

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ANİLİN VE OLİGOANİLİNLERLE İLETKEN
MODİFİYE KETONİK REÇİNELER SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Esin ATEŞ**

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

MAYIS 2005

**ANİLİN VE OLİGOANİLİNLERLE MODİFİYE
İLETKEN KETONİK REÇİNELER SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Esin ATEŞ
(509031211)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 9 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Mayıs 2005

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Nilgün KIZILCAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ahmet AKAR (İ.T.Ü.)
Yrd.Doç. Mesut Kaçan (T.Ü.)

MAYIS 2005

ÖNSÖZ

Kimya ile gerçek anlamda tanışıp kaynaşmamı sağlayan, bu bilimi sevdiren ve yolunda ilerlemem için bana gerekli donanımı kazandıran Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü 'ndeki tüm hocalarıma öncelikle teşekkür etmek isterim.

Tez çalışmamın her aşamasında bana desteğini hissettiren, daima pozitif düşünmemi sağlayan ve yol gösteren danışman hocam Doç. Dr. Nilgün KIZILCAN'a çok teşekkür ederim. Ayrıca tez aşamasında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU'na, yüksek lisans eğitimimde bana emeği geçen diğer tüm hocalarıma ve hep yanımda olan arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak da her zaman yanımda olan, özellikle eğitimim için özveride bulunan ve bu konuda bana inanan aileme sonsuz teşekkürler.

Mayıs 2005

Esin ATEŞ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	VI
TABLO LİSTESİ	VII
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
SUMMARY	IX
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK KISIM	2
2.1. Karbonil Grubu	2
2.2. Karbonil Grubuna Nükleofilik Katılma	2
2.3. α -Hidrojenlerin Asitliği ve Reaksiyonları	4
2.3.1. Aldol Kondenzasyonları	4
2.3.2. Bazik Ortamda Aldol Kondenzasyonları	5
2.3.3. Çapraz Aldol Kondenzasyonları	6
2.4. Formaldehitin Aktif Hidrojen İçeren Bileşiklerle Reaksiyonları	7
2.4.1. Amin Bileşikleri İle Formaldehit Reaksiyonları	7
2.4.1.1. Anilin Formaldehit Reaksiyonları	13
2.4.1.2. Üre Formaldehit Reaksiyonları	17
2.4.2. Keton Formaldehit Reaksiyonları	20
2.5. Amin Reçineleri	20
2.5.1. Anilin Formaldehit Reçinesi	21
2.5.2. Üre Formaldehit Reçinesi	22
2.6. Ketonik Reçineler	22
2.6.1. Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi	23
2.7. Ketonik Reçinelerin İn Situ Modifikasyonları	23
2.8. İletken Malzemeler	23
2.8.1. İletken Malzeme Olarak Oligoanilinler	27
2.9. İletken Reçineler	28
3. DENEYSEL KISIM	29
3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler	29
3.2. Kullanılan Genel Teknikler ve Aletler	29
3.2.1. FT- IR Spektrofotometresi	29
3.2.2. NMR Spektrofotometresi	29
3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	29
3.2.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)	30
3.2.5. İletkenlik Ölçümü	30
3.3. Reçinelerin Üretimi	30
3.3.1. Anilin-Formaldehit Reçineleri	30
3.3.2. N,N'- difenil 1,4 – fenilendiamin-Formaldehit Reçinesi	30
3.4. Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesinin İn Situ Modifikasyonları	31

3.4.1. Anilin -Sikloheksanon–Formaldehit Reçinesi	31
3.4.2. 4-Vinilanilin–Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesi	31
3.4.3. 4-aminodifenilamin-Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesi	31
3.4.4. N,N'–difenil-1,4–fenilendiamin–Sikloheksanon–Formaldehit Reçinesi	32
3.5. Üre-Formaldehit Reçinesinin İn Situ Modifikasyonu	32
3.5.1. Anilin-Üre-Formaldehit Reçinesi	32
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALARI	33
4.1. Amin Reçineleri	33
4.1.1. Anilin Formaldehit Reçineleri	33
4.1.2. N,N'- difenil 1,4 – fenilendiamin-Formaldehit Reçinesi	39
4.2. Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesinin İn Situ Modifikasyonları	41
4.2.1. Anilin-Sikloheksanon-Formaldehit Reçineleri	41
4.2.2. 4-Vinilanilin – Sikloheksanon - Formaldehit Reçinesi	45
4.2.3. 4-aminodifenilamin-Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesi	46
4.2.4. N,N'–difenil-1,4–fenilendiamin–Sikloheksanon–Formaldehit Reçinesi	47
4.3. Üre-Formaldehit Reçinesinin İn Situ Modifikasyonu	49
4.3.1. Anilin-Üre-Formaldehit Reçinesi	49
5. SONUÇLAR	50
KAYNAKLAR	51
EKLER	53
ÖZGEÇMİŞ	

KISALTMALAR

CF	Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
AnF-R	Anilin Formaldehit Reçinesi
TrimerAn-R	Trimer Anilin Formaldehit Reçinesi
AnCF-R	Anilin Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
VAnCF-R	Vinil Anilin Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
DimerAnCF-R	Dimer Anilin Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
TrimerAnCF-R	Trimer Anilin Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi
UF	Üre Formaldehit
AnUF-R	Anilin Üre Formaldehit Reçinesi
HCl	Hidroklorik Asit
H₂SO₄	Sulfurik Asit
NaOH	Sodyum Hiroksit
THF	Tetrahidro Furan
DMSO	Dimetil Sulfoksit
CHCl₃	Kloroform
MeOH	Metanol
ACN	Asetonitril
DSC	Diferansiyel Tramalı Kalorimetri
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
FT-IR	Fourier Transform İnfrared
¹H NMR	Hidrojen Nükleer Magnetik Rezonans
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
Tm	Erime Noktası
Mn	Sayıcı Ortalama Mol Kütlesi
Mw	Kütlece Ortalama Mol Kütlesi

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1.	Üre Formaldehit Reaksiyon Hız Sabitleri	8
Tablo 4.1.	Anilin Formaldehit Reçinelerinin Çözünürlük Özellikleri	36
Tablo 4.2.	Anilin Formaldehit Reçinelerinin İletkenlik, Molekül Ağırlıkları ve Erime Noktası Değerleri	38
Tablo 4.3.	AnCF Reçinelerinin Çözünürlükleri	38
Tablo 4.4.	AnCF Reçinelerinin İletkenlik, Molekül Ağırlığı ve Erime Noktası Değerleri	44
Tablo A.1.	Reçinelerin Çözünürlük Tablosu	53
Tablo B.1.	Reçinelerin Fiziksel Özellik Tablosu	54

