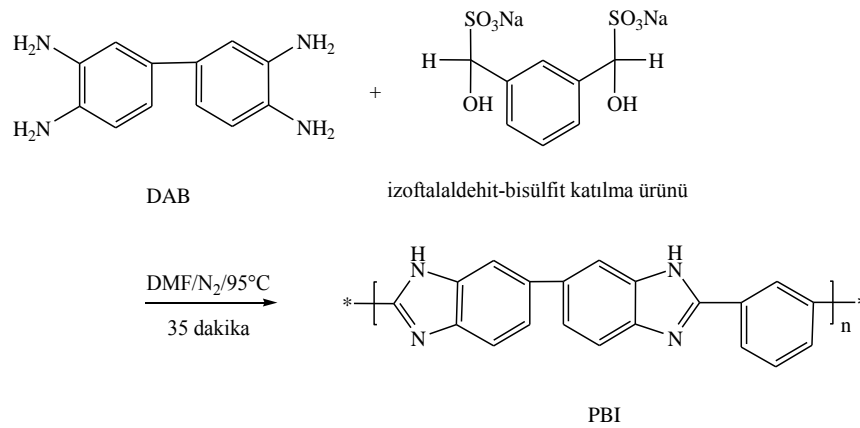


**Şekil 3.2.** PBI'nın 1. Yöntemle sentez aşamaları, (a) DAB ve IPA'nın (monomerler) öğütülmesi, (b) N<sub>2</sub> ortamında PPA yardımıyla monomerlerin reaksiyonu, (c) Reaksiyon sonucu elde edilen karışımın suyla muamelesi, (d) PBI'nın NaOH ile muamele edilmesi, (e) Katıların süzülmesi ve kurutma sonrası elde edilen saf PBI.

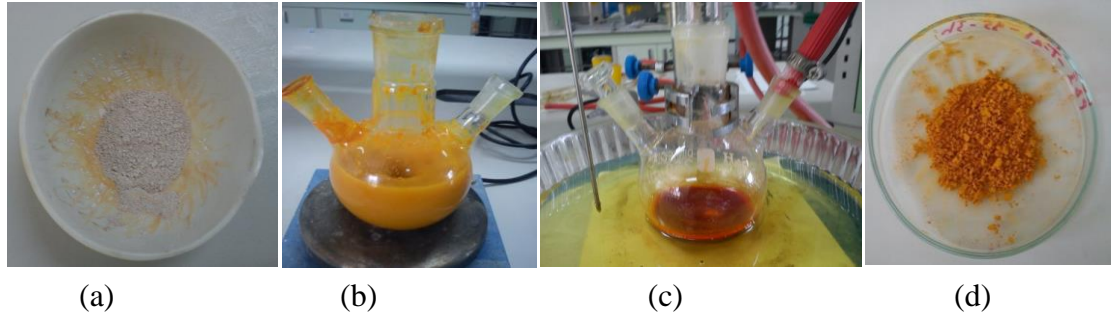
**b) İzofortaldehit-bisülfıt katılma ürününden çıkılarak PBI sentezi (II. Yöntem)**



7,74 mmol (1g) izofortaldehidin 20 ml etanol içerisinde ve 7,74 mmol NaHSO<sub>3</sub>'in 20 ml su içerisinde çözeltileri hazırlandı. Buz banyosundaki izofortaldehit çözeltisi üzerine hızlı karıştırma yapılarak damlalar halinde NaHSO<sub>3</sub> çözeltisi ilave edildi. Çökmenin tamamlanması için yarım saat karıştırılmaya devam edildi. Çökelti vakumda süzöldü ve 40 °C' de etüvde kurutuldu. % 90 verimle 2,23 g izofortaldehit-bisülfıt katılma ürünü elde edildi.

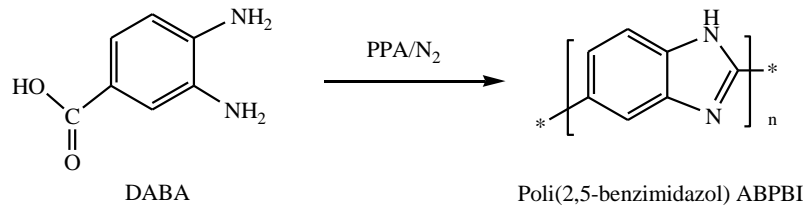


Bir sonraki basamakta DAB ve katılma ürününün etkileştirilmesiyle polimer elde edildi. 3,26 mmol (0,7 g) DAB ve 3,26 mmol (1,33 g) izofortaldehit-bisülfıt katılma ürünü havanda toz haline gelene kadar öğütöldü. Bu sırada renk değişimi gözlemlendi. Reaksiyon balonuna aktarıldı ve içine 15 ml DMF eklendi. Reaksiyon 90 °C' de gerçekleştirildi. Reaksiyon ilerleyişı düzenli aralıklarla ince tabaka kromatografisiyle (yürütücü faz: etanol) takip edildiğinde 35 dakikada tamamlandığı tespit edildi. Reaksiyon karışımı soğutularak içine buz ve soğuk saf su ilave edildi. Çökelti vakumda süzöldü ve etüvde kurutuldu. % 30 verimle 0,6 g PBI elde edildi (Şekil 3.3).



**Şekil 3.3.** PBI'nın 2. Yöntemle sentez aşamaları, (a) DAB ve dialdehit-bisülfid tuzunun birlikte öğütülmesi, (b) N<sub>2</sub> ortamında DMF içinde polimerizasyon reaksiyonu, (c) Soğuk saf su ile karıştırılması, (d) Süzme ve kurutma sonrası elde edilen saf PBI.

### 3.2.2. 3,4-diamino benzoik asidin (DABA) polimerleşmesinden Poli (2,5-benzimidazol) (ABPBI) sentezi



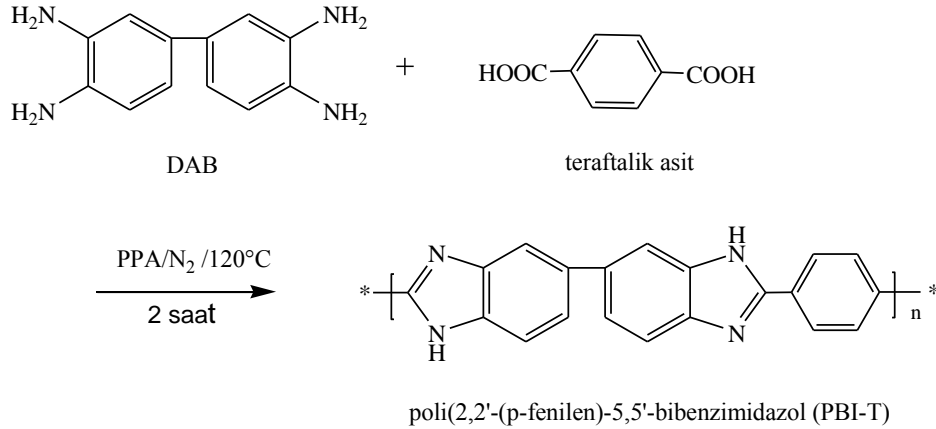
34 g PPA reaksiyon balonunun içine konuldu. Şekil 3.1' deki düzenek kuruldu. Bunun için uygun aparat içindeki CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O konuldu ve N<sub>2</sub> gazı girişi yapıldı. Sistem sıcaklık ayarının kontrolü için yağ banyosu içine kuruldu. İçinde PPA bulunan balon belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıldı. Daha sonra içine 6,57 mmol (1g) DABA eklendi. Reaksiyon jelleşme gözlenene kadar devam ettirildi ve sistem bozularak balon soğutuldu. İçine 30 ml soğuk saf su eklendi.

Elde edilen süspansiyon santrifüj edildi. Çökelti üzerine NaOH çözeltisi eklenerek pH' sının 7 olması sağlandı. PPA' nın aşırı miktarda kullanılmasından kaynaklanan fosfat esterlerinin hidrolizi amacıyla birkaç kez saf su ile kaynatılıp süzme yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen katılar vakumlu ortamda süzülüp kurutuldu. 120 °C' de 2 saat reaksiyon sonucu % 80 verimle 0,8 g madde, 200 °C' de 3 saat sonunda % 97 verimle 0,97 g madde elde edildi.

### 3.2.3. Farklı yöntemlerle Poli(2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol (PBI-T) sentezi

#### a) Teraftalik asitten çıkılarak çözelti polikondenzasyonu ile PBI-T sentezi

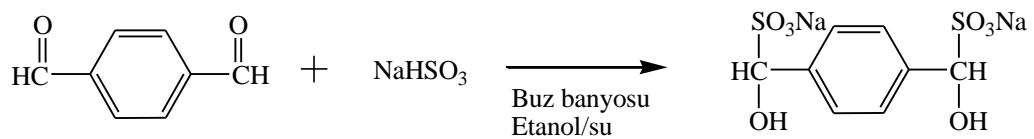
##### (I. Yöntem)



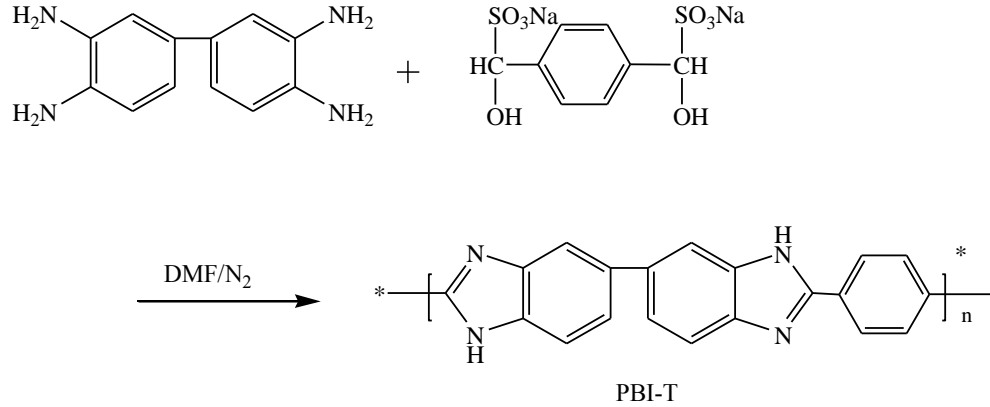
17,7 g PPA reaksiyon balonunun içine konularak Şekil 3.1' deki düzenek kuruldu. Sistem 115 °C' ye ısıtılarak sabitlendi. Bu sırada 3,26 mmol (0,7 g) DAB ve 3,26 mmol (0,57 g) teraftalik asit bir havanda öğütüldü ve sisteme yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon 2 saat sonunda sona erdirildi. Balon soğutulularak içine 30 ml saf su eklendi ve santrifüj edildi. Çökelti üzerine NaOH çözeltisi eklenerek pH' sının 7 olması sağlandı. Birkaç kez saf su ile kaynatılıp süzme yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen katılar vakumlu ortamda süzülüp kurutuldu. % 69 verimle 0,9 g elde edildi.

#### b) Teraftalaldehit-bisülfid katılma ürününden çıkılarak PBI-T sentezi (II.

##### Yöntem)



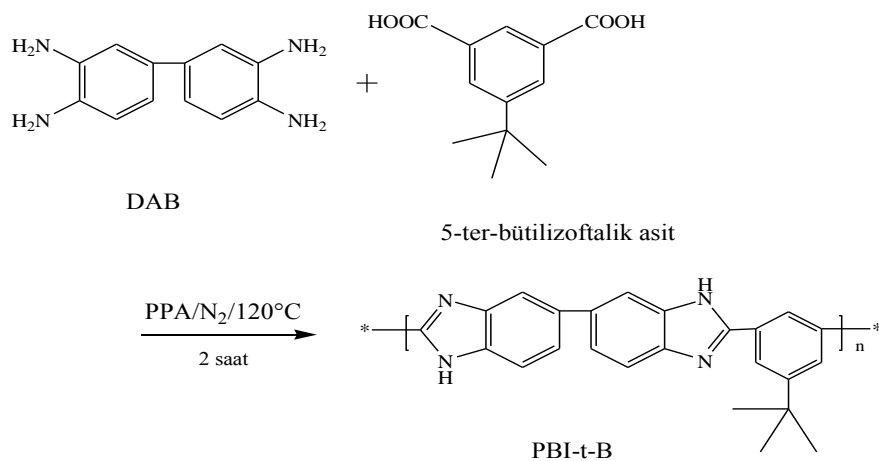
0,05 mol (6 g) teraftalaldehitin 25 ml etanol içerisinde, 0,05 mol NaHSO<sub>3</sub>'in 20 ml su içerisinde çözeltileri hazırlandı. Buz banyosundaki izoftalaldehit çözeltisi üzerine hızlı karıştırma yapılarak damlalar halinde NaHSO<sub>3</sub> çözeltisi ilave edildi. Çökmenin tamamlanması için yarım saat karıştırılmaya devam edildi. Çökelti vakumda süzüldü ve 40 °C' de etüvde kurutuldu. % 48 verimle 8,2 g teraftalaldehit bisülfid katılma ürünü elde edildi.



Bir sonraki basamakta DAB ve katılma ürününün etkileştirilmesiyle polimer elde edildi. 3,26 mmol (0,7 g) DAB ve 3,26 mmol (1,33 g) teraftalaldehit bisülfıt katılma ürünü havanda toz haline gelene kadar öğütüldü. Reaksiyon balonuna aktarıldı ve içine 15 ml DMF eklendi. Reaksiyon farklı sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Reaksiyona jelleşme gözlenene dek devam edildi. İnce tabaka kromatografi ile (yürütücü faz: etanol/su, 9/1) reaksiyon tamamlandığında sistem soğutularak içine buzlu su ilave edildi. Çökelti vakumda süzüldü ve etüvde kurutuldu.

Aldehit-bisülfıt katılma ürünleriyle sentez yöntemi literatürde ilk kez denenmiş olup, bu sebeple farklı sıcaklık ve sürelerde sentezler tekrarlanarak elde edilen polimerler üzerine sıcaklığın ve sürelerin etkisi araştırılmıştır. Tekrarlanan reaksiyon sonuçları deneysel bulgular ve tartışma kısmında verilmiştir.

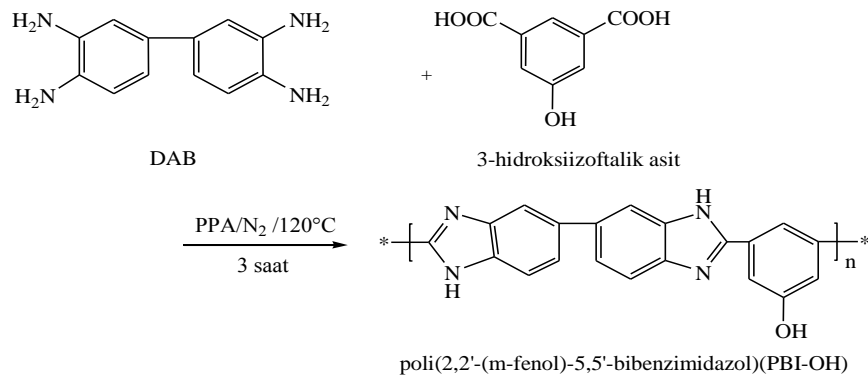
### 3.2.4. DAB ile 5-ter-bütilizofatalik asidin polimerleşmesinden PBI-t-B sentezi



17,7 g PPA reaksiyon balonunun içine konularak Şekil 3.1' deki düzenek kuruldu. Sistem 120 °C' ye ısıtılarak sabitlendi. Bu sırada 3,26 mmol (0,7 g) DAB ve

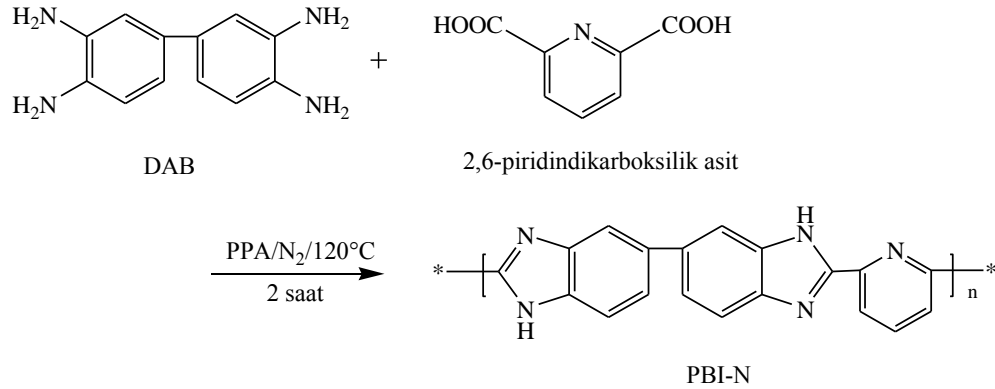
3,26 mmol (0,8 g) 5-ter-bütilizoftalik asit bir havanda öğütüldü ve sisteme yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon 2 saat sonunda sona erdirildi. Balon soğutularak içine 30 ml saf su eklendi ve santrifüj edildi. Çökelti üzerine NaOH çözeltisi eklenerek nötralleşmesi sağlandı. Birkaç kez saf su ile kaynatılıp süzme yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen katılar vakumlu ortamda süzülüp kurutuldu. % 53 verimle 0,8 g madde elde edildi.