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1.	Anhidro-formaldehit Anilin	10
Şekil 2.2.	Troger Bazı	11
Şekil 2.3.	Houwink'in İletken Reçine Modeli	15
Şekil 2.4.	Üre-Formaldehit Reaksiyonlarının Şeması	18
Şekil 2.5.	Üre-Formaldehit Reçinesi	19
Şekil 2.6.	Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri	25
Şekil 2.7.	Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı	26
Şekil 2.8.	1,4-aminodifenil	27
Şekil 2.9.	N,N'-difenil-1,4-fenilendiamin	27
Şekil 2.10.	Sikloheksanon-Asetaldehit-Formaldehit Reçinesi	28
Şekil 4.1.	AnF-R1 FT- IR Spektrumu	34
Şekil 4.2.	Anilinin CDCl ₃ de ¹ H-NMR Spektrumu	35
Şekil 4.3.	AnF-R1 ¹ H-NMR Spektrumu	35
Şekil 4.4.	AnF-R2 FT-IR Spektrumu	36
Şekil 4.5.	AnF-R2 ¹ H-NMR Spektrumu	36
Şekil 4.6.	AnF-R3 FT- IR Spektrumu	37
Şekil 4.7.	AnF-R3 ¹ H-NMR Spektrumu	37
Şekil 4.8.	TrimerAnF-R FT- IR Spektrumu	40
Şekil 4.9.	TrimerAnF-R ¹ H-NMR Spektrumu	40
Şekil 4.10.	AnCF-R1 FT- IR Spektrumu	42
Şekil 4.11.	AnCF-R1 ¹ H-NMR Spektrumu	42
Şekil 4.12.	AnCF-R2 FT- IR Spektrumu	43
Şekil 4.13.	AnCF-R2 ¹ H-NMR Spektrumu	44
Şekil 4.14.	VAnCF-R FT- IR Spektrumu	45
Şekil 4.15.	DimerAnCF-R FT- IR Spektrumu	46
Şekil 4.16.	DimerAnCF-R ¹ H-NMR Spektrumu	47
Şekil 4.17.	TrimerAnCF-R FT- IR Spektrumu	48
Şekil 4.18.	TrimerAnCF-R ¹ H-NMR Spektrumu	48
Şekil 4.19.	AnUF-R ¹ H-NMR Spektrumu	49
Şekil C.1.	AnF-R1, AnF-R2, AnF-R3 DSC Termogramları	55
Şekil C.2.	TrimerAnF-R, AnCF-R2, VAnCF-R DSC Termogramları	56
Şekil C.3.	DimerAnCF-R, TrimerAnCF-R, UFA-R DSC Termogramları	57
Şekil D.1.	DimerAnCF-R, TrimerAnCF-R Yüzey Fotoğrafları	58
Şekil D.2.	AnCF-R2, VAnCF-R Yüzey Fotoğrafları	59

ÖZET

Ketonik reçineler α -hidrojeni içeren ketonlar ve formaldehit gibi reaktif aldehyitlerin reaksiyonundan elde edilir. En çok kullanılan ketonik reçineler sikloheksanon-formaldehit, asetofenon-formaldehit, metil etil keton-formaldehit gibi termoplastik reçinelerdir. Ticari bakımdan ilgi gören reçineler, çoğunlukla düşük molekül ağırlıklı, kolayca ufalanabilen katı termoplastiklerdir. Tek başlarına kullanılamazlar. Çoğu kez nitro selüloz, alkid reçinesi gibi diğer polimerik maddelerle karıştırılarak yüzey kaplama sanayinde kullanılır. Kullanım alanı olarak yüzey kaplamadan başka, vernik, mürekkep, tekstil, kağıt sektörleri en önemli alanlar olarak söylenebilir. Ayrıca çeşitli alanlarda ketonik reçine kullanımı ile yapışmayı artırıcı, parlaklık verici ve ışığa dayanımı artırıcı özelliklerinin gelişmesini sağlar. Son yıllarda ketonik reçinelerin polipirol ve polikarbazol ile kopolimerleri sentezlenerek çözünür ve iletken malzemeler elde edilmiştir. Bu çalışmada sikloheksanon, anilin, N,N'-difenil -1,4-fenilen daiminin formaldehit bazik ortamda reçinesi ve sikloheksanon formaldehit reçinesi üretim esnasında ortama anilin ve 4-aminodifenil amin, N,N'-difenil -1,4-fenilen daimin, 4-vinil anilin eklenerek yeni iletken özellikli reçineler sentezlenmiştir. Ayrıca termoset reçine olan üre formaldehit reçinesi de anilin ile modifiye edilmiştir. Reçinelerin iletkenlik değerlerine 4 nokta prob yöntemi ile bakılmıştır ve 10^{-3} - 10^{-5} S/cm arasında iletkenlik değerleri bulunmuştur. Bu reçinelerin floresans özellik göstericeği de düşünülmektedir bu nedenle floresans spektrumları da ölçülerek floresans özellikleri araştırılacaktır. Reçinelerin FTIR ve NMR spektrumları, çözünürlük özellikleri, GPC kromatogramları ve DSC ölçümleri ile karakterizasyonu yapılmıştır.

SUMMARY

Ketonic resins are prepared by reacting ketones containing α -hydrogen with reactive aldehydes such as formaldehyde. The most used ketonic resins are thermoplastic cyclohexanone-formaldehyde, acetophenone-formaldehyde, methyl ethyl ketone formaldehyde-formaldehyde resins. Ketonic resins have been used commercially, these resins are generally low molecular weight solid materials and they can be processed easily they are often mixed with cellulose nitrate and alkyd resins for surface coating applications. Ketonic resins are mainly used in surface coatings, varnishes, inks, textile and paper industries. Besides, ketone polymers give better adhesive properties, gloss and light stability to parent polymers. Recently, both conductive and soluble copolymers of ketonic resins with polypyrrole and polycarbazole were synthesized. In this study, during the preparation of ketonic resin in the presence of basic catalyst from ketones such as cyclohexanone and formaldehyde, aniline, oligoaniline such as 4-aminodiphenyl amine and N,N'-diphenyl-1,4-phenylene diamine were added and new conductive resins were produced. Fluoresans spectra of this resins will be investigated. FTIR, and NMR spectrum, solubilities in organic solvents, GPC and DCS of the modified resin have been determined .

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ketonik reçineler genellikle polimerik maddelerle kullanıldığında, yapışmayı artırıcı ve parlaklık verici özelliklerini kopolimerlerine taşırlar. Bu konuda birçok patent ve yayınlar vardır. Ketonik reçinelerin modifikasyonları ile reçinede farklı fonksiyonel gruplar oluşturularak fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilir. Bu sayede diğer polimerik malzemelerle de uyumu artırılabilir ve reaktif bir reçine ortaya çıkar. Son yıllarda heterosiklik monomelerden elde edilen iletken polimerler üzerinde yapılan çalışmalar artmıştır. Sentetik metal olarak adlandırılan bu polimerler şarj edilebilen piller, elektronik kaplama, antistatik ve antiradar kaplamalar, elektrokromik alet yapımı için idealdir. Yakın yıllarda iletkenliği ve mekanik özellikleri iyi, kararlı, kolay işlenebilir polimerlerin eldesi, bu polimerlerin uygulamaya aktarımı açısından önem kazanmaktadır. Ayrıca anilin polimerleri iletken özellik göstermektedir. Anilinin bazik ortamda formaldehit ile metilol oluşumu reaksiyonundan yararlanarak ketonik reçinelerin sentezi aşamasında in situ olarak reçineye bağlanacaktır ve sonuçta iletken özellikli ve kullanım alanı genişletilmiş yeni reçinelerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bazı literatürlerde aromatik aminlerin floresans özellik gösterdiği belirtilmiştir. Bu doğrultuda elde edilen reçinelerin floresans ve fotokondaktif özellikleri de araştırılacaktır.

BÖLÜM 2. TEORİK KISIM

α -hidrojeni içeren ketonlar, kendi kendilerine veya aldehitler ile aldol kondenzasyonundan daha bazik şartlarda reaksiyona girerse ketonik reçineler oluşur. 1920'li yıllardan beri üzerinde çalışılan ketonik reçineler ticari ürün haline dönüşmüştür. Reçine oluşumunda bütün reaksiyonlar keton-keton, keton-formaldehit ve keton-aldehit kondenzasyon reaksiyonlarıdır.

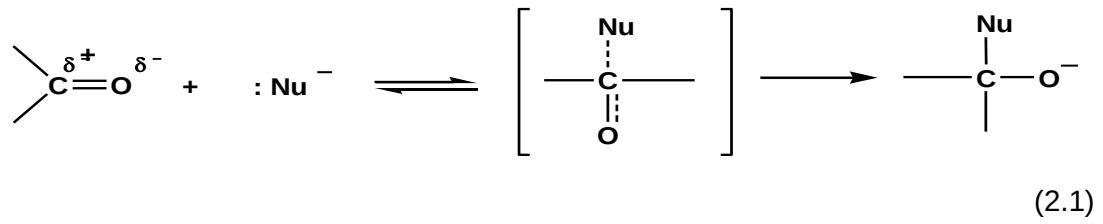
Ketonik reçinelerin oluşumundaki en önemli özellik ketonun α -hidrojeni içermesidir. Bu konuyla ilgili reaksiyonları daha geniş olarak ortaya koymak için ketonların özelliğini kısaca inceleyelim.