### 3.2.5. DAB ile 3-hidroksiizoftalik asidin polimerleşmesinden poli(2,2'-(m-fenol)-5,5'-bibenzimidazol) (PBI-OH) sentezi



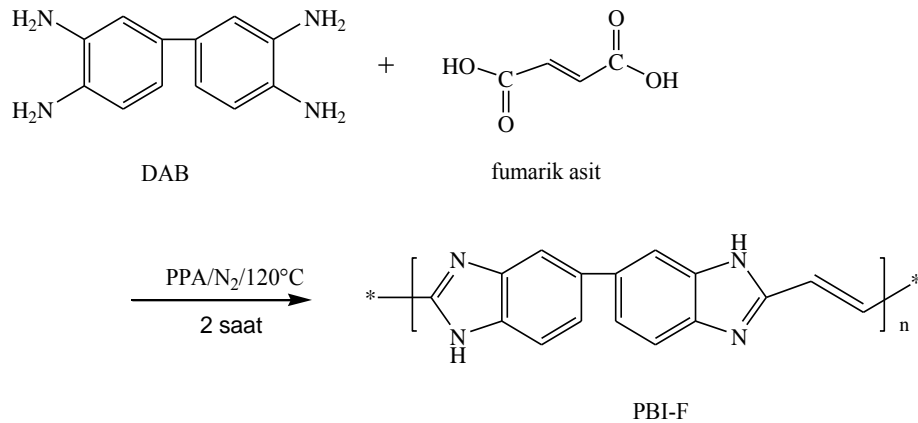
17 g PPA reaksiyon balonunun içine konularak Şekil 3.1' deki düzenek kuruldu. Sistem 120 °C' ye ısıtılarak sıcaklık sabitlendi. Bu sırada 3,26 mmol (0,7 g) DAB ve 3,26 mmol (0.75 g) 3-hidroksiizoftalik asit bir havanda öğütüldü ve sisteme yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon 3 saat sonunda sona erdirildi. Balon soğutularak içine 30 ml saf su eklendi ve santrifüj edildi. Çökelti üzerine NaOH çözeltisi eklenerek nötralleşmesi sağlandı. Birkaç kez saf su ile kaynatılıp süzme yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen katılar vakumlu ortamda süzülüp kurutuldu. % 90 verimle 1,3 g madde elde edildi.

### 3.2.6. DAB ile 2,6-piridindikarboksilik asidin polimerleşmesinden PBI-N sentezi



17,7 g PPA reaksiyon balonunun içine konularak Şekil 3.1' deki düzenek kuruldu. Sistem 120 °C' ye ısıtılarak sabitlendi. Bu sırada 3,26 mmol (0,7 g) DAB ve 3,26 mmol (0,55 g) 2,6-piridindikarboksilik asit bir havanda öğütüldü ve sisteme yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon 2 saat sonunda sona erdirildi. Balon soğutularak içine 30 ml saf su eklendi ve santrifüj edildi. Çökelti üzerine NaOH çözeltisi eklenerek nötralleşmesi sağlandı. Birkaç kez saf su ile kaynatılıp süzme yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen katılar vakumlu ortamda süzülüp kurutuldu. % 52 verimle 0,65 g madde edildi.

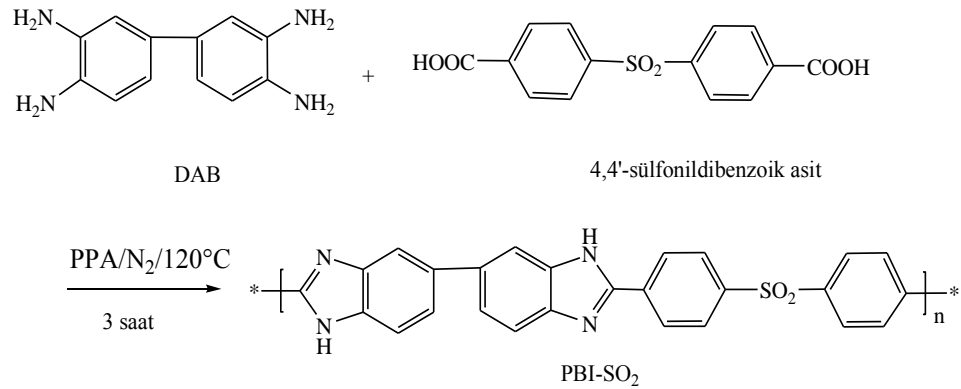
### 3.2.7. DAB ile fumarik asidin polimerleşmesinden PBI-F sentezi



17,7 g PPA reaksiyon balonunun içine konularak Şekil 3.1' deki düzenek kuruldu. Sistem 120 °C' ye ısıtılarak sabitlendi. Bu sırada 3,26 mmol (0,7 g) DAB ve 3,26 mmol (0,38 g) fumarik asit bir havanda öğütüldü ve sisteme yavaş yavaş ilave

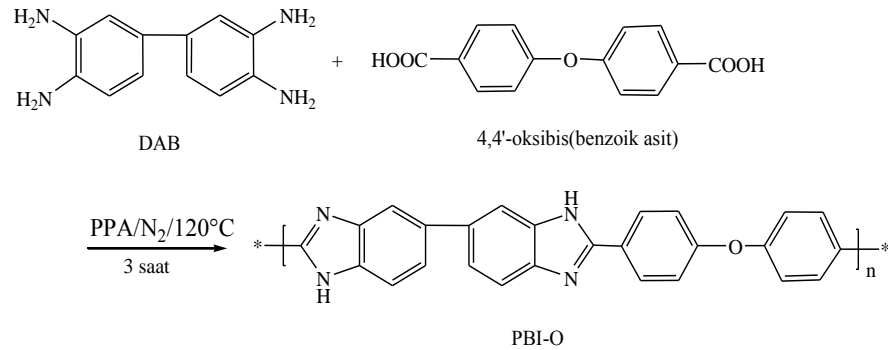
edildi. Reaksiyon 2 saat sonunda sona erdirildi. Balon soğutularak içine 30 ml saf su eklendi ve santrifüj edildi. Çökelti üzerine NaOH çözeltisi eklenerek nötralleşmesi sağlandı. Birkaç kez saf su ile kaynatılıp süzme yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen katılar vakumlu ortamda süzülüp kurutuldu. % 79 verimle 0,86 g madde elde edildi.

### 3.2.8. DAB ile 4,4'-sülfonildibenzoik asidin polimerleşmesinden PBI-SO<sub>2</sub> sentezi



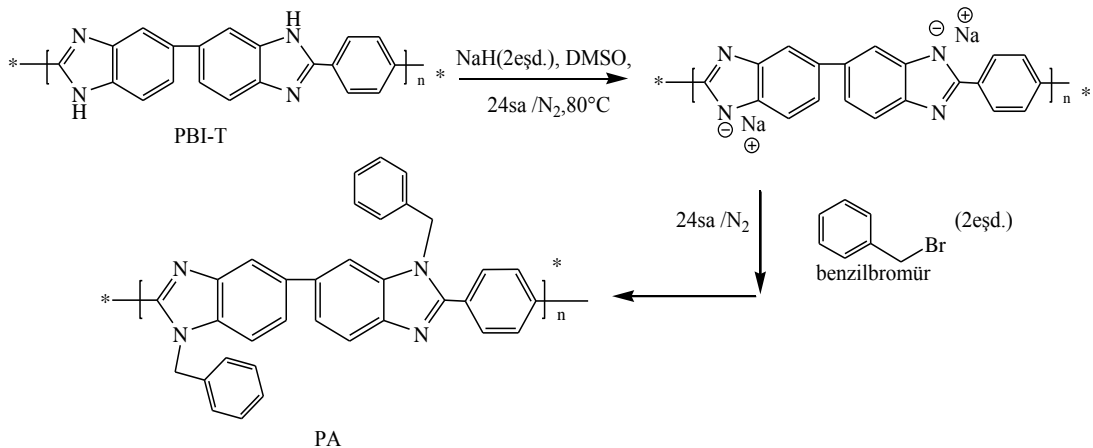
17,7 g PPA reaksiyon balonunun içine konularak Şekil 3.1' deki düzenek kuruldu. Sistem 120 °C' ye ısıtılarak sıcaklık sabitlendi. Bu sırada 3,26 mmol (0,7 g) DAB ve 3,26 mmol (1 g) 4,4'-sülfonildibenzoik asit bir havanda öğütüldü ve sisteme yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon 3 saat sonunda sona erdirildi. Balon soğutularak içine 30 ml saf su eklendi ve santrifüj edildi. Çökelti üzerine NaOH çözeltisi eklenerek nötralleşmesi sağlandı. Birkaç kez saf su ile kaynatılıp süzme yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen katılar vakumlu ortamda süzülüp kurutuldu. % 35 verimle 0,6 g madde elde edildi.

### 3.2.9. DAB ile 4,4'-oksibis(benzoik asit)' in polimerleşmesinden poli[2,2'-(p-oksifenilen)-5,5'-bibenzimidazol] (PBI-O) sentezi



29 g PPA reaksiyon balonunun içine konularak Şekil 3.1' deki düzenek kuruldu. Sistem 120 °C' ye ısıtılarak sıcaklık sabitlendi. Bu sırada 3,26 mmol (0,7 g) DAB ve 3,26 mmol (1 g) 4,4'-oksibis(benzoik asit) bir havanda öğütüldü ve sisteme yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon 3 saat sonunda sona erdirildi. Balon soğutularak içine 30 ml saf su eklendi ve santrifüj edildi. Çökelti üzerine NaOH çözeltisi eklenerek nötralleşmesi sağlandı. Birkaç kez saf su ile kaynatılıp süzme yöntemiyle saflaştırıldı. Elde edilen katılar vakumlu ortamda süzülüp kurutuldu. % 52 verimle 0,6 g elde edildi.

### 3.2.10. PBI-T'nin benzil bromür ile N-alkilasyonu sonucu PA sentezi

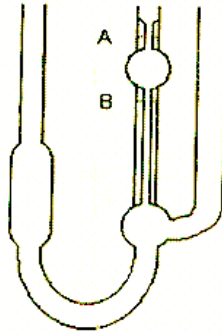


3,24 mmol PBI-T ile 6,804 mmol NaH karıştırılarak 32 ml DMSO içerisinde çözüldü. Çözelti oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda çözelti 80 °C' ye ısıtıldı ve tekrar 1 saat karıştırıldı. Bu sırada 1g (0,4mmol) benzilbromür 2,5 ml DMSO içinde çözüldü ve ilk çözelti içine damla damla eklendi. Karışım 24 saat daha oda

sıcaklığında karışması için bırakıldı. Reaksiyon karışımı karışmakta olan saf su içine döküldü. Elde edilen katılar süzülerek ayrıldı. Saf su ve aseton ile birkaç kez yıkandı. Etüvde 80 °C’ de kurutuldu. % 82 verimle 2 g madde elde edildi.

### 3.3. Ubbelohde viskozimetre metodu ile polibenzimidazollerin molekül ağırlığının hesaplanması

Bu çalışmada polibenzimidazollerin molekül ağırlıkları Ubbelohde viskozimetre metodu ile ölçülmüştür. Bu yöntem temel olarak seyreltik polimer çözeltilerinin viskozitesinin ölçümlerine dayanır. Ubbelohde viskozimetresi Şekil 3.4’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Ubbelohde viskozimetresi.

Bu yöntem için polibenzimidazollerin sülfürik asit ile 1 g/dl; 0,75 g/dl; 0,5 g/dl ve 0,25 g/dl yoğunluklarında çözeltileri hazırlanarak çözeltilerin ve saf sülfürik asitin akış süreleri 30 °C’ de ölçülmüştür. Doğrulama için ölçümler 3 kez tekrar edilmiştir.

Akış süreleri kullanılarak önce viskozite değerleri daha sonra molekül ağırlıkları saptanmıştır. Yapılan hesaplamalar literatürde belirtildiği gibi aşağıdaki şekilde özetlenebilir. Önce ölçülen akış süreleri kullanılarak bağıl viskoziteler ( $\eta_r$ ) hesaplanır.

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0 \quad (E.3.1)$$

$t_0$ : çözücü için akış süresi

$t$ : çözelti için akış süresi

Polimer çözeltilerinde bağıl viskozite her zaman 1’den büyük değerler alır. Bu sebeple bağıl viskozite yerine, çözeltideki polimer moleküllerinin viskozite üzerine

kısmi etkisini daha iyi belirtecek olan spesifik viskoziteyi ( $\eta_{sp}$ ) kullanmak tercih edilir. Bağıl viskoziteden spesifik viskoziteye ( $\eta_{sp}$ ) geçilir.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = (t - t_0) / t_0 = (\eta - \eta_0) / \eta_0 \quad (E.3.2)$$

Çözelti viskozitesinin ölçümünde kullanılan indirgenmiş viskozite  $\eta_{red}$  ve inherent viskozite  $\eta_{inh}$  kavramları aşağıda verilmiştir.

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / c \quad (E.3.3)$$

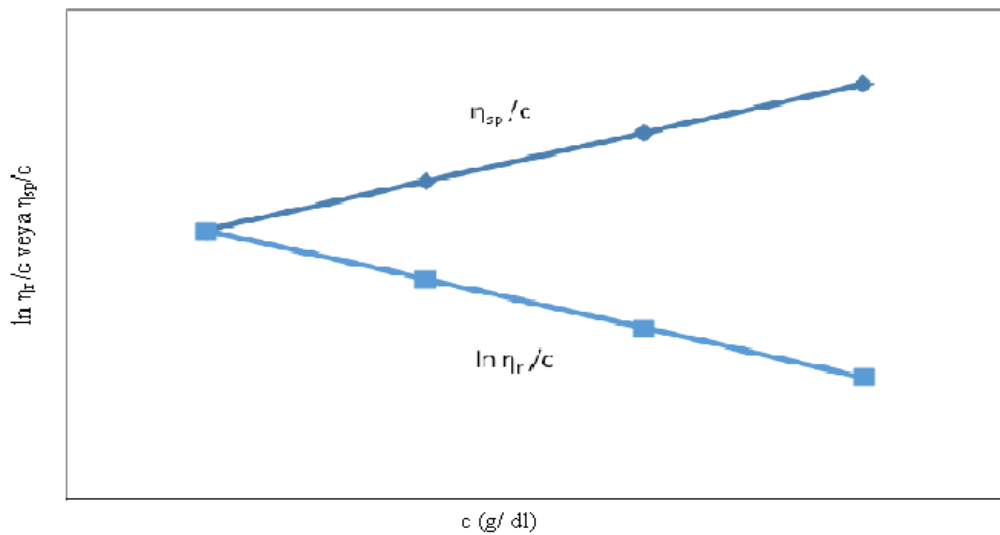
$$\eta_{inh} = \ln \eta_r / c \quad (E.3.4)$$

Polimer çözeltilerinin intrinsik viskozite  $[\eta]$  (limit viskozite sayısı) değerinin bulunması için Huggins (E.3.5) ve Kreamer (E.3.6) eşitlikleri kullanılır.

$$\eta_{sp} / c = [\eta] + k' [\eta]^2 c \quad (E.3.5)$$

$$\ln \eta_r / c = [\eta] + k'' [\eta]^2 c \quad (E.3.6)$$

Bu eşitliklerdeki sabitler  $k'$  ve  $k''$  belli bir çözücüdeki farklı mol kütleli polimer fraksiyonları için verilen bir sabittir. Bu eşitliklere göre derişime karşı çizilen indirgenmiş ve inherent viskozite grafikleri doğrusaldır (Şekil 3.5).



**Şekil 3.5.** İntrensik viskozitenin (limit viskozite sayısı) bulunması için çizilen eğriler.

Eşitlik 3.7' ye göre bu doğruların kesim noktası polimer çözeltisinin intrinsik viskozite  $[\eta]$  (limit viskozite sayısı) değerine karşılık gelir (Basan, 2001).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) = \lim_{c \rightarrow 0} (\ln \eta_r/c) \quad (\text{E.3.7})$$

İntrinsik viskoziteden viskozite ortalama molekül ağırlığına ( $M_w$ ) Mark Houwink bağıntısı (E.3.8) ile geçilir.

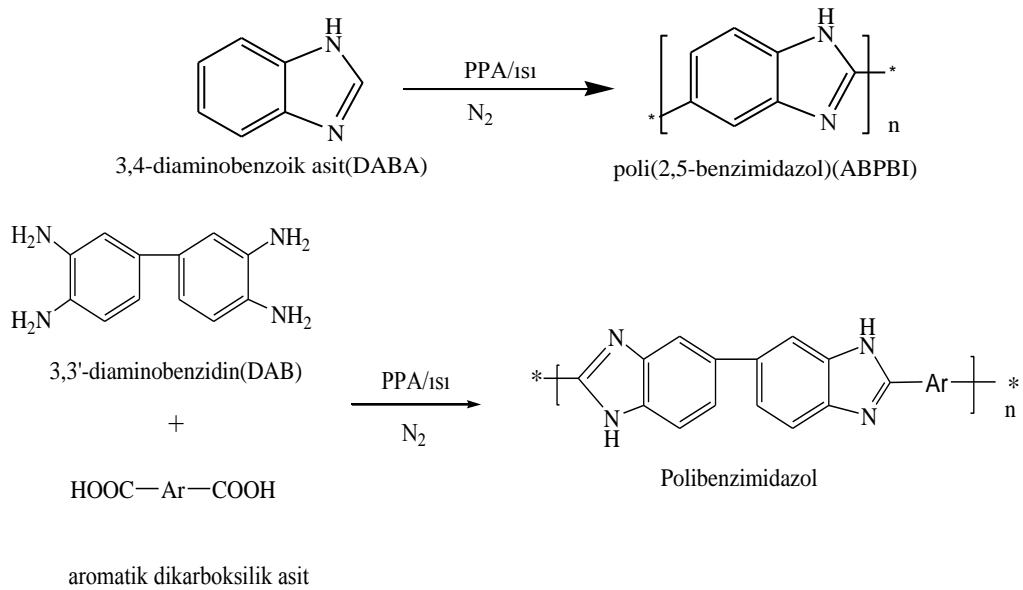
$$[\eta] = K (M_w)^\alpha \quad (\text{E.3.8})$$

Burada K ve  $\alpha$  sabitler olup, polimerin cinsine, molekül ağırlığının büyüklüğüne, çözücünün cinsine ve sıcaklığa bağlı olarak literatürden alınır. Polibenzimidazoller için 30 °C' de bu değerler sırasıyla K:  $1,94 \times 10^{-4}$  ve  $\alpha$ : 0,79 şeklindedir (Cook, 1993; Saçak, 2008; Kumbharkar, 2008).

## 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

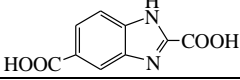
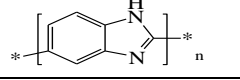
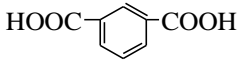
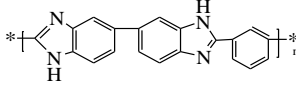
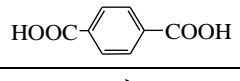
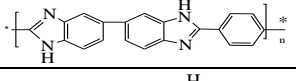
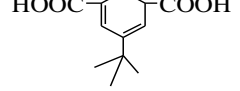
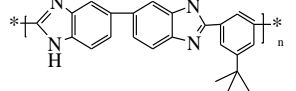
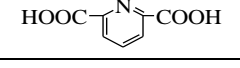
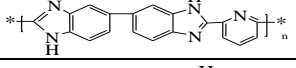
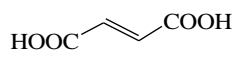
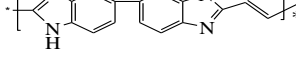
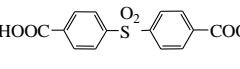
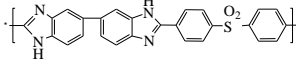
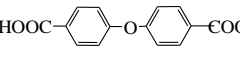
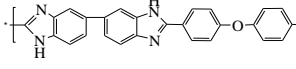
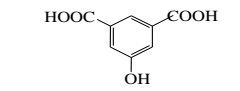
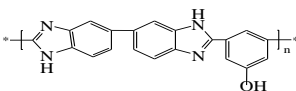
### 4.1. Polimerlerin sentezi

Polibenzimidazollerin sentezi temelde iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Birinci yöntem Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi farklı aromatik dikarboksilik asit türevlerinin 3,3'-diaminobenzidin (DAB) ile polifosforik asit (PPA) yardımıyla azot gazı (N<sub>2</sub>) ortamında ısıtılmasına dayanan çözelti polikondenzasyonudur. Bu yöntemle izoftalik asit, teraftalik asit, 4,4'-sülfonildibenzoik asit, 5-hidroksiizoftalik asit, 4,4'-oksibis(benzoik asit), fumarik asit, 2,6-piridindikarboksilik asit, 5-ter-bütilizoftalik asit olmak üzere sekiz aromatik dikarboksilik asit kullanılarak bir seri polibenzimidazol türevi elde edilmiştir. Ayrıca 3,4-diaminobenzoik asit monomerinin aynı reaktifler varlığında (N<sub>2</sub> gazı/ PPA) polimerleştirilmesi ile en basit polibenzimidazol yapısı olan poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) yapısı da sentez edilmiştir. Polimerizasyon süreleri ve reaksiyon sıcaklıkları değiştirilerek elde edilen polimerlerin özellikleri belirlenmiştir. Çizelge 4.1’ de bu yöntemle gerçekleştirilen sentezlere ait sonuçlar görülmektedir.

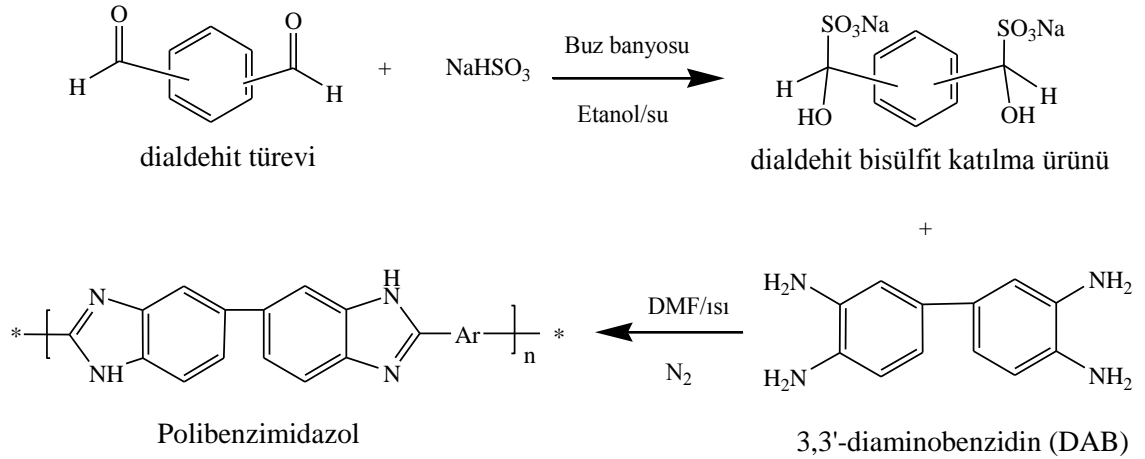


**Şekil 4.1.** Polibenzimidazol türevlerinin çözelti polikondenzasyonu yöntemi ile PPA/ N<sub>2</sub> ortamında sentezi.

**Çizelge 4.1.** Polibenzimidazol türevlerinin çözelti polikondenzasyonu yolu ile PPA/N<sub>2</sub> ortamında sentezlerine ait sonuçlar.

Polimer	Monomer		Yapı	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
	A	B				
ABPBI	-			120	2	80
				200	3	97
PBI	DAB			120	3	64
				120	2	71
				180	2	75
PBI-T	DAB			120	2	69
PBI-t-B	DAB			120	2	53
PBI-N	DAB			120	2	54
PBI-F	DAB			120	2	79
PBI-SO <sub>2</sub>	DAB			120	3	35
PBI-O	DAB			120	3	52
PBI-OH	DAB			120	3	90

İkinci yöntem ise literatürde ilk defa gerçekleştirilmiş olup Şekil 4.2' de görüldüğü gibi dialdehit-bisülfid katılma ürünlerinin 3,3'-diaminobenzidin (DAB) ile N,N-dimetilformamid (DMF) ve N<sub>2</sub> gazı ortamında etkileştirilmesi şeklindedir. Bu yöntemde ise izoftalaldehit ve teraftalaldehit olmak üzere iki farklı dialdehit türevinin farklı sıcaklık ve sürelerde polimerleşmeleri incelenmiştir. Çizelge 4.2' de gerçekleştirilen reaksiyonlara ait sonuçlar görülmektedir.



**Şekil 4.2.** Polibenzimidazol türevlerinin DMF/N<sub>2</sub> ortamında dialdehit-bisülfıt katılma ürünlerinden çıkılarak sentezi.

**Çizelge 4.2.** Polibenzimidazol türevlerinin farklı sıcaklık ve sürelerde dialdehit-bisülfıt katılma ürünlerinin DAB ile DMF/N<sub>2</sub> ortamında polimerleştirilmesi yolu ile sentezlerine ait sonuçlar.

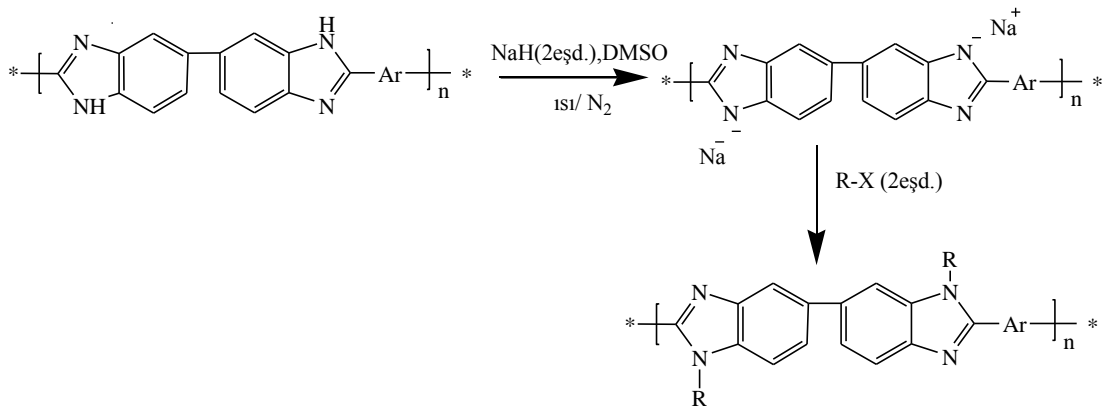
Polimer	Monomer		Yapı	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Verim (%)
	A	B				
PBI	DAB			95	35	30
				95	35	54
PBI-T	DAB			95	60	50
				95	90	47
				120	35	46
				160	35	56

Birinci yöntemin literatürde daha önce denenmiş olmasına karşın kısa süre, düşük sıcaklık ve çok sayıda aromatik dikarboksilik asit içeren türevleri için uygulamaları ilk defa bu çalışmada yapılmıştır. Çözelti polikondenzasyonu olarak bilinen bu metodun sıcaklık kontrolünün sağlanabilmesi gibi avantajları varken saflaştırma sorunu gibi dezavantajları da vardır. Deneysel çalışmalar bölümünde değinildiği gibi polimerleşme sırasında oluşabilen fosfat esterlerinin hidrolizi amacıyla NaOH ile muamele ve çok uzun süre suyla kaynatma işlemlerini gerektirdiğinden çok pratik bir yöntem değildir.

Buna karşın literatürde ilk defa bu çalışmada (II. Yöntem) gerçekleştirilmiş olan dialdehit-bisülfıt katılma ürünlerinin DAB ile polimerleştirilmesi yöntemi direk su ile

yıkama şeklinde son derece basit bir saflaştırma işlemini gerektirir. Yan ürün oluşumu veya istenmeyen fosfat esterlerinin oluşumu söz konusu değildir. Bu yönüyle pratik ve avantajlı bir yöntemdir.

Ayrıca II. Yöntemle sentezlenen PBI-T polimerinin NaH ile Na tuzu oluşturulmuş ve 2 eşdeğer benzilbromürle reaksiyonundan % 82 verimle bir çeşit N-alkil türevi polibenzimidazol (PA) elde edilmiştir. Böylece PBI türevlerinin N üzerinden alkilenebilmesi için bir metot oluşturulmuştur (Şekil 4.3). Polibenzimidazollerin alkilenmesi çözünürlük problemlerinin azaltılması açısından son derece önemlidir.



Şekil 4.3. Polibenzimidazollerin N-alkilasyonu.

## 4.2. Polimerlerin karakterizasyonu

### 4.2.1. Molekül ağırlıklarının tayini

Polibenzimidazollerin molekül ağırlığı Ubbelohde viskozimetre yöntemi ile belirlenmiştir. Bu yöntem için polibenzimidazollerin sülfürik asit ile 1 g/dl; 0,75g/dl; 0,5g/dl ve 0,25g/dl konsantrasyonlarında çözeltileri hazırlanarak 30 °C çözeltilerin ve saf sülfürik asitin akış süreleri ölçülmüştür. Doğrulama için ölçümler 3 kez tekrar edilmiştir.

Polibenzimidazollerin moleküler ağırlıkları reaksiyon şartlarına göre değişiklik göstermektedir. Çizelge 4.3' de reaksiyon koşulları, intrinstik viskozite (limit viskozitesayısı) ve molekül ağırlıkları verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** Polimerlerin farklı reaksiyon koşullarında limit viskozite ve molekül ağırlıkları.

Polimer	Sentez yöntemi	Süre	Sıcaklık (°C)	Limit viskozite (g/dl)	Molekül ağırlığı
ABPBI	I	2 saat	120	0,15	4482
PBI	I	3 saat	120	0,16	4940
PBI	II	35 dakika	95	0,75	34284
PBI-T	II	35 dakika	95	0,5	20534
PBI-T	II	35 dakika	160	0,37	14033

Polibenzimidazollerin molekül ağırlıkları Eşitlik 3.8’de verilen Mark-Houwink denklemi ile bulunmuştur.

$$[\eta] = K (M_w)^\alpha \quad (\text{E.3.8})$$

Denklemdaki K ve  $\alpha$  değerleri 30°C’de sırasıyla  $1.94 \times 10^{-4}$  ve 0.791 şeklinde alınmıştır (Yurdakul, 2007). Literatüre bakıldığında bulunan viskozite değerlerinin farklılık gösterdiği bulunmuştur. Çizelge 4.4’ de bu bilgiler özetlenmiştir.

**Çizelge 4.4.** Literatürde farklı sıcaklık ve sürelerde sentezlenen polibenzimidazollerin limit viskoziteleri.

Polimer	Sentez yöntemi	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Limit viskozite(g/dl)	Kaynak
PBI	I	12	200	0,3	Yurdakul, 2007
		24	200	0,9	
		24	200	1,89	
		18	200	1,48	Ergün, 2009
		18	185	0,46	
		12	200	1,4	
PBI-T	I	2	200	1,8	Kumbharkar vd. 2009

Çizelge 4.4 incelendiğinde yapılan çalışmalarda bu çalışmada elde edilen viskozite değerlerinden daha yüksek değerler elde edildiği söylenebilir. Bunun sebebi bu çalışmadan çok daha uzun sürelerde ve yüksek sıcaklıklarda yapılmış olmalarıdır. Ayrıca sentez yönteminin de farklı olmasının böyle bir farkı doğurmuş olabileceği düşünülmüştür. Çizelge 4.3’ e bakıldığında II. Yöntemle yapılan sentezlerden elde edilen polimerlerin reaksiyon sıcaklığı arttıkça viskozitelerinin azaldığı görülmüştür.