2.1. Karbonil Grubu

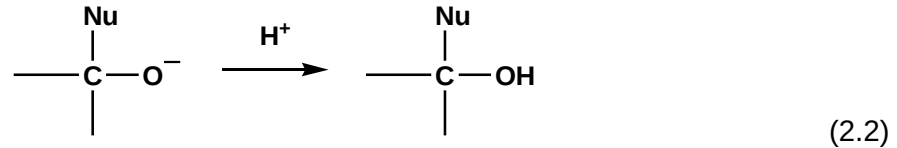
Bilindiği gibi yalnız fonksiyonel grup olarak karbonil grubu içeren aldehit ve ketonlar, karbon oksijen çift bağın özelliğinden dolayı çeşitli kimyasal reaksiyonlar verirler. Karbonil grubundaki karbon atomu kısmi pozitif yük taşıması nedeniyle nükleofilik katılma reaksiyonları verir. Diğer yandan karbonil grubundaki α -hidrojenlerinin asit karakterli olması ($K_a = 10^{-17} - 10^{-24}$) nedeniyle keto-enol tautomerisi gösterirler ve nükleofil gibi hareket ederek çeşitli reaksiyonlar verirler.

2.2. Karbonil Bileşiklerinin Nükleofilik Katılma Reaksiyonları

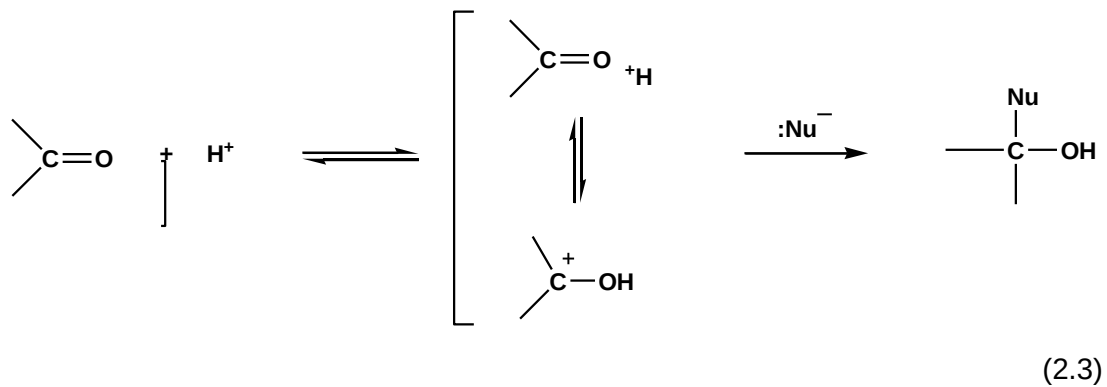
Karbonil grubunda π elektronları karbonil oksijeni tarafından kuvvetle çekildikleri için karbonil karbonu elektronca fakir, karbonil oksijeni ise elektronca zengindir. Bu nedenle, karbonil karbonu nükleofil reaktiflerin saldırıları için uygun bir yer oluşturur. Karbonil oksijeni kolaylıkla protonlanabilir. Karbonil düzlemsel bir yapıda olduğu için, düzleminin üstünden veya altından gelebilecek nükleofilik saldırılara karşı büyük ölçüde açıktır. Nükleofilik katılma sonrası karbonil grubunun düzlemsel yapısı kaybolur ve tetrahedral yapıda bir katılma ürünü oluşur. Karbonil bileşiklerine nükleofilik katılma genel olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Çoğu kez oluşan katılma ürününe H₂O ya da bir asit ilavesiyle istenilen reaksiyon ürünü elde edilir.

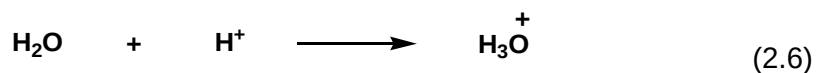
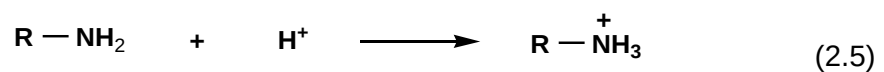
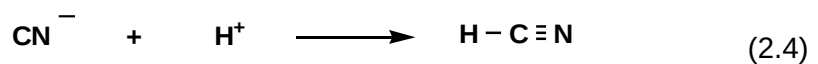


Karbonil grubunda kısmi negatif bir atom da bulunduğu göre molekülü elektrophil de etkileyebilmelidir.



Nitekim asidik koşullarda oksijen atomunun protonlandırılmasıyla karbon atomu daha elektropozitif olur, böylece nükleofil saldırılar daha da hızlandırılır. Bu nedenle aldehit ve ketonlara nükleofilik katılma reaksiyonlarında asitler (Lewis asitleri), katalizör olarak kullanılır.

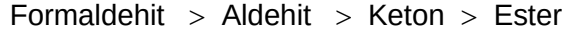
Ortamın asitliği arttıkça, asit protonu nükleofille birleşmesine ve karbonil karbonuna bağlanacak nükleofilin derişiminin azalmasına neden olur. Dolayısıyla nükleofil, protona göre daha zayıf bir elektrophil olan karbonil karbonu ile nükleofilik katılma reaksiyonu vermez.



Bu duruma göre karbonil grubuna katılma ancak belli bir pH aralığında en yüksek hıza erişmekte, düşük ya da yüksek pH 'larda katılma hızı birden düşmektedir. Karbonil karbonuna katılma hızı pH = 4–5 civarında en fazladır.

Karbonil gruplarının verdikleri katılma reaksiyonlarının hızı karbon atomunun pozitifliği ile doğru orantılıdır. Karbonil grubuna bağlı grupların elektron sağlama niteliği arttıkça katılma reaksiyonunun hızı artar.

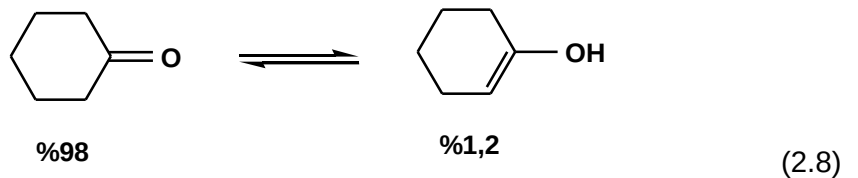
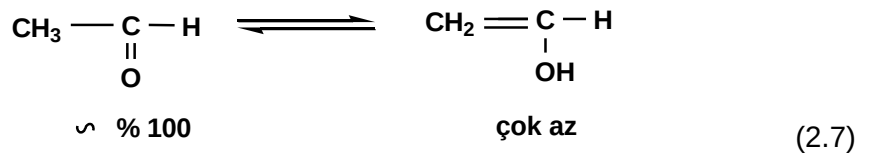
Karbonil karbonunun pozitifliği ile katılma hızı arasındaki ilişkiyi şöyle belirtebiliriz:



2.3. α – Hidrojenlerin Asitliği ve Reaksiyonları

Karbonil grubuna komşu, karbon atomuna bağlı hidrojenler, asetilen hidrojenin asitliğinden ($K_a = 10^{-25}$) daha fazla, alkolün asitliğinden ($K_a = 10^{-18}$) daha azdır. Bunun nedeni α – hidrojeni ayrıldığı zaman geri kalan anyonun rezonans kararlılığı kazanmasıdır. Genel olarak anyon ne kadar kararlı ise, protonun asitliği o kadar yüksektir.