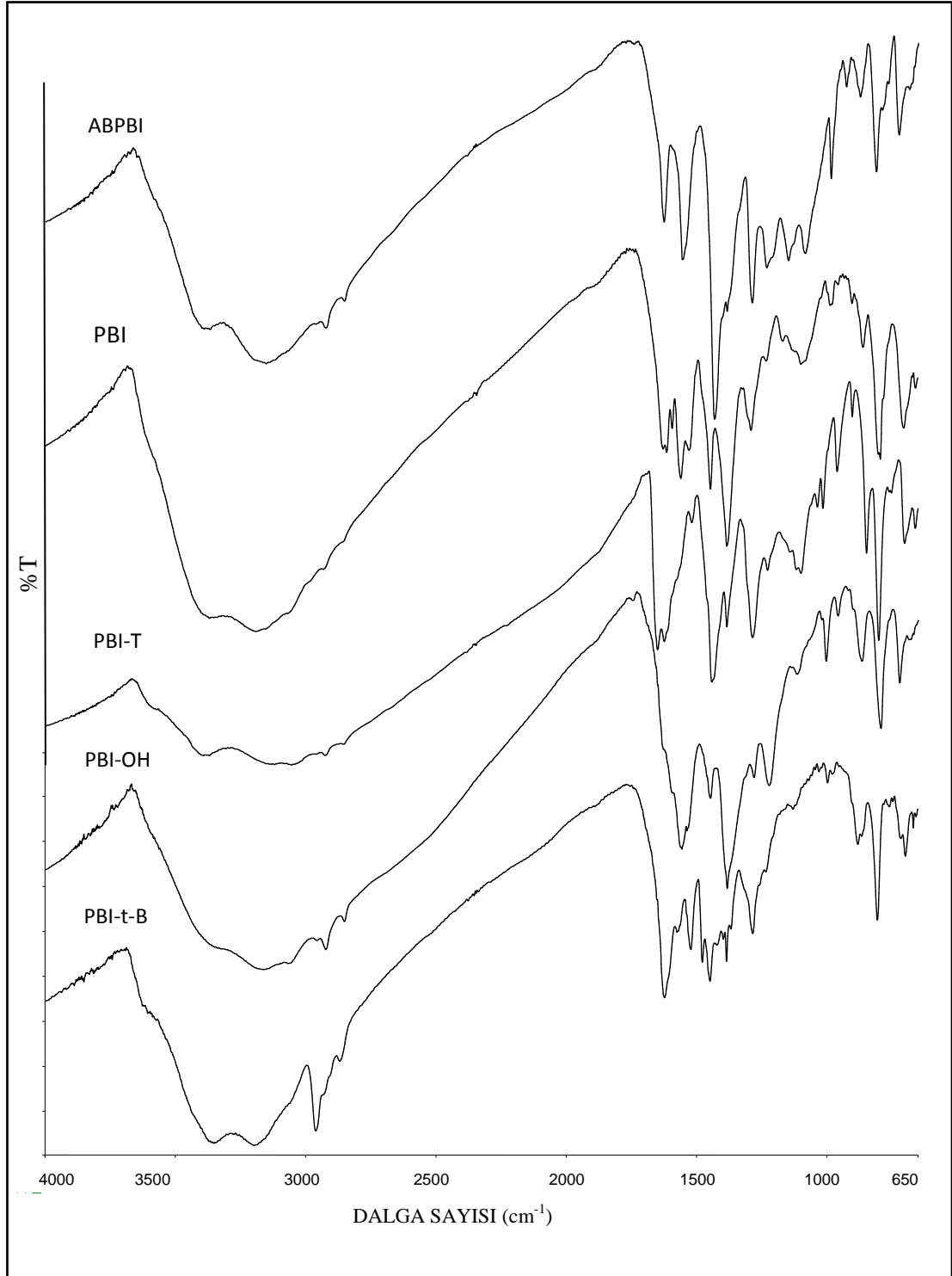
#### 4.2.2. Infrared spektroskopisi

Polibenzimidazollerin KBr'deki IR spektrumları 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi. Spektrumlar incelendiğinde 2400-3200  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde yer alan bir seri çoklu pik bölgesi dikkat çekicidir. Bu pikler benzimidazol halkası için karakteristik olup imin azotu ile N-H arasındaki tautomerizasyondan ve bunun sonucu oluşan N-H.....N türü H-bağlarından kaynaklandığı düşünülür (Eren ve Ünal, 2013). Ayrıca bazı bileşiklerde 3400  $\text{cm}^{-1}$  civarında serbest N-H gerilme piki de gözlenebilmektedir. 1650-1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ise C=N ve C=C gerilmelerine ait şiddetli pikler gözlenir. Fakat bu pikleri birbirinden ayırt etmek oldukça zordur. Bunların dışında bazı polimerlerde 3598-3628  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde adsorbe halde bulunabilen suya ait O-H piki gözlenebilir (Brooks vd.,1993; Lİ vd., 2004).

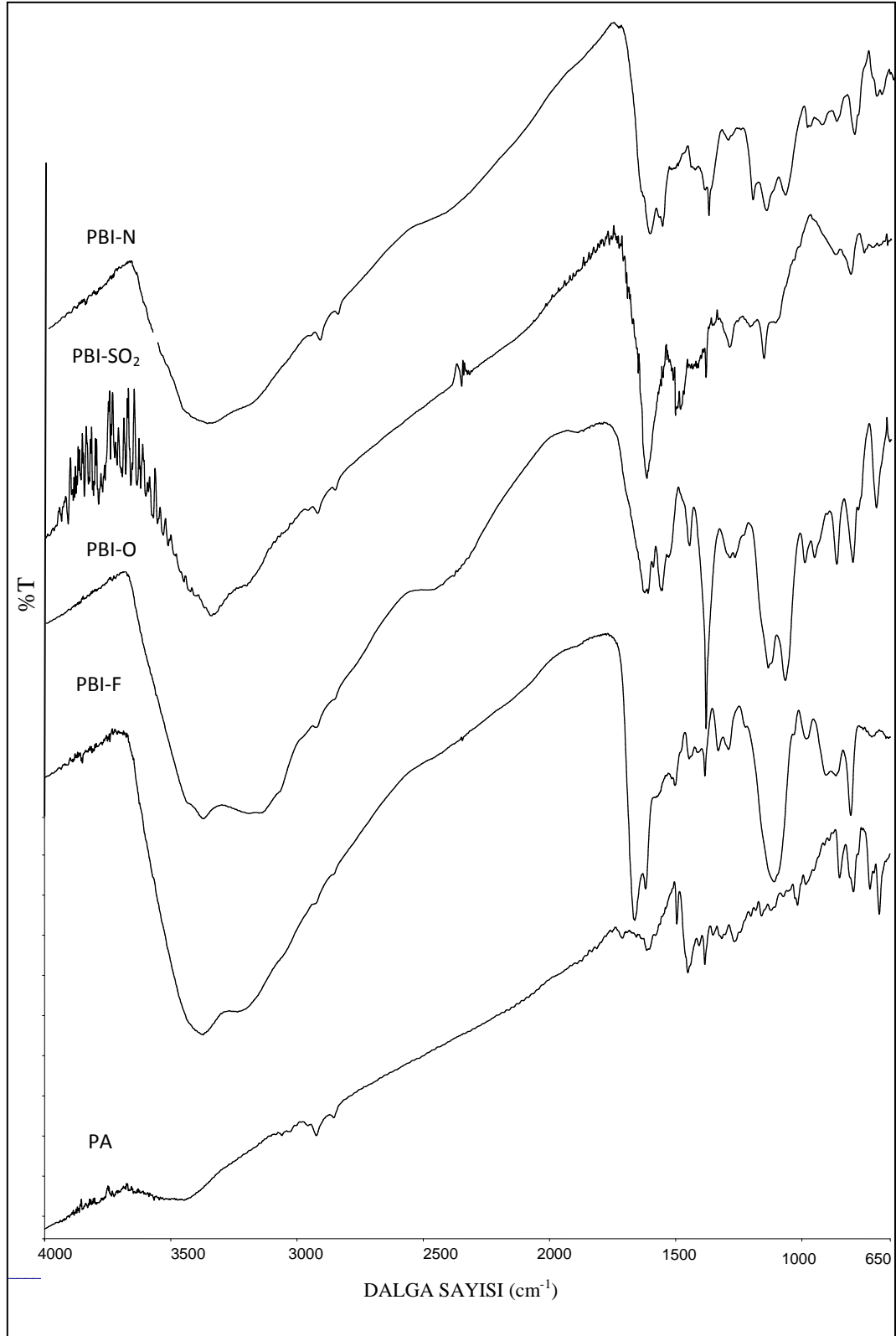
Bileşiklerin KBr'deki IR titreşim değerleri Çizelge 4.5' de, spektrumlar ise Şekil 4.4 ve Şekil 4.5' de verilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Bileşiklerin KBr'deki IR titreşim değerleri ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ).

Polimerler	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{N-H} \dots \text{N}}$ (H-bağı)	$\nu_{\text{C-H}}$ (Aromatik)	$\nu_{\text{C-H}}$ (Alifatik)	$\nu_{\text{C=N}-\nu_{\text{C=C}}}$ Aromatik	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu$
<b>PBI</b>	3372	3218-2853	3055	-	1557, 1445	1383, 1290	-
<b>ABPBI</b>	3392	3169-2853		-	1626, 1553, 1431	1383, 1290	-
<b>PBI-T</b>	3392	3250-2924	3061	-	1648, 1520, 1440	1383, 1286	-
<b>PBI-t-B</b>	3348	3194-2869		2962, 2869	1621, 1522, 1447	1385, 1283	-
<b>PBI-OH</b>	3357	3160-2853	3065	-	1557,1449	1383, 1222	3357 (O-H)
<b>PBI-N</b>	3372	3366-2853		-	1619, 1566, 1449	1383, 1206	-
<b>PBI-F</b>	3368	3238-2853	3057	-	1661, 1566, 1504	1383, 1290	3057 (etilenik)
<b>PBI-SO<sub>2</sub></b>	3346	3207-2851		-	1619, 1504, 1487	1385, 1290	1155, 1290 (SO <sub>2</sub> )
<b>PBI-O</b>	3383	3306-2850	3070	-	1615, 1559, 1449	1383, 1270	1138, 1069 (C-O-C)
<b>PA</b>	-	-	3057	2922,2891	1612, 1495, 1405	1383, 1266	-



**Şekil 4.4.** ABPBI, PBI, PBI-T, PBI-OH ve PBI-t-B polimerlerinin IR (KBr) spektrumları.



**Şekil 4.5.** PBI-N, PBI-SO<sub>2</sub>, PBI-O, PBI-F ve PA polimerlerinin IR (KBr) spektrumları.

### 4.2.3. Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

Polibenzimidazollerin yapılarında çok sayıda farklı çevreli aromatik proton olması sebebi ile  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında 7-10 ppm bölgesinde bu protonlara ait ayrılması oldukça güç olan bir seri çoklu pikler gözlenir. Benzimidazol halkasındaki N-H protonu 12-14 ppm aralığında singlet olarak gözlenir (Kojima vd.,1980; Kumbharkar vd., 2009; Eren ve Ünal, 2013).

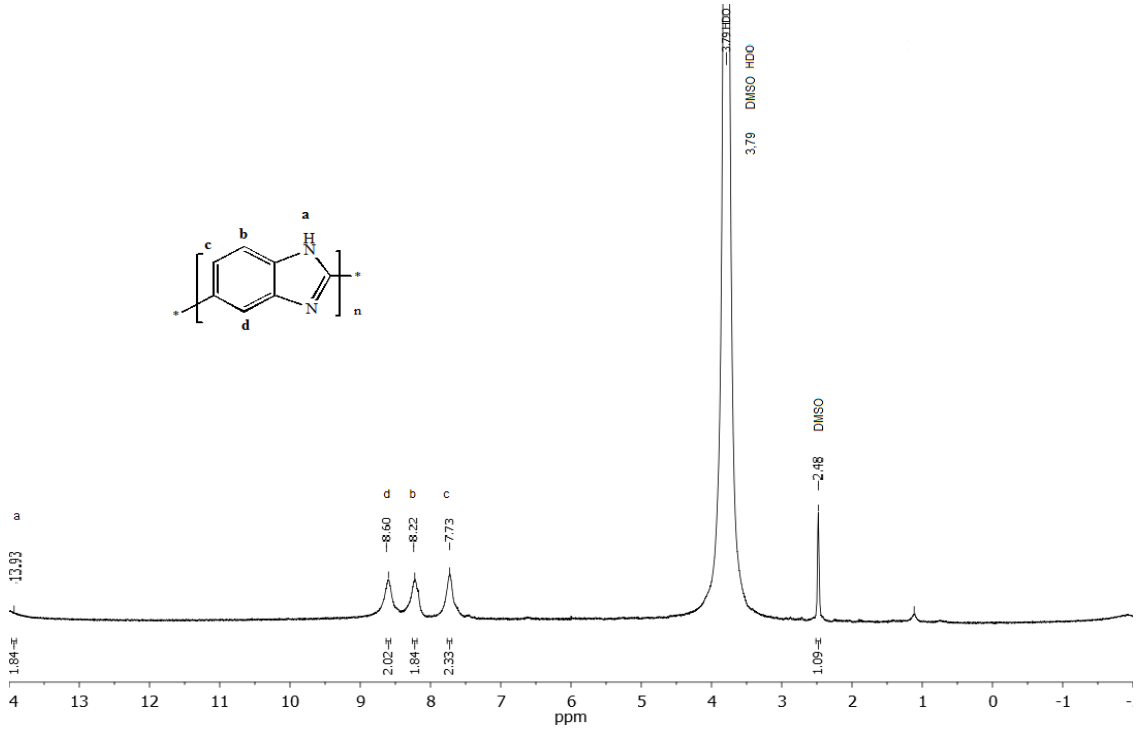
Bu çalışmada sentezlenen polibenzimidazollerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları DMSO- $d_6$  içinde kaydedilmiştir. Çözücü olarak DMSO- $d_6$  kullanılmasının sebebi polibenzimidazollerin diğer çözücülerde çözünürlüklerinin çok çok az olmasıdır. Polibenzimidazollerin konsantre çözeltileri hazırlanamadığı için  $^{13}\text{C-NMR}$ 'ları kaydedilememiştir. Sentezlenen polimerlerin, DMSO- $d_6$ 'da kaydedilmiş  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları Şekil 4.6 – 14' de, protonlara ait kimyasal kayma ( $\delta$ , ppm) değerleri ise Çizelge 4.6' da verilmiştir.

**Çizelge 4.6.**  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarındaki kimyasal kayma ( $\delta$ ) değerleri (ppm).