Keto–Enol Tautomerisi : Molekül içinde hidrojenin bağlandığı yerin farklı olmasıyla ortaya çıkar. Keto yapısı ile enol yapısı arasındaki denge, çok az miktarda asit ve bazın etkisiyle kolayca gerçekleşir. Basit bir karbonil bileşiğinde, dengedeki enol oranı çok azdır. Bunun nedeni karbon–oksijen π bağının karbon-karbon π bağından daha kuvvetli olmasıdır. Molekül içinde, diğer elektronik etkilerle enol yapısı oranı artabilir (β –diketonlarda olduğu gibi).



2.3.1. Aldol Kondenzasyonları

α –hidrojeni içeren bir karbonil bileşiği, asitli ya da bazik ortamda aldol kondenzasyonuna girerek bir aldol oluşturur. İlk kondenzasyon 1872 yılında Wurtz

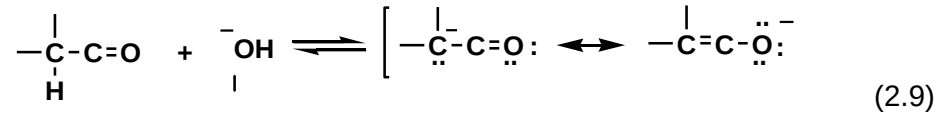
tarafından iki asetaldehit molekülünün asit katalizör yanında 3-hidroksi bütanal (β – hidroksi aldehit) vermesiyle gerçekleştirilmiştir. Aldol kondenzasyonu oldukça önemli bir reaksiyondur. Hem yeni karbon–karbon bağı oluşumunu sağlar, hem de reaksiyonda meydana gelen ürün, hidroksil ve karbonil gibi iki fonksiyonlu grup taşıdığından, bir dizi başka reaksiyonlar için çıkış maddesi olarak kullanılır.

Bir aldehit veya ketonun R_2CHX , $RCHXY$ ($X, Y = -COOR$, $-CONHR$, $-CN$, $-SO_2CH_3$, $-NO_2$) gibi aktif gruplar taşıyan maddelerle verdiği reaksiyonlara da “aldol tipi” kondenzasyonlar adı verilir. Bu tür reaksiyonların sonunda da ya bir hidroksil bileşiği ya da doymamış bir bileşik elde edilir ki, Claisen, Knoevenagel, Doebner, Perkin, Stobbe, Reformatsky reaksiyonları da aldol tipi kondenzasyon reaksiyonları olarak tanımlanabilir [1]. Aldol kondenzasyonunun mekanizması, karbonil karbonunun iki önemli özelliği ile açıklanır : 1) α -hidrojeninin asitliği 2) Karbonil gruplarının nükleofilik katılmaya eğilimi. Reaksiyonun yürüyüş mekanizması bazik veya asit katalizöre göre değişir.

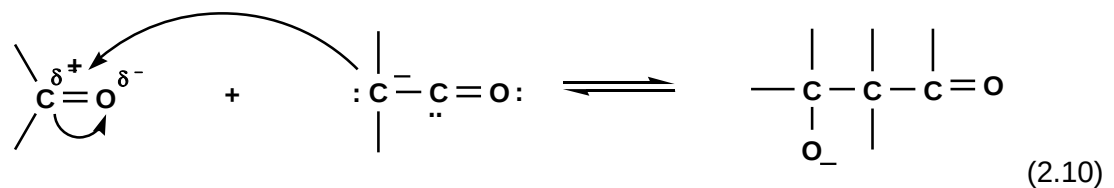
2.3.2. Bazik Ortamda Aldol Kondenzasyonu

Katalizörün cinsi ve konsantrasyonu aldol kondenzasyonunun verimi açısından önemlidir. Bazik katalizör olarak NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KCN, toprak alkali metallerin alkoksitleri, Grignard bileşikleri ve son yıllarda da bazen iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır [2]. Uygun katalizör ve katalizör konsantrasyonu kullanılarak istenilen ürünün cins ve miktarını arttırmak mümkündür. Düşük pH değerlerinde reaksiyon yavaş olmakta, yüksek pH değerlerinde ise reçineleşme ve yan ürün oluşumu artmaktadır. Bazik ortamda aldol kondenzasyonu da üç aşamadan oluşur :

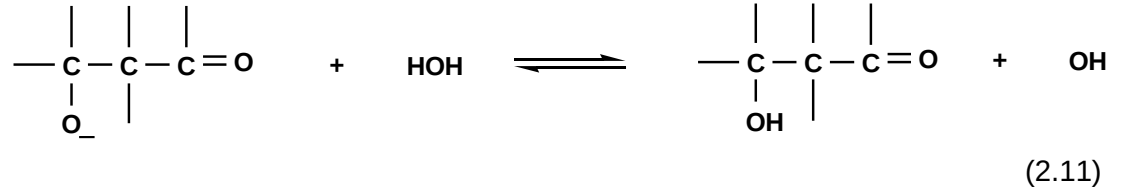
1. Aşama : α -hidrojeni baz tarafından koparılır ve enolat anyonu meydana getirir.



2. Aşama : Enolat anyonu nükleofil gibi (gerçekte bir karbanyon) diğer karbonil karbonuna katılır ve bir alkoksit anyonu oluşur.



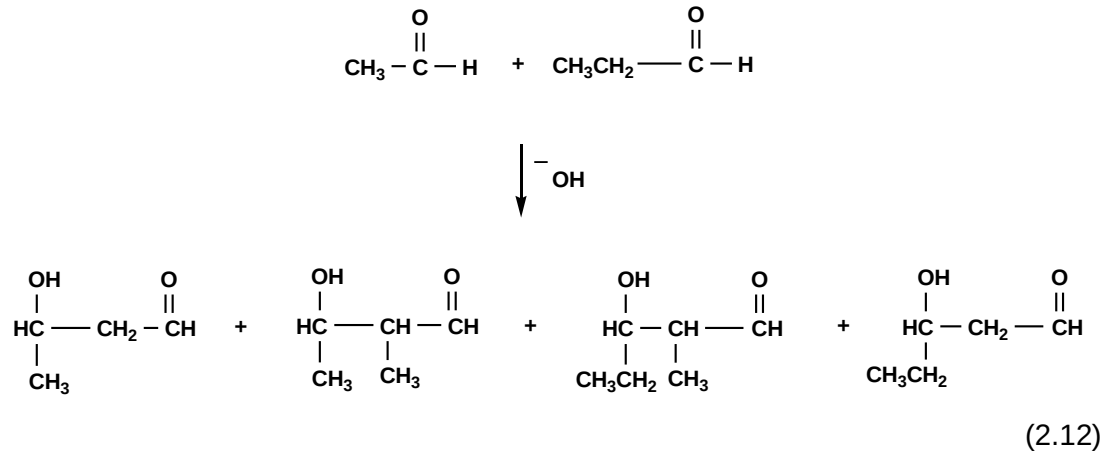
3. Aşama : Alkoksit anyonu sudan bir proton kopararak aldol şeklini alır.



Aldol kondenzasyonu ile ele geçen β -hidroksi aldehit ya da β -hidroksi ketonlar kolaylıkla su kaybederek, α,β -doymamış aldehit veya ketonlara dönüştürülebilirler.