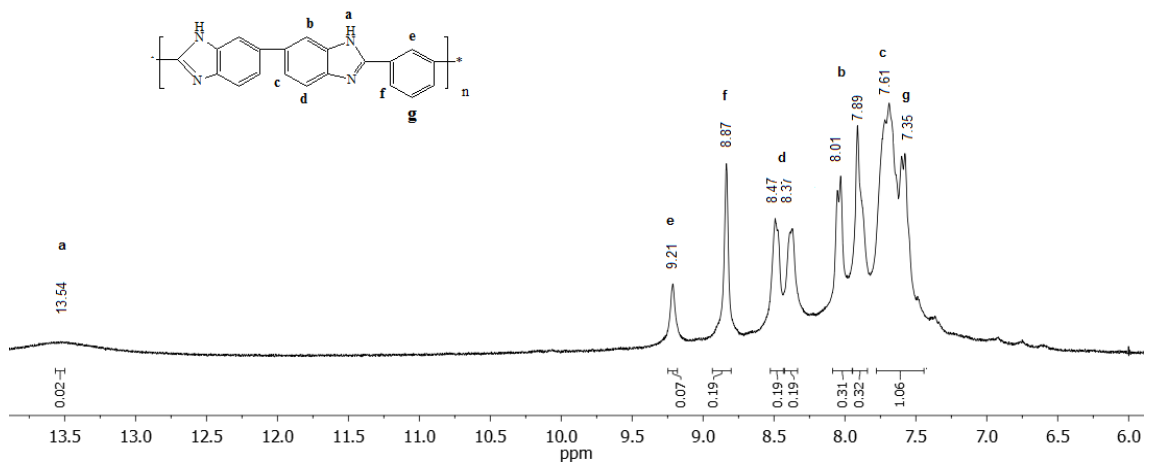
Polimerler	N-H	Aromatik H	O-H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	C-H (etilenik)
<b>PBI</b>	13,54	9,21-7,735	-	-	-	-
<b>ABPBI</b>	13,93	7,73-8,60	-	-	-	-
<b>PBI-T</b>	13,20	8,39-7,62	-	-	-	-
<b>PBI-t-B</b>	13,19	8,92-6,59	-	1,42	-	-
<b>PBI-OH</b>	13,50	8,22-7,52	10,49	-	-	-
<b>PBI-N</b>	(çözünürlük problemi sebebiyle $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu kaydedilemedi)					
<b>PBI-F</b>	-	8,20-6,89	-	-	-	6,60;6,18
<b>PBI-SO<sub>2</sub></b>	-	8,36-6,58	-	-	-	-
<b>PBI-O</b>	13,82	8,38-6,66	-	-	-	-
<b>PA</b>	-	8,32-7,03	-	-	5,66	-

$^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında 2,5 ve 3,5 ppm civarlarında çözücü olarak kullanılan DMSO- $d_6$ 'ya ait H<sub>2</sub>O ve CH<sub>3</sub> proton pikleri bulunmaktadır (Balcı, 2000 ). Beklenildiği gibi polimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları incelendiğinde en aşağı alanda benzimidazol halkasına ait N-H protonu  $\delta$  13,93–13,20 ppm bölgesinde gözlenmiştir. Polimerlerdeki aromatik protonlar ise 9,21 - 6,20 ppm arasında çoğunlukla multipllet pikler halinde

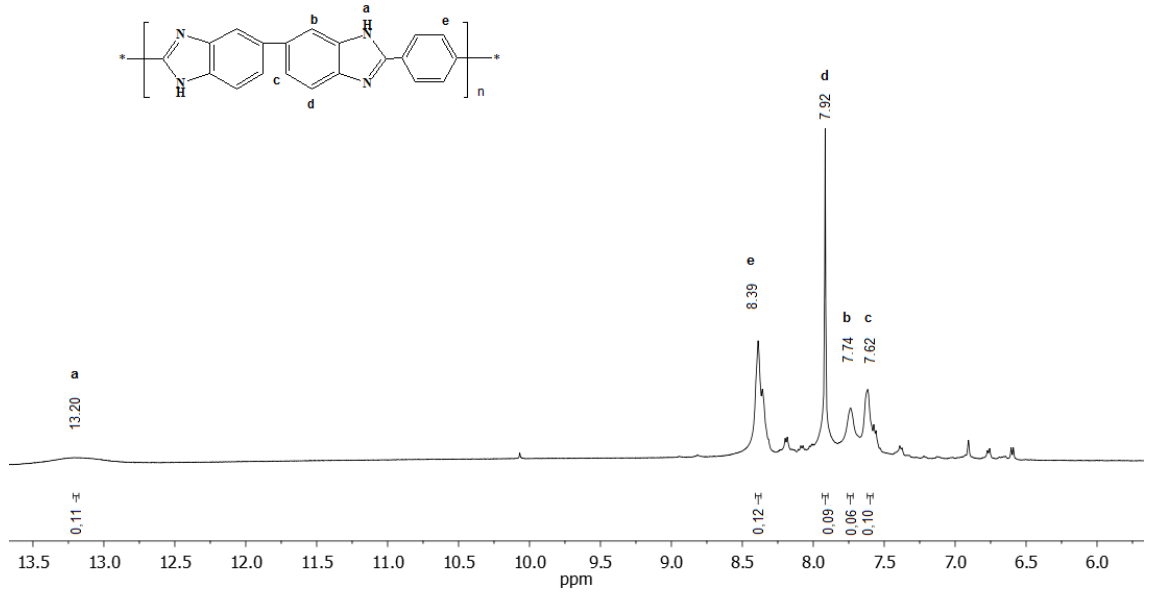
görülmektedir. Buna ilaveten polibenzimidazollerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılan 3,3'-diaminobenzidine ait  $\text{NH}_2$  ve dikarboksilik asitlere ait  $\text{COOH}$  protonlarının spektrumlarında gözlenmemesi polimerleşmenin gerçekleştiği ve polibenzimidazol halkalarının oluştuğuna işaret eder.



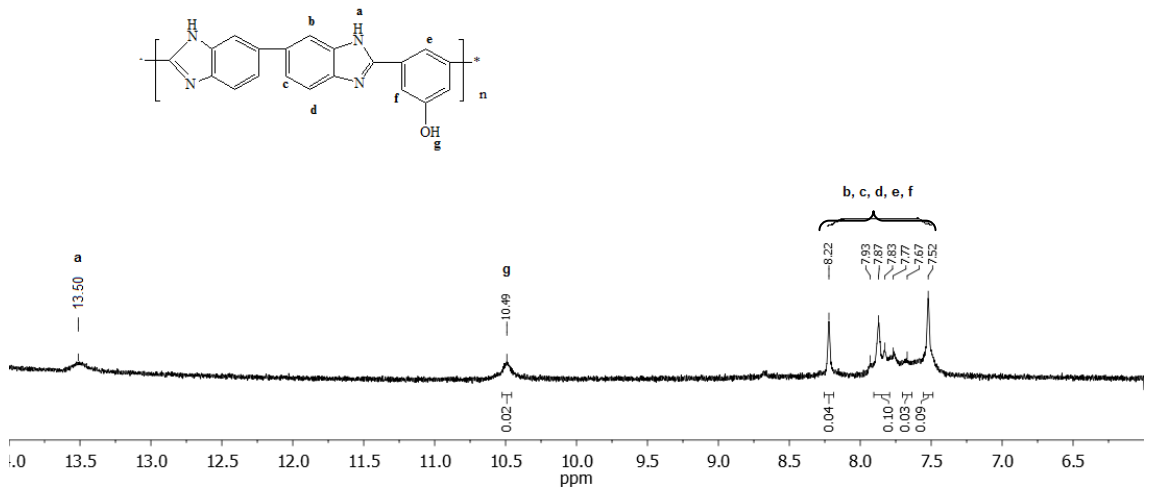
Şekil 4.6. ABPBI'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



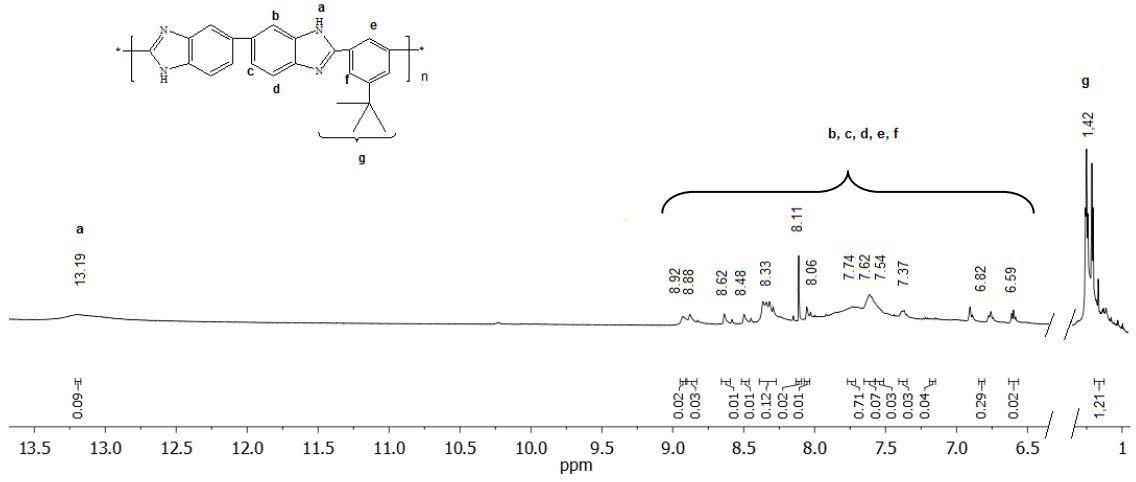
Şekil 4.7. PBI'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



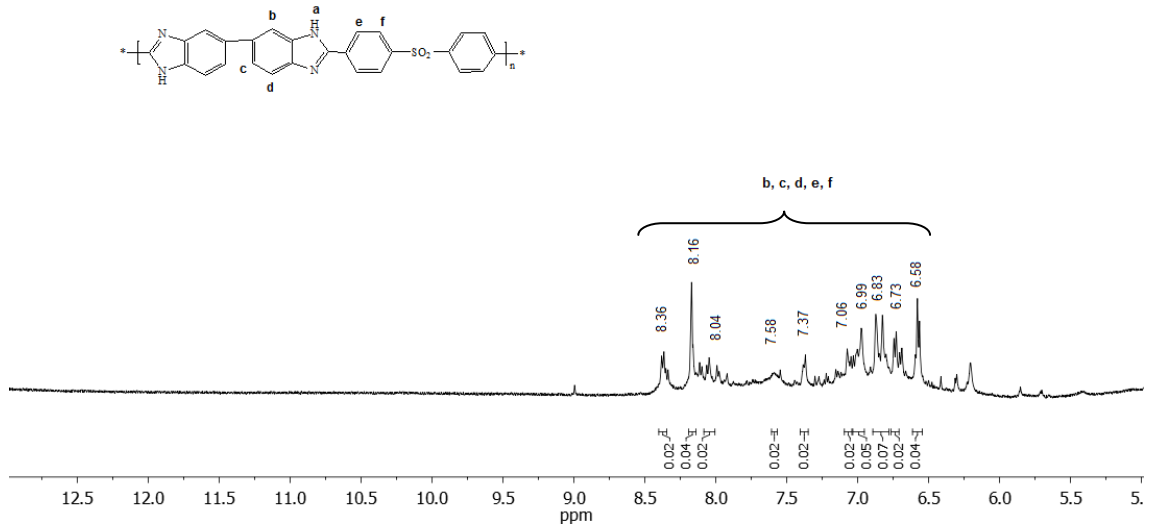
Şekil 4.8. PBI-T'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



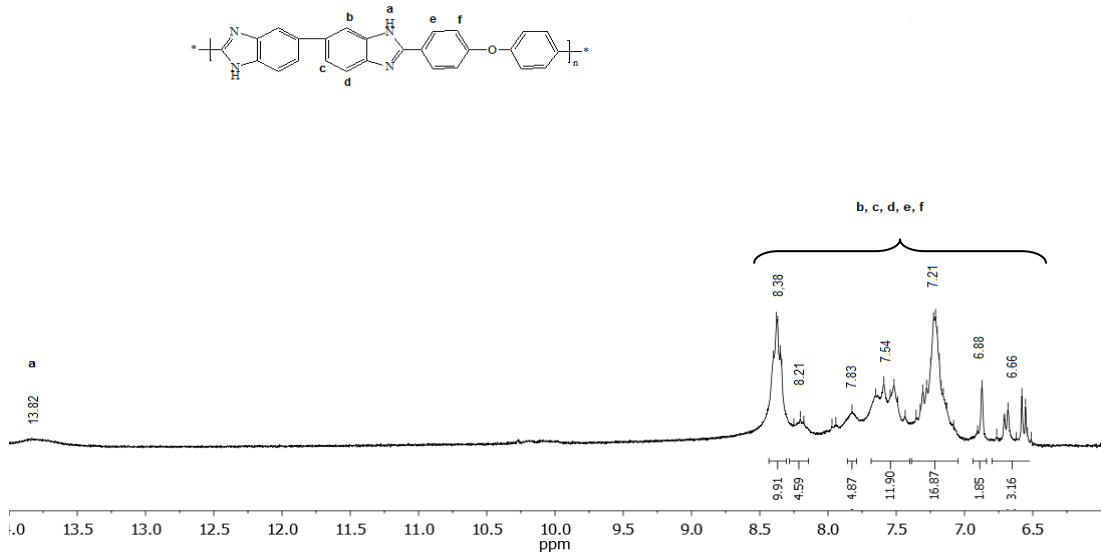
Şekil 4.9. PBI-OH'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



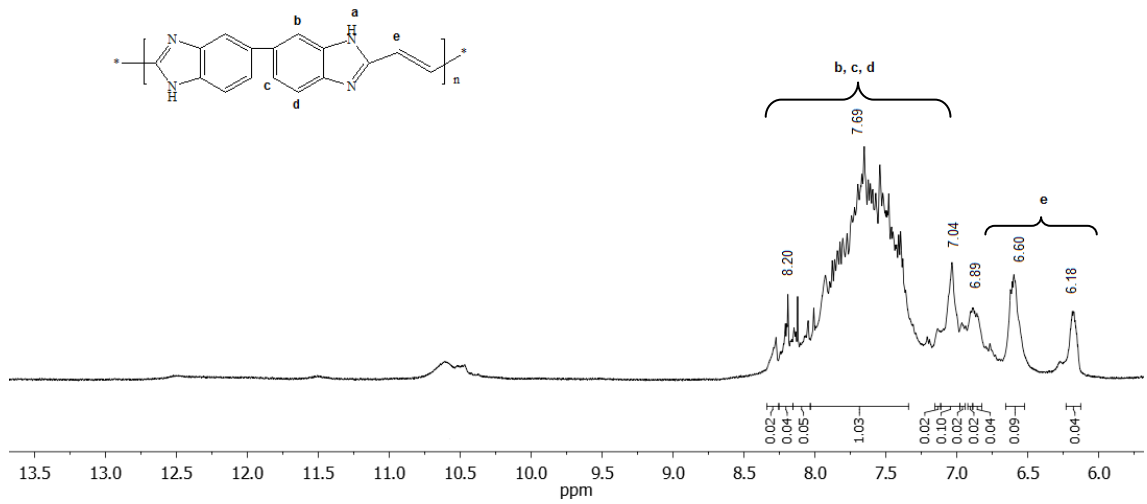
Şekil 4.10. PBI-t-B'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



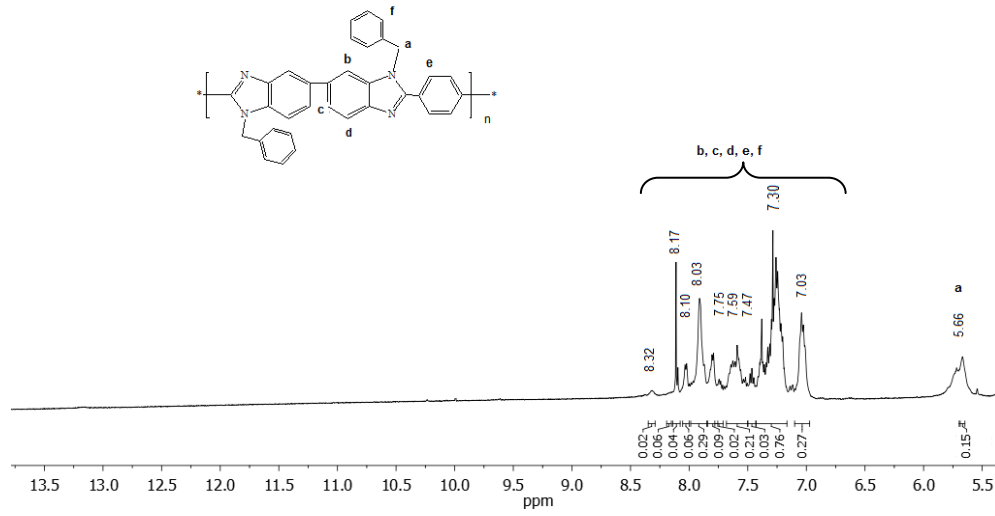
Şekil 4.11. PBI-SO<sub>2</sub>'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Şekil 4.12. PBI-O'nun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Şekil 4.13. PBI-F'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.



Şekil 4.14. PA'nın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

#### 4.2.4. Termal analiz

Polibenzimidazollerin TGA spektrumları azot atmosferi altında dakikada  $10\text{ }^\circ\text{C}$  artışla kaydedildi. Bu spektrumlardan elde edilen bozunma sıcaklıkları Çizelge 4.7' de, TGA eğrileri ise Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Polibenzimidazollerin  $\text{N}_2$  gazı altındaki bozunma sıcaklıkları.