2.3.3. Çapraz Aldol Kondenzasyonu

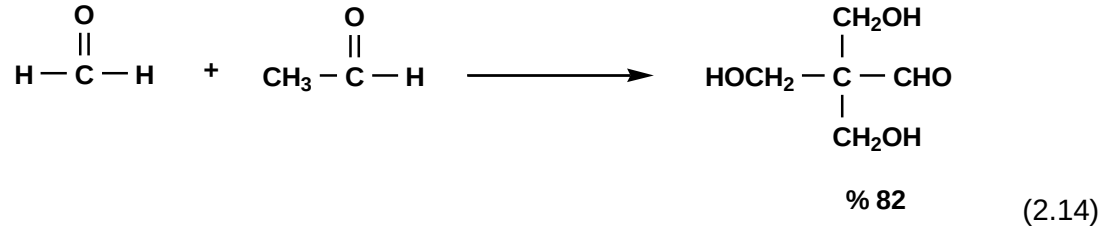
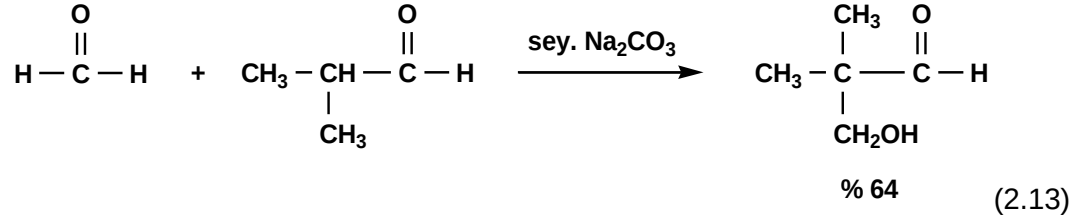
Eğer her ikisi de α -hidrojeni içeren iki farklı karbonil bileşiği aldol kondenzasyonuna girerse dört ürün elde edilir. Bunlar her iki karbonilin kendi molekülleri arasında ve karşılıklı olarak yaptıkları aldol kondenzasyonlarıdır. Örneğin 1 mol asetaldehit ile 1 mol propanol bazik ortamda aşağıdaki bileşiklerin karışımını verir :



Bu tür kondenzasyonlara çapraz aldol kondenzasyonu denir. Bu konuda Lieben bir seri çalışma yaparak reaksiyonlarda elde edilen ürün karışımlarını belirli bir kuralla açıklamaya çalışmıştır. Lieben'e göre iki karbonil bileşiği α -hidrojeni taşıyorsa ve aldol reaksiyonlarından sonra oluşan ürün karışımlarındaki ana ürün α -karbonunda en az dallanmayı içeren aldol ürünüdür [3].

İlk kez 1980'de baz katalizör kullanılarak aseton veya asetaldehit, furfural ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon Claisen Schmidt reaksiyonu olarak da bilinmektedir [4].

Genellikle ürünler karışımı istenmediğinden, bileşiklerden bir tanesi α -hidrojen içermeyecek şekilde seçilir. Bu durumda çoğu kez tek ürün oluşur. α -hidrojen içermeyen bileşik olarak, formaldehit, benzaldehit, glioksal alınabilir. Çapraz aldol kondenzasyonu, aldehytlerden biri α -hidrojeni içermediği zaman önem kazanır. Reaksiyon Tollens reaksiyonu olarak bilinir [5].



Bu reaksiyondan yararlanarak ticari önemi olan pentaeritritol üretimi yapılır.

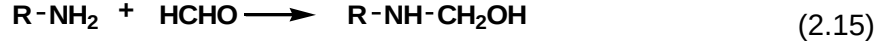
2.4. Formaldehitin Aktif Hidrojen İçeren Bileşiklerle Reaksiyonları

2.4.1. Amin Bileşikleri İle Formaldehit Reaksiyonları

Formaldehitin amin bileşikleri ile olan reaksiyonlarına genel olarak bakıldığında bir molekül formaldehitin iki amin molekülü arasında bağ kurduğu görülür. Bu özelliğinden dolayı formaldehit bifonksiyonel bir reaktan olarak kabul edilir. Aynı şekilde tek amin gruplu bir bileşik formaldehitte reaksiyona girerken yer değiştirebilecek iki hidrojene sahip olduğundan yine bifonksiyoneldir. Anilin veya toluensulfonamid bunlara örnektir ve formaldehitte reaksiyona girdiklerinde genellikle lineer polimer zincirler oluşturur. Ancak asit katalizörle, yüksek sıcaklıklarda aromatik anilin halkası formaldehitte çapraz bağlanmış polimerler verebilir [6,7]. Reçine üretiminde en çok kullanılan amin bileşiklerinden üre ve melamin sırası ile iki ve üç amin grubu içerirler dolayısı ile polifonksiyoneldir. Bunlar formaldehitte üç boyutlu çapraz bağlı polimerler oluşturur.

Amin bileşiklerinin formaldehit ile kullanışlı reçine ve plastik oluşturmak üzere girdikleri reaksiyon iki temel basamakta gerçekleşir. Birinci basamak ; formaldehitin

basit katılması ile hidroksimetil grubunun olduğu metilolasyon veya hidroksimetilasyon basamağıdır :



Bu basamak hem asit hem de bazla katalizlenebildiğinden bütün pH aralığında meydana gelebilir.

İkinci basamak kondenzasyon reaksiyonu olup monomerlerin bağlanması sırasında suyun serbest kaldığı ve ürün olarak dimer, polimer veya ağ yapının meydana geldiği basamaktır. Genellikle ; metilen köprü oluşumu, polimerizasyon, reçineleşme veya küring olarak adlandırılır :



Geniş bir pH aralığında reaksiyon hızları incelenmiştir. Nispeten daha kompleks kondenzasyon ürünleri veren üre-formaldehit (UF) reaksiyonlarının pH=4'deki hızlarına bakıldığında Tablo 2.1 'deki sonuçlar elde edilmiştir :

Tablo 2.1. Üre-Formaldehit Reaksiyon Hız Sabitleri

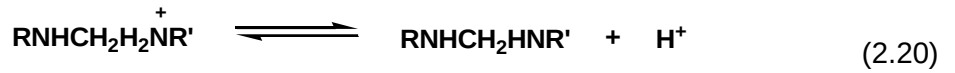
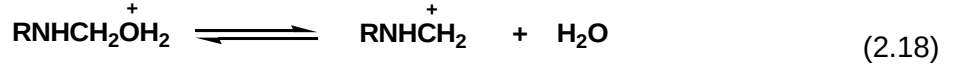
35 °C ve pH 4.0'de reaksiyon	<i>k</i> , L / (mol.s)
U + F UF	4,4x10 ⁻⁴
UF + U U-CH ₂ -U	3,3x10 ⁻⁴
UF + UF U-CH ₂ -UF	0,85x10 ⁻⁴
UF ₂ + UF FU-CH ₂ -UF	0,5x10 ⁻⁴
UF ₂ + UF ₂ FU-CH ₂ -UF ₂	<3x10 ⁻⁴

Bu reaksiyonlardan elde edilen metilol bileşikleri, nötral veya alkali koşullarda nispeten kararlıdır. Fakat asidik koşullarda kondenzasyona uğradıklarında polimerik ürünler verirler.

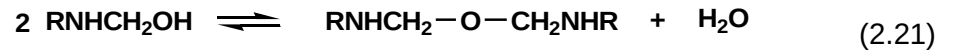
Amin reçinesinin sentezlenebilmesi ve kullanılabilir özellikte olması büyük ölçüde bu iki kimyasal reaksiyonun tam olarak kontrol altında tutulmasına bağlıdır. Bu iki reaksiyon ile ilgili pek çok çalışma literatüre geçmiştir [8-12].