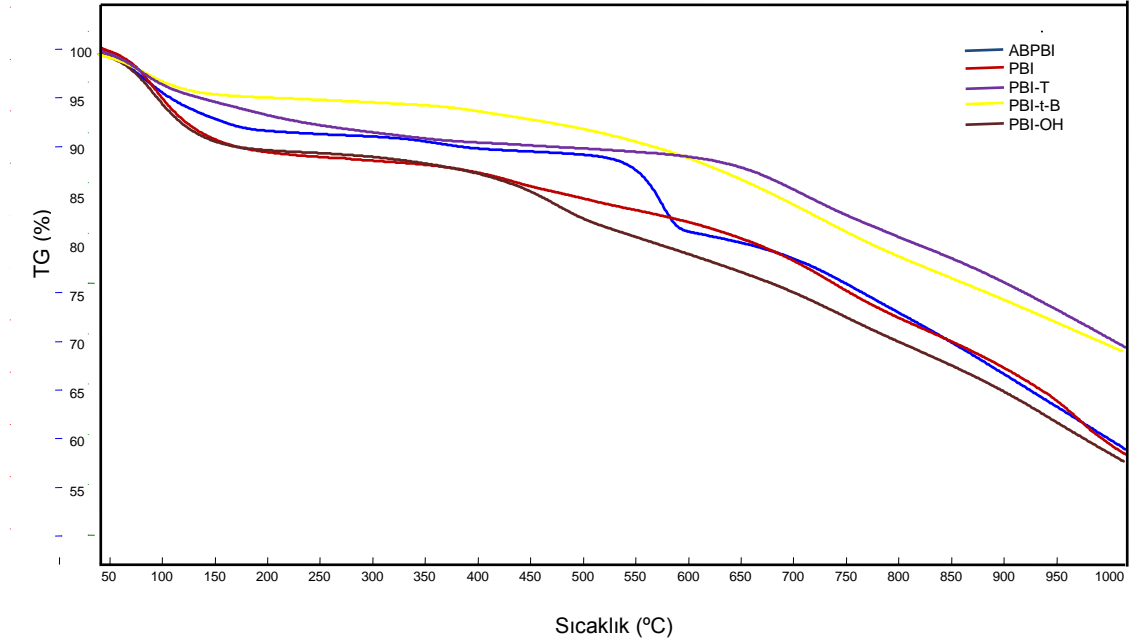
Polimerler	Tsu ( $^\circ\text{C}$ )	Tb ( $^\circ\text{C}$ )	Tm ( $^\circ\text{C}$ )	Ts ( $^\circ\text{C}$ )	Polimerdeki kütle kaybı (%)
ABPBI	120	278	351	425	19,1
		425	561	598	
		655	732	801	
PBI (I.metot)	130	255	422	534	29,8
		571	724	806	
PBI-T (II.metot)	140	218	307	377	15,8
		511	684	812	
PBI-OH	145	260	461	545	27,4
		597	724	802	
PBI-t-B	128	247	391	449	38,9
		500	707	815	
PBI-N	121	156	274	354	34,7
		427	543	616	
		690	712	814	
PBI-F	108	315	567	734	58
PBI-O	148	194	296	396	25,8
		447	552	596	
		667	730	820	
PBI-SO <sub>2</sub>	119	168	227	358	39,1
		481	553	620	
		640	732	822	
PA	100	109	193	251	43,3
		347	439	507	
		551	714	852	

Tsu: İlk su kaybının olduğu sıcaklık

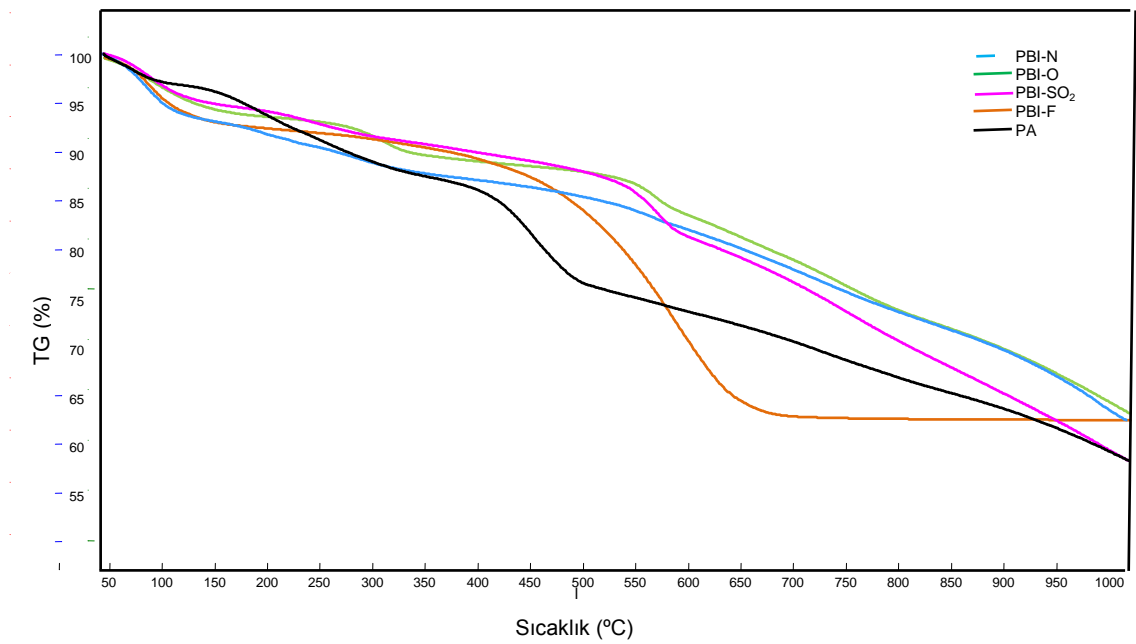
Tb: Başlangıç bozunma sıcaklığı

Tm: Maksimum bozunma sıcaklığı

Ts: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık



Şekil 4. 15. ABPBI, PBI, PBI-T, PBI-t-B ve PBI-OH polimerlerine ait TGA eğrileri.

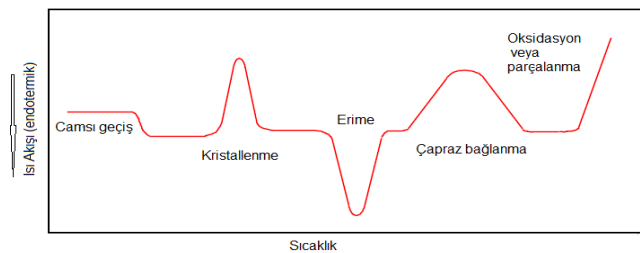


Şekil 4. 16. PBI-N, PBI-O, PBI-SO<sub>2</sub>, PBI-F ve PA polimerlerine ait TGA eğrileri.

Bütün polimerlerin TGA eğrilerine bakıldığında Çizelge 4.7' de de görüldüğü gibi polimerlerin nem çekme özellikleri nedeniyle 100 – 140 °C aralığında adsorbe suya ait % 7 - 12 arasında kütle kayıplarının olduğu görülür. Polibenzimidazollerin yapısında bulunan aromatik halkalar ve moleküller arası çekim kuvvetleri sebebiyle ana zincir bozunmaları oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Polibenzimidazoller genellikle 2 ya da 3 basamaklı bozunma profilleri göstermektedirler. Azot atmosferinde 1000 °C' ye kadar ısıtıldıklarında su hariç kütle kayıpları sadece % 19 - 58 civarındadır. Bu değerlerin çok küçük oluşu termal kararlılıklarının çok yüksek olduğunu göstermektedir. Bu açıdan bakıldığında ABPBI ve PBI-T gibi süstitüent içermeyen yapıların termal kararlılıklarının diğerlerine göre daha yüksek olduğu söylenebilir.

#### 4.2.5. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

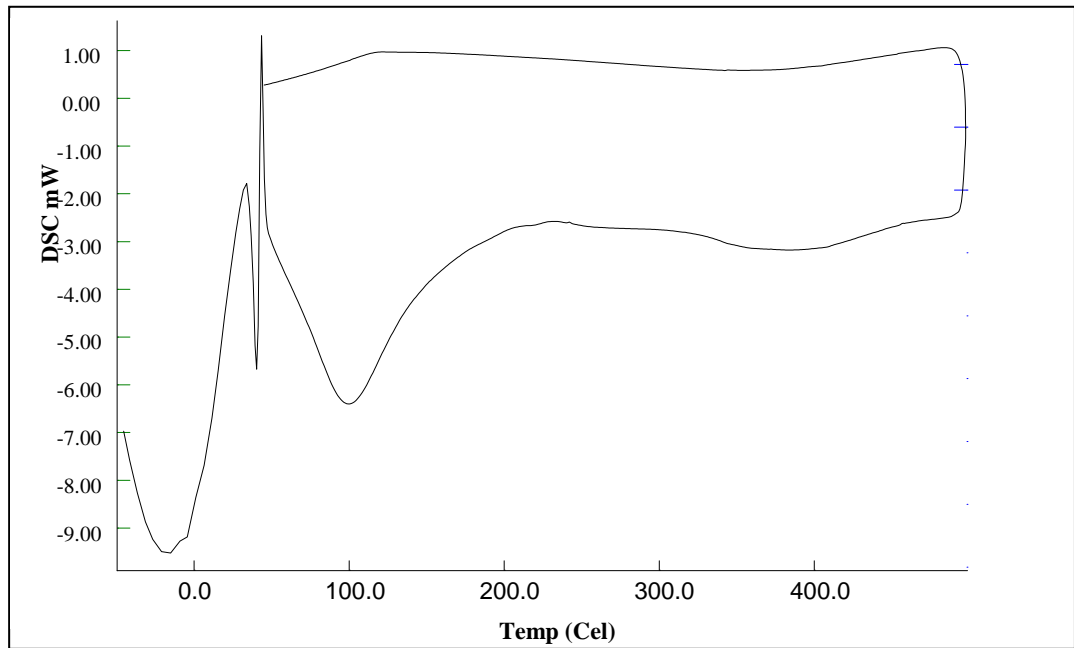
Organik ve inorganik esaslı camsı (yarı kristalin) veya amorf polimerlerde rijit (sert, kırılğan) yapıdan viskoelastik (kauçuğumsu) yapıya geçişin başlangıç sıcaklığına *camsı geçiş sıcaklığı* ( $T_g$ ) denir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtılan bu tür malzemeler eğer kristalin yapıya sahipse arka arkaya önce kristalleşme sonra erime gösterirken kristalleşmenin gerçekleştiği sırada polimer molekülleri etrafa ısı verirler (daha düzenli hala geldikleri için) ve bu sebeple endotermik etkinin aşağı doğru çizildiği DSC eğrilerinde kristalleşmeye ait pik bir tepcecik şeklinde gözlemlenir. Kristalleşen polimerler daha yüksek sıcaklıklara ısıtılırlarsa polimer zincirleri erimeye ve düzenli yapılarını kaybetmeye başlarlar. Bu durumda ise erime için gereken ısı enerjisi DSC tarafından kaydedilir. Erime durumundaki endotermik pik bu tür DSC grafiklerinde çukur şeklindedir (Şekil 4.17). Test edilen polimer kristal yapıya sahip değilse erime ve kristalleşme pikleri gözlenmez, sadece camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) gözlenir. Bazen sadece camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ve Erime sıcaklığı ( $T_e$ ) gözlenirken  $T_e$  sadece soğuması sırasında gözlenir. Erime sıcaklığı ( $T_e$ ) ısıtma hızı ile çok fazla değişmezken camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) ısıtma hızından çok etkilenebilir.



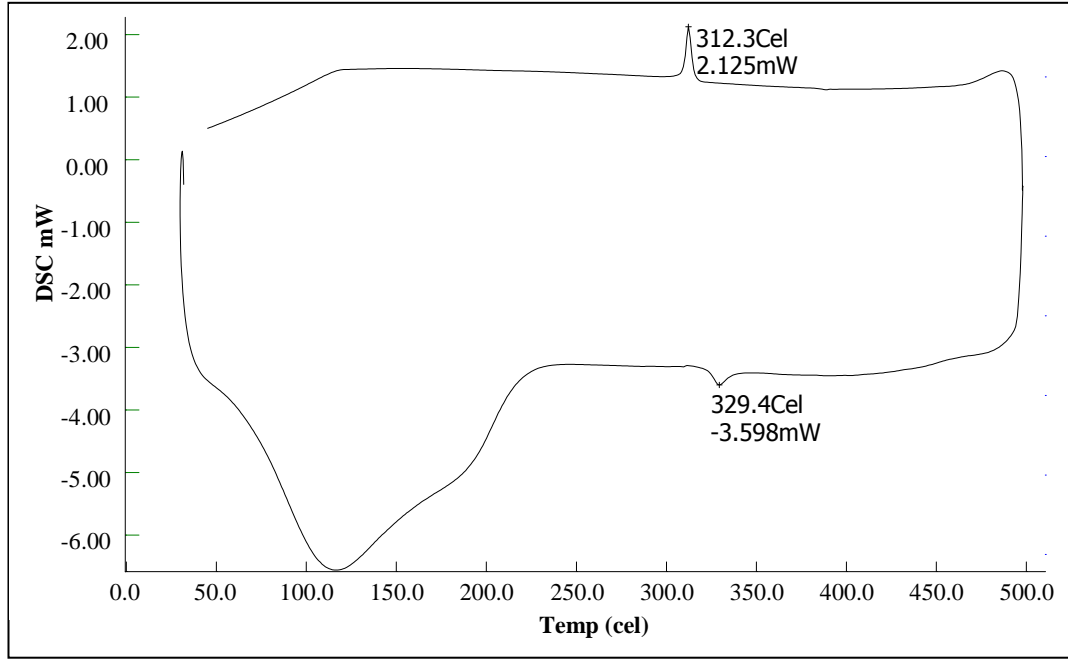
Şekil 4.17. Endotermik ısı akışının aşağı doğru olduğu teorik DSC eğrileri.

PBI polimerinin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), farklı gruplar tarafından çalışılmış ve 415 °C, 387 – 465 °C, 370 °C (blend halde) ve 398 °C gibi farklı sonuçlar elde edilmiştir. Bu farklılıkların ısıtma hızından ve molekül ağırlığı farklılıklarından kaynaklandığı bilinmekle birlikte PBI için  $T_g$  değerinin 400 °C civarında olduğu bildirilmiştir. Ayrıca 105 – 150 °C civarında gözlemlenen endotermik pikin polimerde adsorbe olmuş suyun desorpsiyonuna karşılık geldiği rapor edilmiştir (Nores-Pondal vd., 2010).

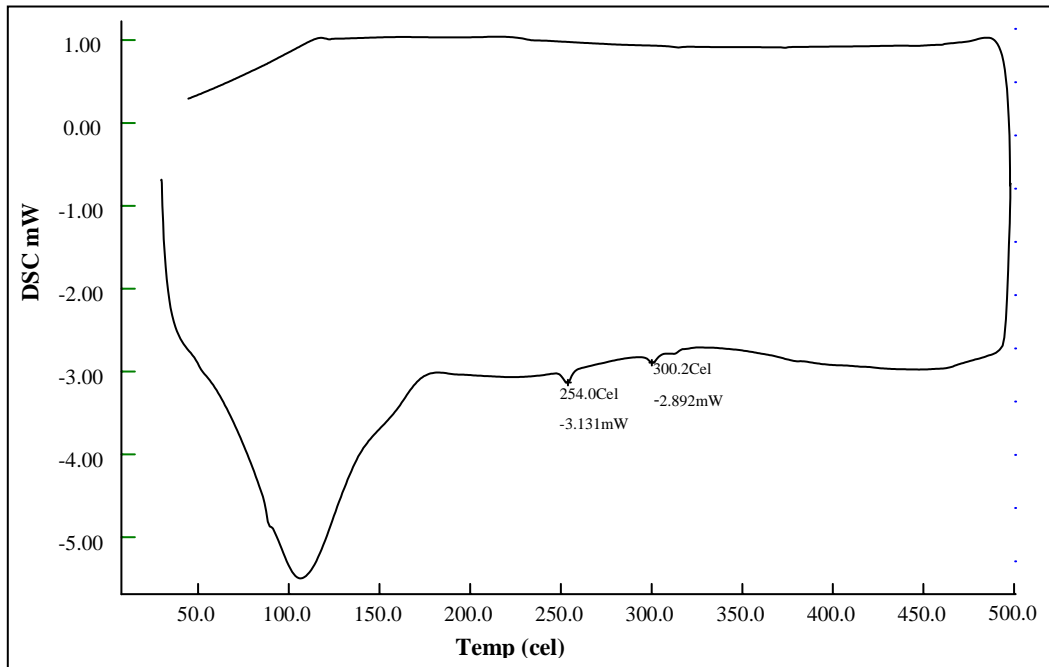
Sentezlenen polimerlerin 20 °C/dk hızla ısıtılarak 0 – 500 °C aralığında diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri yapılmıştır. Polimerlerden bazılarına ait endotermik ısı akışı aşağı doğru olmak kaydı ile elde edilmiş DSC eğrileri Şekil 4.18 – 26’da görülmektedir.