Sonuç olarak, amin plastikleri oluşturmadaki ilk basamak genellikle bazik ortamda uygulanır. Amin bileşiği ve formaldehit birleşerek ara ürün olarak kararlı reçine oluştururlar. Bu ara ürün yapıştırıcı veya dolgu maddesi ile kombine edilip kalıplama bileşiği olarak üretilir. İkinci basamak ; küring basamağını katalizleyen asidik bir

maddenin ilavesini içerir. Genellikle amin reçinesini ; sert ve çapraz bağlı duruma getirmek için ısı uygulanır. Bu reaksiyonda metilol grubu protone olur ve bir molekül su kaybeder. Sonuçta karbonium–imonium iyonu ara ürün olarak meydana gelir. Bu ara ürün bir amin grubu ile reaksiyona girerek metilen köprüsü oluşturur. Bu reaksiyonlar şu şekilde gösterilmektedir :



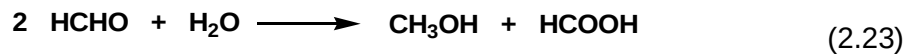
Bu iki temel reaksiyon dışında amin reçinelerinin imalat ve kullanımı yönünden önemli bir grup reaksiyon daha mevcuttur. Örneğin, iki metilol grubu biraraya gelip dimetilen eter köprüsü oluşturabilir ve beraberinde bir molekül su açığa çıkartır :



Oluşan dimetilen eter, diaminometilen köprüsünden daha kararsızdır ve 1 molekül formaldehit açığa çıkararak metilen köprüsü oluşturabilir :



Amin reçinesinin kullanım ve imalatında karşılaşılan bir yan reaksiyon formaldehitin formik asite dönüştüğü reaksiyondur. Genellikle amin bileşiğinin ve formaldehitin bulunduğu reaksiyon karışımı bazik ortamda ısıtılmalıdır. Bu Canizzaro reaksiyonu için uygundur. Bu reaksiyonda 2 molekül formaldehit etkileşerek 1 molekül metanol ve 1 molekül formik asit verirler.



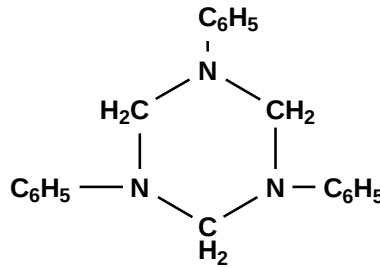
Bu reaksiyon kontrol edilmezse çözelti, kondenzasyon reaksiyonunu katalizleyecek derecede asidik olur. Böylece reçine solusyonunun çok viskoz olmasına veya erken jelleşmesine neden olur .

Aromatik Aminler ile Formaldehitin Reaksiyonları

Primer aromatik aminlerin formaldehit ile yaptığı kondenzasyon sonucu oluşan ve sonrasında formaldehit açığa çıkarabilen bileşikler olarak sadece metilen-bis-anilin ($C_6H_5.NH.CH_2.NH.C_6H_5$), anhidroformaldehitanilin ($C_6H_5.N=CH_2$), bunların homologları ve polimerleri bilinmektedir.

Amin/Formaldehit mol oranı 1/0.5 veya 1/1 olan bileşikler, ki bunlarda formaldehit aniline bağlanırken su açığa çıkar, yapılarındaki formaldehiti sadece su veya fenol gibi metilen grupları ile bağlanan maddelerin varlığında uzaklaştırabilirler. Her iki durumda bu tür bir reaksiyon için yüksek sıcaklık gerekir.

Siklik triaril trimetilentriaminlerin oluşum mekanizmasında primer reaksiyon ürünleri metilolaminlerdir. Sutter'a göre bu metilol türevlerini ortamdan ayırmak için iki veya daha çok moleküler orandaki sulu formaldehitin sodyum karbonat varlığında arilmonoaminlerle reaksiyona girmesi gerekir [13]. Yan reaksiyon oluşumunu engellemek için benzen, eter v.b. su ile karışmayan bir çözücü ile seyreltme yapılır. Dimetilolarilaminler bu solventlerde çözünür ve elde edilen ekstrakttaki formaldehiti uzaklaştırmak için soğuk sodyum sülfid çözeltisi ile ekstraksiyon yapılır. Metilolarilaminleri izole etmek için vakum evaporasyonu ile kurutulmuş ekstrakttaki solvent uzaklaştırılır. Bu yolla elde edilen dimetilolanilin [$C_6H_5N(CH_2OH)_2$] berrak, neredeyse renksiz bir şuruptur. Alkolde hazırlanan çözeltisi su ile karıştırıldığında anhidro-formaldehitanilin kristalleri ayrılır ve formaldehit açığa çıkar [13].

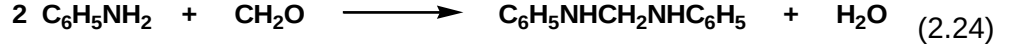


Şekil 2.1. Anhidro-formaldehit Anilin

Uzun süre bekletildiğinde veya yaklaşık 40°C'nin üstünde ısıtıldığında ürün aşama aşama dekompoze olur. Diğer arilmonoaminlere örnek olan ksilidinler, o- , m- , p- toluidinler, v.b. homologları anilin yerine kullanılabilir. Oldukça benzer özellikteki kondenzasyon ürünleri elde edilir. Bu yöntemle elde edilen yeni bileşikler formaldehit üretiminde reaktif olarak, sentetik reçine endüstrisinde ve eczacılıkta ise ara ürün olarak kullanılırlar. Katılaştırma bileşeni olarak kullanımları kısmen istenen bir durumdur. Sebebi ise formaldehitin eliminasyonundan sonra geriye kalma ihtimali olan renksiz, katı ve uçucu olmayan özellikteki anhidro-formaldehitanilindir. Bu

madde, istenirse, yüksek sıcaklıklarda ürün olarak formaldehit verebilir. Buna anilinin serbest kalması eşlik eder.

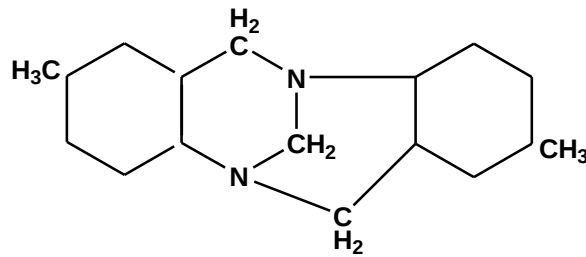
Güçlü alkali çözeltilerde anilin ve formaldehitten, e.n.=64–65°C olan bis(fenilamino)-metan sentezlenir [14].



Asidik çözeltide aromatik aminler formaldehit ile reçine oluşturur. Bu reaksiyon, fenol–formaldehit reçinelerinde gözlenen çekirdeklerin metilen köprüleri ile bağlanmasına benzer bir oluşum içerir. Bu reaksiyon aktifleyici amin grubuna nazaran aromatik çekirdek için karakteristiktir ancak amin grubunun varlığı bu reaksiyonu kolaylaştırır. Sonuç olarak reçineler ; dimetilanilin gibi tersiyer aminlerle dahi sentezlenebilir. Bu koşullarda amin, ammono–fenol gibi davranır. Formaldehitin N–alkil anilinlerle asidik koşullarda verdiği reaksiyon mekanizmasına dair yapılan çalışmalara göre; primer reaksiyon azot atomunu kapsar. Ürünler $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} - \text{CH}_2 -$ birimlerinden oluşur. Bu ürünler yeniden düzenlenerek kondenzasyon ile $\text{R} - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 -$ birimlerinden oluşan ürünlere dönüşür [15].

Diamindifenilmetanlar ; 1 mol formaldehitin sulu asit çözeltisinde 0,5 mol anilin veya toluidinlere etki etmesi ile sentezlenir .

Kuvvetli asit çözeltilerinde formaldehitin çeşitli aromatik monoaminlerle reaksiyona girmesi sonucu karmaşık yapıları bazı ürünler oluşur. Bunlar heterosiklik hidroquinazolinlerdir ; p–toluidin ve formaldehitten meydana gelen Troeger bazı bir örnektir.