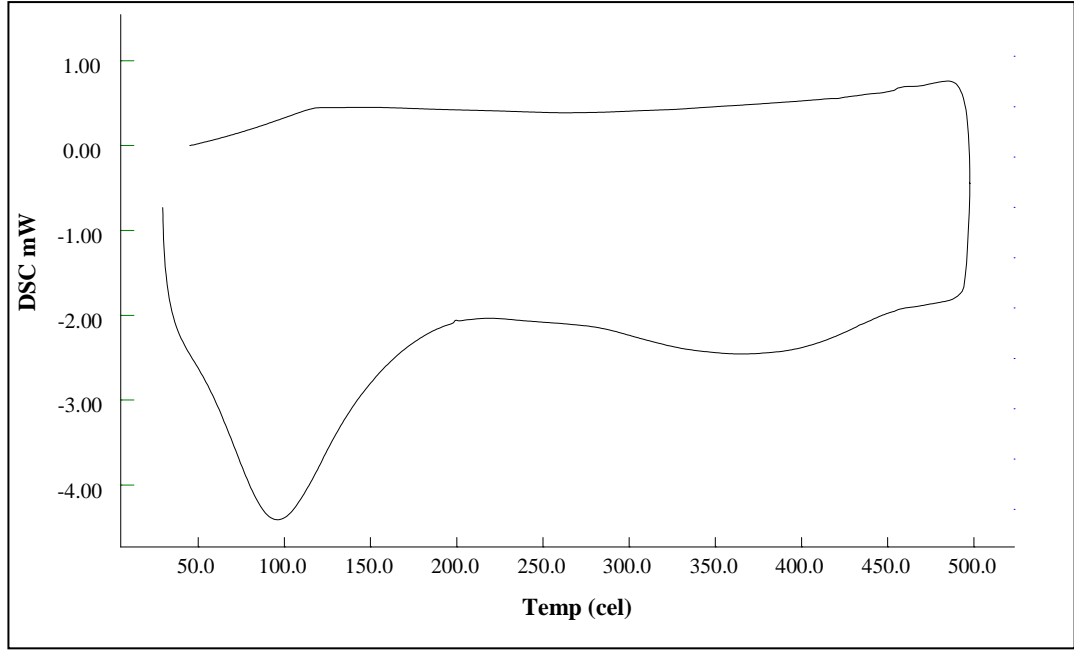
**Şekil 4.18.** PBI'nın DSC eğrisi.



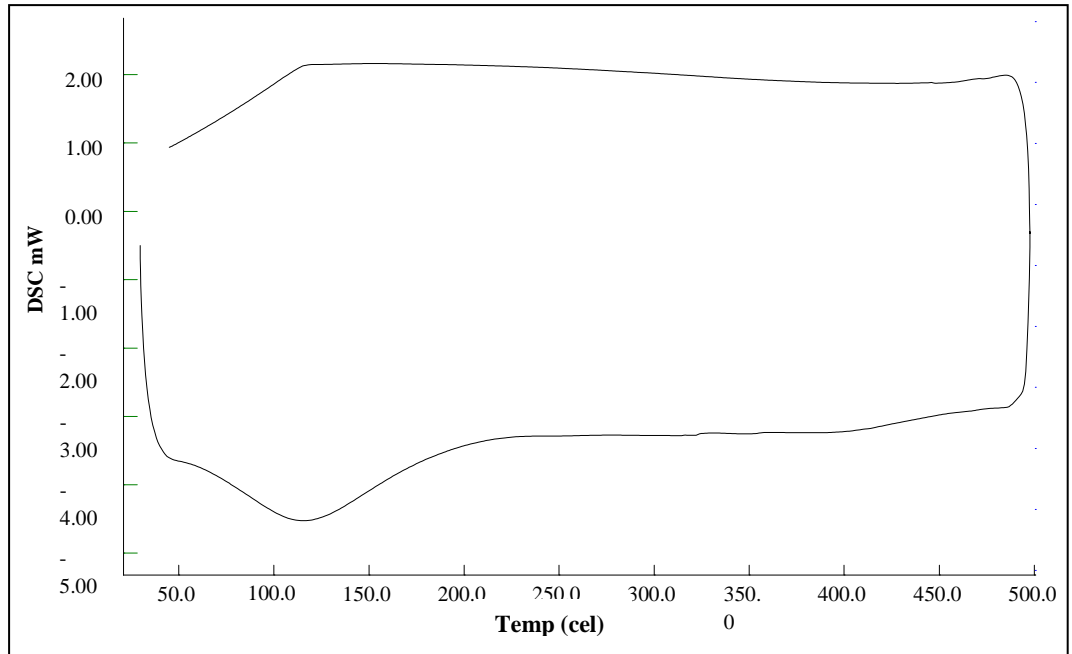
Şekil 4.19. ABPBI'nin DSC eğrisi.



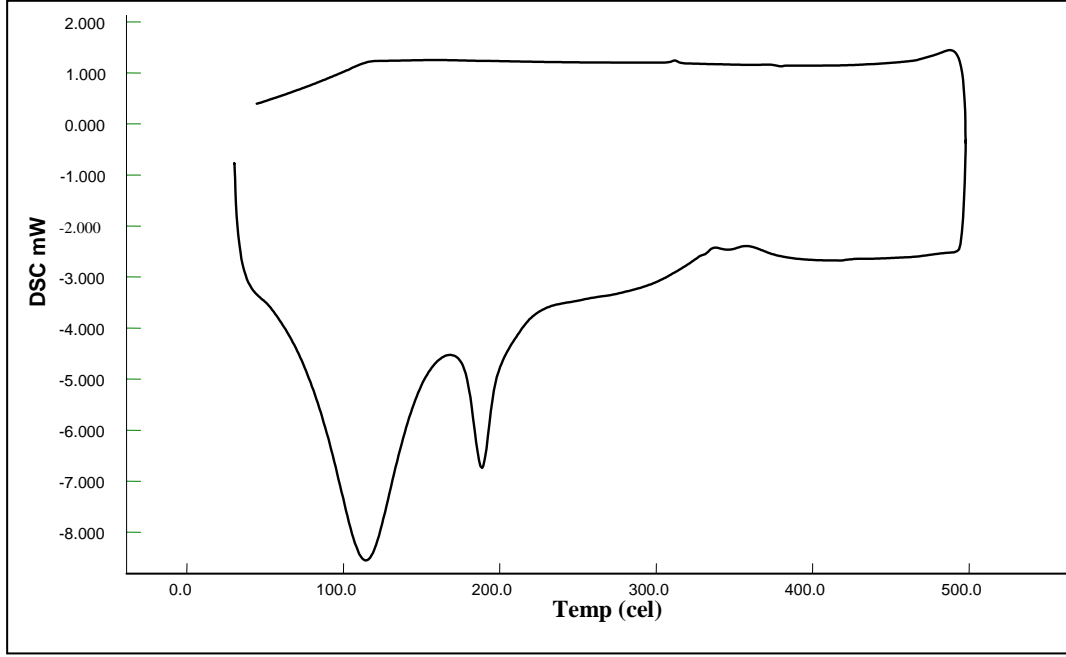
Şekil 4.20. II. Metot ile PBI-T'nin DSC eğrisi.



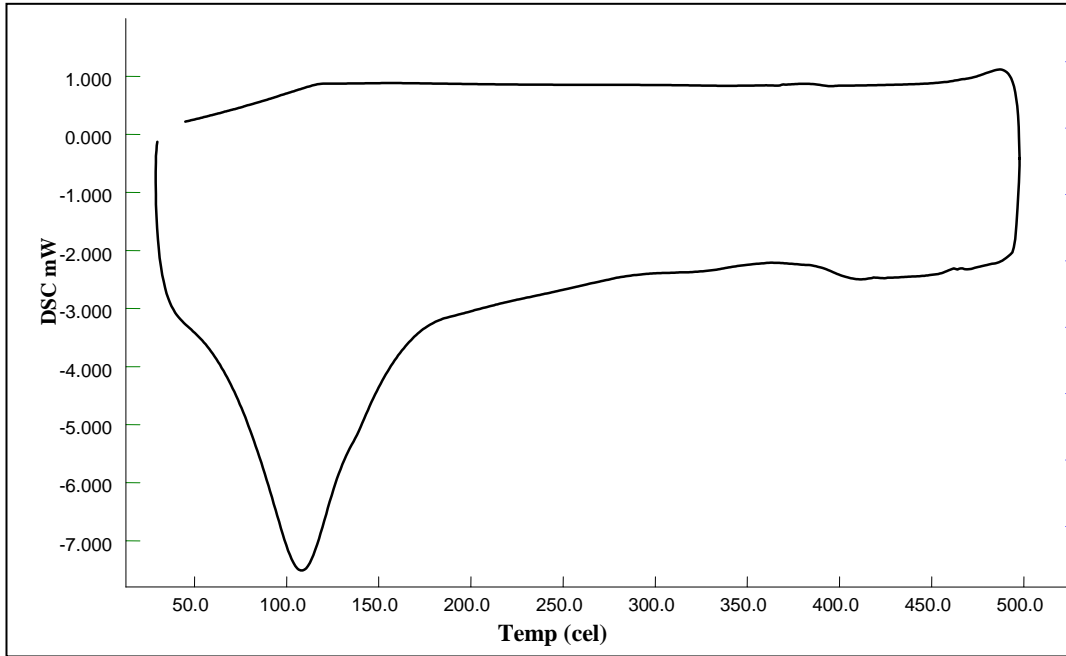
Şekil 4.21. PBI-OH'nin DSC eğrisi.



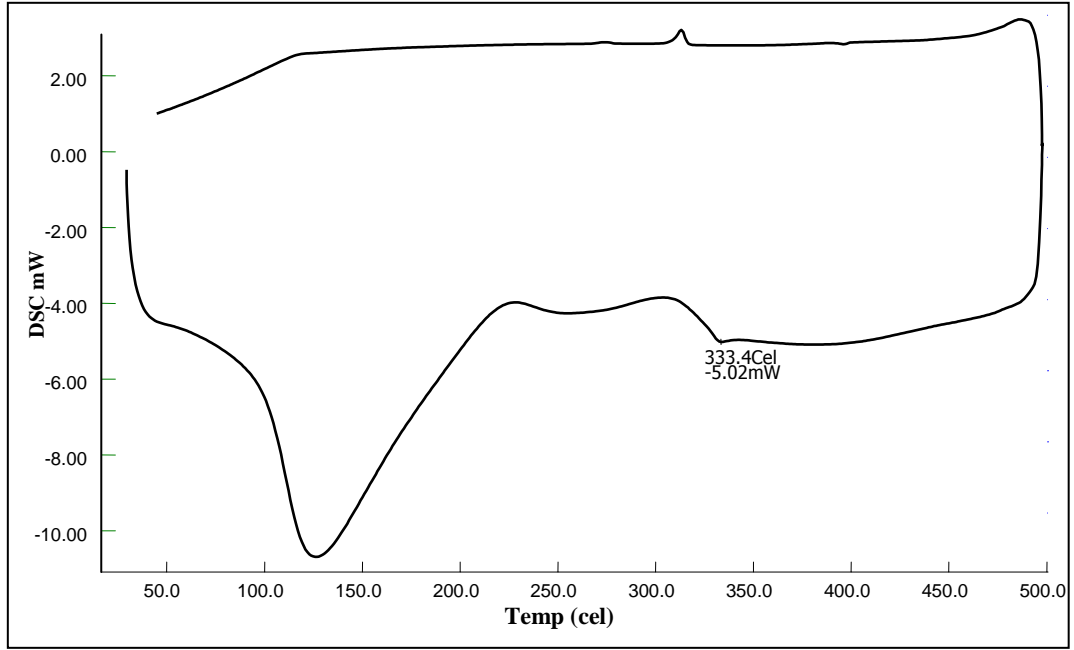
Şekil 4.22. PBI-t-B'nin DSC eğrisi.



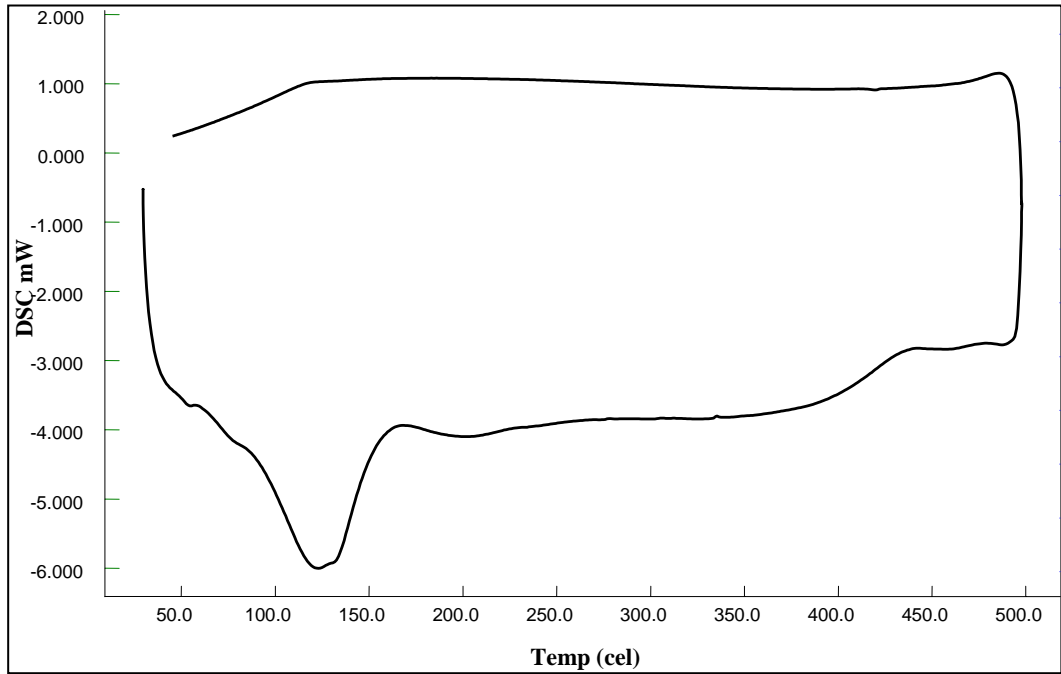
Şekil 4.23. PBI-N'nin DSC eğrisi.



Şekil 4.24. PBI-F'nin DSC eğrisi.



Şekil 4.25. PBI-O'nun DSC eğrisi.



Şekil 4.26. PA'nın DSC eğrisi.

**Çizelge 4.8.** 0-500 °C aralığındaki DSC eğrilerinden elde edilen sonuçlar.

<b>Polimer</b>	<b>T<sub>su</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>e</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	<b>ΔH<sub>su</sub> (j/g)</b>	<b>ΔH<sub>e</sub> (j/g)</b>
<b>ABPBI</b>	115	-	329	-	221	1,90
<b>PBI (I.metot)</b>	100	254	-	-	18	-
		376				
<b>PBI-T (I.metot)</b>	100	189	250	-	71,1	0,25
	120	216				
<b>PBI-T (II.metot)</b>	116	227	254	-	117	0,57
			300			0,38
<b>PBI-OH</b>	95	389	-	-	120	-
<b>PBI-t-B</b>	112	321	-	-	61,2	-
<b>PBI-N</b>	115	346	191	-	72	32,8
<b>PBI-F</b>	108	406	-	-	189	-
<b>PBI-O</b>	126	255	-	-	340	-
		333				
<b>PBI-SO<sub>2</sub></b>	90	-	333	-	59,5	0,27
<b>PA</b>	121	196	-	-	82,1	-

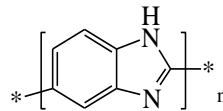
Sentez edilen polimerlerin DSC eğrilerine (Şekil 4.18 – 26) ve bu eğrilerden elde edilen sonuçlara (Çizelge 4.8) bakıldığında 90-126 °C aralığında gözlenen belirgin endotermik piklerin polimerlerdeki adsorbe suyun desorpsiyonuna ait olduğu düşünülmüştür. Su desorpsiyon piklerinin altında kalan alanlardan bu olaya ait entalpi değişimleri (ΔH<sub>su</sub>) DSC cihazında hesaplatılmış ve 59,5-340 j/g aralığında değerler elde edilmiştir. Bu değerlerin büyük oluşundan polimerlerin oldukça nem çekici özellikte oldukları söylenebilir.

Polimerlerin çoğunda 0-500 °C bölgesinde kristelleşme ve erimeyi gösteren ekzotermik ve endotermik pikler ya hiç gözlenmemiştir ya da çok küçük pikler şeklinde gözlenmiştir. Bu durum polimerlerin yüzde olarak büyük miktarda amorf halde olduklarına yani kristal oranlarının çok düşük olduğuna işaret edebilir. Polibenzimidazollerden sadece ABPBI, PBI-T, II. Metotla elde edilen PBI-T ve PBI-N polimerlerinde endotermik erime pikleri gözlenmiştir. Fakat bu piklerin altında kalan alanlardan hesaplatılan erime ısıları ΔH<sub>e</sub> PBI-N polimeri hariç oldukça küçük olup 0,25 - 1,90 j/g arasında değerler alır. Bu durum bu polimerlerde de erime gösteren miktarın yüzde olarak çok küçük olduğuna işaret eder. PBI-N polimerinde ise ΔH<sub>e</sub> değeri 32,8 j/g

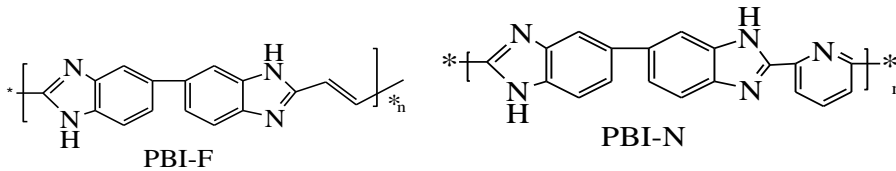
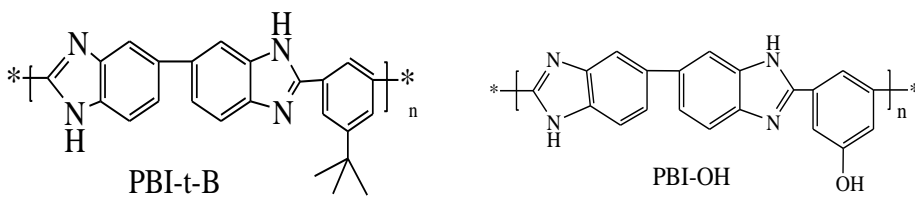
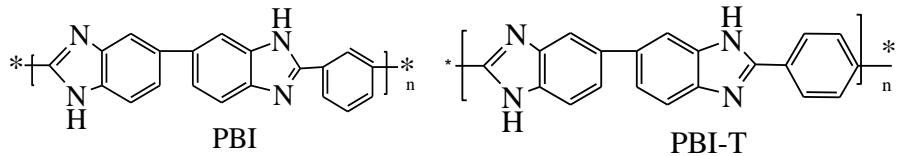
gibi kayda değer bir miktardadır. Ayrıca polibenzimidazollerde kristallenmeye ait ekzotermik piklere rastlanmamıştır. Fakat hemen hemen hepsinde camsı geçişi  $T_g$  gösteren kırılma şeklindeki ısıl geçişlere rastlanmıştır.  $T_g$  değerleri 200-400 °C bölgesinde bulunup polimer çeşidine göre farklılık göstermektedir ve literatürle uyumludur. Polibenzimidazollerin 400 °C üstü bölgedeki DSC eğrileri oksidasyon veya bozunmalarına ait görüntü ile uyumludur.  $T_g$  değerleri DSC eğrilerinde ısıl geçişlerin gerçekleştiği kırılma bölgelerine teğet alma yöntemi ile saptanmıştır. DSC sonuçları sentezlenen polibenzimidazollerin kristalin değil büyük oranda amorf olduğu ile uyumludur.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmada 10 farklı polibenzimidazol türevi hetero halkalı polimerin farklı yöntemlerle sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentez edilen polimerler aşağıda toplu olarak görülmektedir. Çözelti polikondenzasyonu olarak bilinen birinci yöntem literatürde daha önce biliniyor olmasına karşın kısa süreler, düşük sıcaklıklar ve çok sayıda farklı aromatik dikarboksilik asidi kapsayan monomerlerin kullanıldığı uygulamaları ilk defa bu çalışmada yapılmıştır. Literatürde ilk defa bu çalışmada kullanılmış olan ikinci yöntem ise dialdehit-bisülfit katılma ürünlerinin DAB ile polimerleştirilmesi yöntemi olup su ile yıkama şeklinde son derece basit bir saflaştırma işlemini içermesi ve fosfatlanmış polimer oluşumunu engellemesi açısından son derece avantajlıdır. Ayrıca sentez edilen polimerlerden bir tanesi (PBI-T) azot atomları üzerinden benzillenerek N-alkil türevi (PA) bir polibenzimidazol de elde edilmiştir



ABPBI





- Reaksiyon ortamına polibenzimidazol monomerleri yanında polisülfon, poliamid vb. polimerlerin monomerleri de ilave edilerek polibenzimidazol-kopolimerleri hazırlanabilir.
- Polibenzimidazollerin nanokompozitleri elde edilerek farklı sistemlerde membran olarak kullanımları üzerindeki çalışmalar artırılabilir.
- ABPBI'nın fosfat adsorbsiyon özelliğide araştırma laboratuvarımız bünyesinde belirlendiğinden diğer polimerler için de bu özellik araştırılarak atık sudan fosfat giderimi çalışmalarında kullanılabilir.
- Polibenzimidazol türevlerinin belirgin antimikrobiyal aktivite gösterme ihtimali yüksektir. Bu sebeple türevler atık suların biyolojik kirliliklerden arıtımında da kullanılabilir.

## 6.ÖZGEÇMİŞ



### **Kişisel Bilgiler**

Adı Soyadı : Gülcan ERDOĞAN

Doğum Yeri ve Tarihi : Eskişehir / 08.04.1987

### **Eğitim Durumu**

Lisans Öğrenimi : Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### **İş Deneyimi**

Stajlar :Erzurum İMKB Lisesi, Erzurum-Palandöken Rıfkı Salim Burçak Kız Teknik ve Meslek Lisesi , Erzurum Nene Hatun Kız Meslek Lisesi (Öğretmenlik Uygulaması)

Çalıştığı Kurumlar :MEB’de Fen ve Teknoloji dersi öğretmenliği, Bil Dershanelerinde Fen ve Teknoloji ve Kimya dersi öğretmenliği, Final Dergisi Dershanelerinde Fen ve Teknoloji ve Kimya dersi öğretmenliği, Sınav Dergisi Dersahanelerinde Fen ve Teknoloji ve Kimya dersi öğretmenliği

### **İletişim Bilgileri**

Adres: İsmetpaşa Mah. Aydoğdu Sok. No: 3 BİLECİK

Tel: 0537788956

E-Posta: gulcnerdogan@gmail.com

**Tarih:**

**İmza**

## 7. KAYNAKLAR

- Adams, G.W. ve Cowie, J.M.G., “Blends Of Rigid And Flexible Macromolecules: Poly(Benzimidazole) Mixed With Poly(Vinyl Acetate-Stat-Vinyl Alcohol) Copolymers”, *Polymer* , 40; 1993–2001 (1999).
- Agh-Atabay, N.M., Dulger, B., Gucin, F., “Synthesis and Investigation of Antimicrobial Activity of Some Bisbenzimidazole-Derived Chelating Agents”, *European J. Medicinal Chem.*, 38; 875–881 (2003).
- Amsterdam, D., “Susceptibility Testing Of Antimicrobials In Liquid Media”, In: Antibiotics in laboratory medicine, Loman, V., ed., 4th ed. *Williams and Wilkins*, Baltimore, MD, p. 52-111 (1996).
- Andrzejewska, M., Yopez-Mulia, L., Cedillo-Rivera, R., Tapia, A., Vilpo, L., Vilpo, J. ve Kazimierczu, Z., “Synthesis, Antiprotozoal and Anticancer Activity of Substituted 2-Trifluoromethyl- and 2-Pentafluoroethylbenzimidazoles”, *Eur. J. Med. Chem.*, 37; 973–978 (2002).
- Asensio, J.A. ve Gomez-Romero, P., “Recent Developments on Proton Conducting Poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) Membranes for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Full Cells”, *Full Cells* , 3; 336-343 (2005).
- Ayhan-Kılıçgil, G., Altanlar, N., “Synthesis and Antimicrobial Activities of Some Benzimidazole Derivatives”, *IL Farmaco*, 58, 1345–1350 (2003).
- Balcı, M., “Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi”, *METU Press*, Ankara, 2000.
- Baysal, B., “Polimer Kimyası”, *ODTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Çağlayan Basımevi*, Ankara, 1981.
- Beşergil, B., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi Özbaran Ofset Matbaacılık*, Ankara, 2008.

## KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Bhavsar, Rupesh S., Nahire, Sandip B., Mrunali, S. Kale, Shubhangi, G. Patil, Pradnya, P. Aher, Ritesh, A. Bhavsar ve Ulhas, K. Kharul, "Polybenzimidazoles based on 3,3'-diaminobenzidine and aliphatic dicarboxylic acids: Synthesis and evaluation of physicochemical properties toward their applicability as proton exchange and gas separation membrane material", *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.33246, 2010
- Brooks, NW, Duckett, RA, Rose J, Ward, IM, ve Clements, J. "An N.M.R. Study of Absorbed Water in Polybenzimidazole", *Polymer*; 34:4038–42 (1993).
- Cassidy, P.E., "Thermally Stable Polymers", *M. Dekker*, Inc.: New York, 1980.
- Chung, T., "A Critical Review of Polybenzimidazoles", *Polymer Reviews*, 37:2, 277-301 (1997).
- Cook, D.L., "Synthesis of Polybenzimidazoles Containing Arylene Sulfone and Ether Linkages", *Oregon State University, in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science*, Oregon, 1993.
- D'Alelio, G. F., U.S. Patent No. 3,763,107, 1973.
- Deligönül, N., "Schiff Bazı Esaslı Polimerik Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik, Antimikrobiyal ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Kahramanmaraş, 2006.
- Ergün, D., "High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü*, Ankara, 2009.
- Eren, B., "Bazı Süstitüe Benzimidazol Ve Bisbenzimidazol Türevlerinin Mikrodalga Yardımıyla Sentezi", Doktora Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü*, Samsun, 2009.

## KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Eren, B. ve Ünal, A., "FT-IR, dispersive Raman, NMR, DFT and antimicrobial activity studies on 2-(Thiophen- 2-yl)-1H-benzo[d]imidazole", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 111, 129-136, (2013)
- Gogoi, P., Konwar, D., "An Efficient and One-Pot Synthesis of Imidazolines and Benzimidazoles via Anaerobic Oxidation of Carbon-Nitrogen Bonds in Water", *Tetrahedron Letters*, 47, 79-82 (2006).
- Göker, H., Kus, C., Boykın, D.W., Yıldız, S., Altanlar, N., "Synthesis of Some New 2-Substituted-phenyl-1H-benzimidazole-5-carbonitriles and Their Potent Activity Against Candida Species", *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 10, 2589-2596 (2002).
- Grimmet, M.R., "Best Synthetic Methods-Key Systems and Functional Groups, Imidazole and Benzimidazole Synthesis", Series Editor, Menth-Cohn O, *Academic Pres, Inc, San Diego*, California, 19-88 (1997).
- Iwakura, Y., Uno, K. ve Imal, Y., "Polyphenylenebenzimidazoles", *Journal of Polymer Science: Part A*, vol. 2, p. 2605, 1964.
- İkizler, A. "Heterohalkalı Bilesikler", *K.T.Ü. Yayınları*, Trabzon, 90, 201 s.,1985.
- Kojima, T., "Proton NMR Studies of a Polybenzimidazole in Solution", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 18 pp. 1791-1800 (1980).
- Kurt, M., "Poli( o-Fenilen co- Adipikasit ) Sentezi Ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı*, Ankara , 2008.
- Kumbharkar, S. C. ve Kharul, U. K., "N-substitution of polybenzimidazoles: Synthesis and evaluation of physical properties", *European Polymer Journal* 45: 3363–3371 (2009).

### KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Küçükbay, H., Durmaz, R., Orhan, E., Günal, S., “Synthesis, Antibacterial and Antifungal Activities of Electron-Rich Olefins Derived Benzimidazole Compounds”, *IL Farmaco* ,58;431–437 (2003).
- Lin, S., Yang, L., “A Simple and Efficient Procedure for The Synthesis of Benzimidazoles using Air as the Oxidant”, *Tetrahedron Letters*, 46, 4315–4319 (2005).
- Li, Q., He, R., Jensen, J., ve Bjerrum, N., “PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells- Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstrations”, *Fuel Cells* 4, pp. 147-59 (2004).
- Maity S., Sannigrahi A., Ghosh S. ve Jana T., “N-alkyl polybenzimidazole: Effect of alkyl chain length”, *European Polymer Journal* , 1-13 (2013).
- MEGEP (Meslekî Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), *Kimya Teknolojisi, Polimer Eldesi*, Ankara, 2008.
- NCCLS, Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing: Twelfth Informational Supplement. NCCLS document M100-S12 [ISBN 1-56238-454-6]. NCCLS 940 West Valley Road, Suite 1400, *Wayne*, PA 19087-1898 USA (2003).
- Neuse, E. W., *Ind. Chem.* London, p. 315, (1975).
- Nores-Pondal, F.J., Buera, M.P. ve Corti, H.R.;”Thermal Properties of Phosphoric acid-doped polybenzimidazole Membranes in Water and Methanol-water Mictures”, *J. Power Sources*, 195, 6389-6397, 2010
- Özcan, G., “Örme Kumaş Yapısının Güç Tutuşma Özelliklerine Etkisi” , Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü*, İstanbul 2002.

## KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Özden, S., Atabey, D., Yıldız, S., Göker, H., “Synthesis and Potent Antimicrobial Activity of Some Novel Methyl or Ethyl 1H-benzimidazole-5-carboxylates Derivatives Carrying Amide or Amidine Groups”, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 13, 1587–1597 (2005).
- Pişkin, E.,”Polimer Teknolojisine Giriş”, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara, 1987.
- Phillips, M.A., “The Formation of 2-Substituted Benzimidazoles”, *J. Chem. Soc.*, 2393–2399 (1928).
- Preston, P.N., “Synthesis, Reactions, and Spectroscopic Properties of Benzimidazoles”, *Chem. Rev.*, 74, 27-314 (1974).
- Ridley, H.F., Spickett, R.G.W., Timmis, G.M., “A New Synthesis of Benzimidazoles and Aza-analogs”, *J. Heterocyclic Chem.*, 2, 453-456 (1965).
- Roderick, W.R.; Nordeen, C.W. Jr.; Von Esch, A.M.; Appell, R.N., “Bisbenzimidazoles. Potent inhibitors of Rhinoviruses”, *Journal of Medicinal Chemistry*, 15, 655–658 (1972).
- Saçak, M., “Polimer Kimyası”, *Gazi Kitabevi Özbaran Ofset Matbaacılık*, Ankara, 2008.
- Solomons, T.W.G. ve Fryhle, C.B., “Organik Kimya”, Okay, G. ve Yıldırım, Y., *Literatür Yayıncılık*, Ankara, 2002.
- Tai-Shung Chung, “A Critical Review of Polybenzimidazole”, *Journal of Macromoleculer Science*, Part C, 37:2, 277-301, 1997.

### KAYNAKLAR (Devam Ediyor)

- Terzioglu, N., Van Rijn, R.M., Bakker, R.A., De Esch, I.J.P., Leurs, R., “Synthesis and Structure–Activity Relationships of Indole and Benzimidazole Piperazines as Histamine H4 Receptor Antagonists”, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 14, 5251–5256 (2004).
- Triverdi, R., De, S.K., Gibbs, R.A., “A Convenient One-Pot Synthesis of 2- Substituted Benzimidazoles”, *J. Molecular Catalysis*, 245, 8-11 (2006).
- TOP, B., R., *Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü*, Bitirme Tezi 45s , 2004.
- Vogel H. ve Marvel C. S., “Polybenzimidazoles, new thermally stable polymers”, *Journal of Polymer Science*, cilt. L, p. 511, 1961.
- Xu, H., Chen, K., Guo, X., Fang, J. ve Yin, J., “Synthesis of novel sulfonated polybenzimidazole and preparation of cross-linked membranes for fuel cell application”, *Science Direct*, Polymer 48, 5556-5564 (2007).
- Yurdakul, A. Ö., “A Thesis Submitted to the Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University”, Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü*, Ankara, 2007.