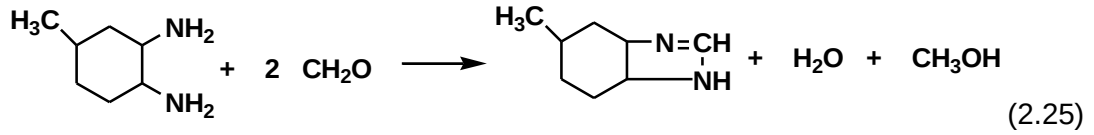


Şekil 2.2. Troeger Bazı

Bu reaksiyonlar Sprung [16] tarafından detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

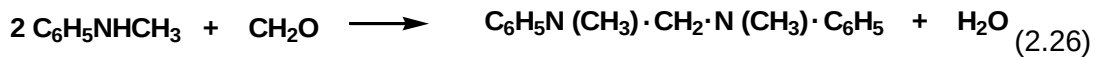
Nötr çözeltide 2 mol formaldehit ile aromatik ortodiaminler (orto–fenilendiamin ve 1,2–diaminoftalen gibi), empirik formülleri Schiff bazlarının dimerlerine karşılık gelen ürünler verirler.

Zayıf asidik çözeltilerde 1,3,4–toluendiamin gibi diaminler imidazollerini [17] oluşturur.



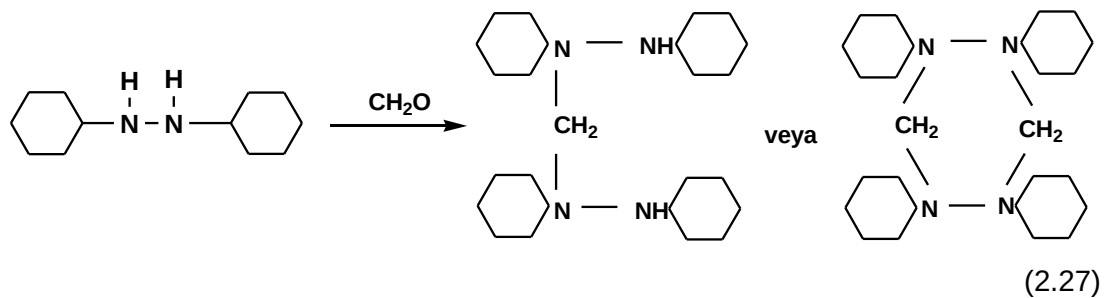
Kondo ve Ishida benzidin ve alkol çözeltisindeki formaldehitin reaksiyonundan e.n.=271–272°C olan simetrik dimetilolbenzidin elde edildiğini buldular. Schiff 'e göre aynı reaktanlardan e.n.=140–141°C olan dimetilenbenzidin sentezlenebilir. Asit varlığında metilenbenzidin bir formaldehit türevi elde edilir.

Monometil – ve monoetilanilin gibi sekonder aromatik aminler ; nötr veya zayıf bazik çözeltilerde alkildifenilamino metanlar oluştururlar .



Sıcak asitlerin varlığında benzidin yeniden düzenlenir ve p–alkilaminodifenilmetanlar sentezlenir. Difenilamin benzer davranış gösterir. Simetrik olarak diarillenen 1,2– ve 1,3– diaminlerden heterosiklik metilen türevleri elde edilir. Genel olarak sekonder aromatik aminler primerler kadar reçine vermek üzere formaldehit ile reaksiyona girmezler. Ancak önceden belirtildiği gibi kırılkan reçine tersiyer aminle dahi sentezlenebilir.

Hidrazobenzenlerin formaldehit ile verdiği reaksiyonlar Rassow ve Rassow-Lummerzheim tarafından çalışılmış ve aşağıdaki metilen türevleri sentezlenmiştir.



Halkanın para pozisyonundaki bir alkil substituentin bu reaksiyonu hızlandırdığı, bir nitro grubu söz konusu olduğunda ise hiçbir reaksiyonun gerçekleşmediği belirtilmiştir. Mono– ve dimetilen türevlerinin iyi ürünler verdikleri görülmüştür. Mono– türevi, alkali ve asitlere duyarlıdır, halbuki siklik dimetilen türevi alkalilere karşı dirençli olup sadece asitlere duyarlıdır [18] .

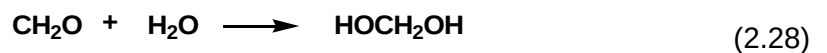
Formaldehitin amin veya amid bileşikleriyle verdiği reaksiyonların ürünleri olan termoset reçineler, karmaşık yapılara sahiptir. Her amin bileşiğinde yer değiştirebilen hidrojen sayısı farklı ve kendine hastır. Üre dört, melamin altı,

toluensulfonamid ve anilin iki (amin grubuna ait) yerdeğiştirebilen hidrojene sahiptir. Özel koşullarda anilinin benzen halkasına ait hidrojenleri de yer değiştirebilir. Çapraz bağlanmalar çok olduğunda moleküller şişme ve nmeye karşı direnç gösterirler. Bu sebeple tamamen küring olmuş üre veya melamin ürünleri organik lerde asla nmezler buna bağlı olarak da molekül ağırlıkları tayin edilemez . Temel analiz, nmeyen makromolekülün yapısını aydınlatmaya tek başına yeterli olmaz. Yapı tayinindeki başka bir engel bu ürünlerin diğer termoplastikler gibi ısı ile depolimerizasyona uğramamalarıdır. Ancak kuru destilasyonu uygulandığında, yapıyı meydana getiren monomerlerin bir kısmı geri döner ve yapı tayininde yardımcı olurlar. Fenolik ve amino gibi termoset reçineler küring yapılmış halde iken ısıtılırsalar dekompoze olur ve duman çıkışı ile birlikte kmrleşmeye başlarlar. Kötü kokulu sıvı ve kömürleşmiş atıktan oluşan bir görüntü ortaya çıkar. Yıllar sonra yapılan çalışmalarda daha ılıman koşullar altında önceden seçilen bir reaktifle (amonyak, organik baz, formaldehit veya gl asit) rnn nmeyen ucunu küçük moleküllere parçalamak mümkündür. Bazı durumlarda bu yöntemle ilk komponente (melamin gibi) kadar ulaşılabilir. Bu tür reaksiyonlar daha çok analitik amaçlar için uygunluk kazandı.

2.4.1.1. Anilin Formaldehit Reaksiyonları

Anilin : Molekül ağırlığı 93,2 olan anilin renksiz bir sıvı olup hava ile temas halinde sırası ile sarımtırak, kahve ve koyu kahve renklerde olur. Erime noktası $-6,2^{\circ}\text{C}$, kaynama noktası $184,4^{\circ}\text{C}$ 'dir. Alkol, eter ve benzende çok az nr. Amonyaktan daha zayıf bir bazdır ve kuvvetli asitlerle iyi kristallenen tuzlar (rnek : anilin hidroklorür ve anilin sülfat) oluşturur. Anilinin geniş bir kullanım alanı vardır : boyalar, ilaçlar ve böcek öldürücüler.

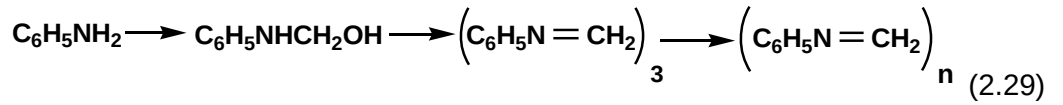
Formaldehit : Saf haldeki formaldehit ; renksiz, keskin kokulu reaktif bir gazdır. Oda sıcaklığında gaz iken -21°C 'de renksiz sıvıya dönüşür. -20°C 'deki yoğunluğu 0,8153 ; molekül ağırlığı ise 30,03'tür. Amin ve fenolik reçinelerin ortak bileşenidir. Amin reçine üretimi için genellikle sulu formaldehit zelteleri kullanılır. Formaldehit suda, metilen glikol denilen hidratını oluşturarak kolaylıkla nr.



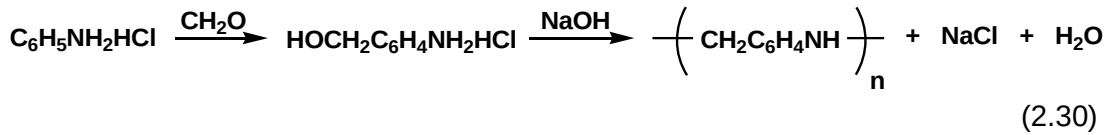
Bu tür sulu formalehit zeltelerine genellikle formalin denir. Bunlar ağırlıkça % 30 veya % 36–37 formaldehit ihtiva ederler. Formaldehit sulu çözeltide dahi kolaylıkla polimerleşebilir. Bu nedenle, (kısmen yüksek konsantrasyonlarda) formaldehitin % 36 'lık ticari zelteleri % 6–10 metanol ile kararlı hale getirilir.

Ağırlıkça % 50 formaldehit içeren çözeltiler dahi kullanılmakta ; fakat bunlar az miktarda melamin ile kararlı hale getirilirler. Uzun süreli saklama esnasında ; polioksimetilen, paraformaldehit ve trioksimetilen gibi çözünmeyen polimerlerin oluşumu kaçınılmazdır. Böylelikle formaldehitin yüksek aktiviteli iki fonksiyonundan ileri gelen potansiyel reaktivite burada yeniden ortaya çıkar.

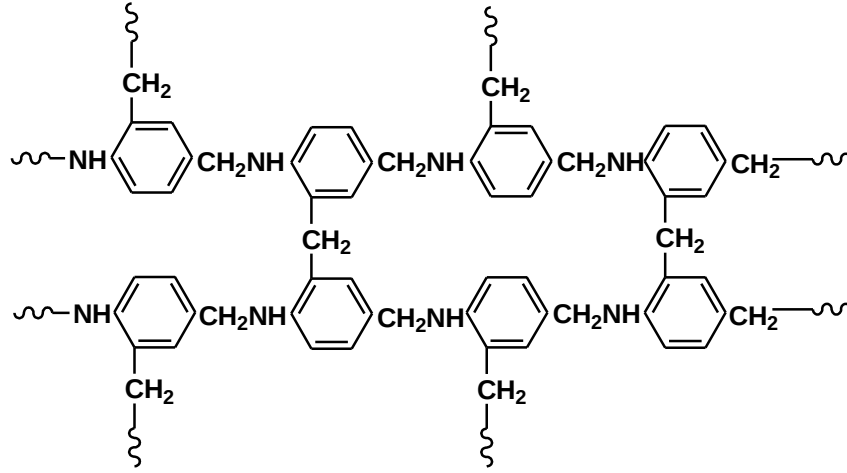
Eşmolar anilin ve formaldehit nötral veya bazik koşullarda kararsız bir bileşik olan N-metilol anilini oluşturur. Bu bileşik hızlı bir şekilde su vererek anhidro-formaldehitaniline dönüşür. Diğer adı N-metilenanilin olan bu madde ısıtıldığında erime ve çözünme özellikleri olan anilin formaldehit reçinesi elde edilir [19].



Kuvvetli asitlerin varlığında ise, özellikle hidroklorik asit, anilin hidroklorür oluşur böylelikle amin grubu korunmuş olur. Bunun sonucunda formaldehit para pozisyonuna yönelir. Asit çözeltisinde anilin formaldehit reçine oluşumu kesinlikle ekzotermik bir reaksiyondur [20]. Bir mol formaldehite karşı bir mol anilin büyük ihtimalle p-aminobenzil alkolün hidroklorürünü oluşturur. Raksiyon çözeltisinin nötralizasyonu sırasında serbest baz açığa çıkar. Bu baz ; kondenzasyon yolu ile su çıkışına ve uzun zincirlerin meydana gelmesine yol açar. Polimerizasyon sonucu çözünen, kırılgan ve mekanik dayanıklılığı az olan anilin formaldehit reçinesi elde edilir.

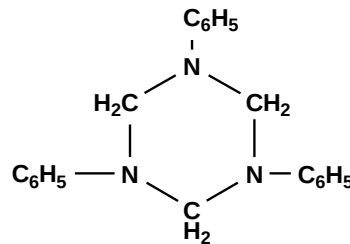


Reaktanlar eşmolar durumda iken formaldehit miktarının biraz artırılması sonucunda ürünlerdeki zincirler metilen köprüleri ile çapraz bağlanmalar yapar. Böylelikle üç boyutlu, ağ yapılı termoplastik karakterli bir reçine oluşur. Bu reçine eritildiğinde önemli mekanik dayanıklılık ve elektriksel özellik gösterir. Houwink bu reçine için bir model önermektedir [21] :



Şekil 2.3. Houwink'in İletken Reçine Modeli

Bu anilin formaldehit reçinesinin termoplastik özelliklerini ayarlamak mümkündür [22]. Formaldehit ilave ederek termoplastik özellik şiddetle artırılır, reaksiyon sıcaklığı ve süresini değiştirerek ise bu özellik azaltılır. Daha çok çapraz bağlanma yapmış olan reçinelerin yumuşama noktasında daha çok termoplastik karakter gözlenir. 0,1 mol formaldehit aşırısı kullanıldığında bu termoplastik reçinenin iyi şekillenmesi için 120–130°C 'lik erime noktası gereklidir. 0,2 mol fazla formaldehit için gereken erime noktası 150–160°C 'ye yükselir ve 0,5 mol için 200°C 'nin üstüne çıkar. 0,1 mol formaldehit aşırısı kullanıldığında reçine hala kırılgan ve dayanıksızdır formaldehit miktarı artırıldığında ise mükemmel dayanıklılık değerlerine ulaşılır. Sulu formaldehit, olağan koşullarda anilin ile reaksiyona girdiğinde ürünler karışımı meydana gelir. Ancak kontrol altında e.n. = 140–141 °C olan anhidro-formaldehitanilin ana ürün olarak sentezlenebilir. Metilen anilin Schiff bazının hipotetik trimeri (C₆H₅N:CH₂)₃ olan bu bileşik trialkil trimetilentriaminlere analog halka yapıya sahiptir :

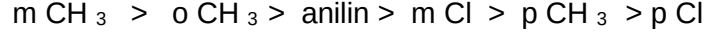


Anhidro-formaldehit Anilin

Anhidro–formaldehit anilin, erimiş kamforda 170°C'ye ısıtıldığında yaklaşık olarak metilenanilin dimerine karşılık gelen bir molekül ağırlığı vermektedir.

Ogata ve grubu yaptığı hız çalışmalarına göre ; anilin–formaldehit reaksiyonu birincil olarak ise formaldehit ve metilenanilin toplam konsantrasyonuna, ikincil olarak ise

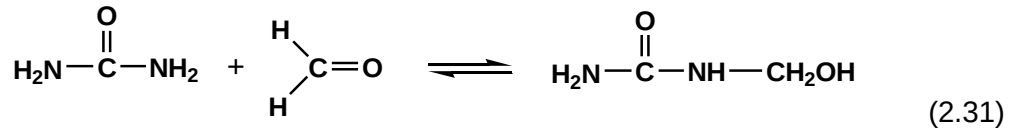
anilinin başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır. Anilin çekirdeğinde bulunan substituentlere bağlı olarak reaksiyon hızındaki azalma aşağıdaki sırayı takip eder :



2.4.1.2. Üre Formaldehit Reaksiyonları

Üre ile formaldehitin reaksiyonları sonucunda katılma ve kondenzasyon ürünleri oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar üç aşamada incelenebilir : (1) hidroksimetil bileşiklerinin eldesi (2) hidroksimetil bileşiklerinin biraraya gelerek oligomerleri meydana getirmeleri (3) oligomerlerin tersinmez reaksiyon ile ağ-yapı oluşturmaları.

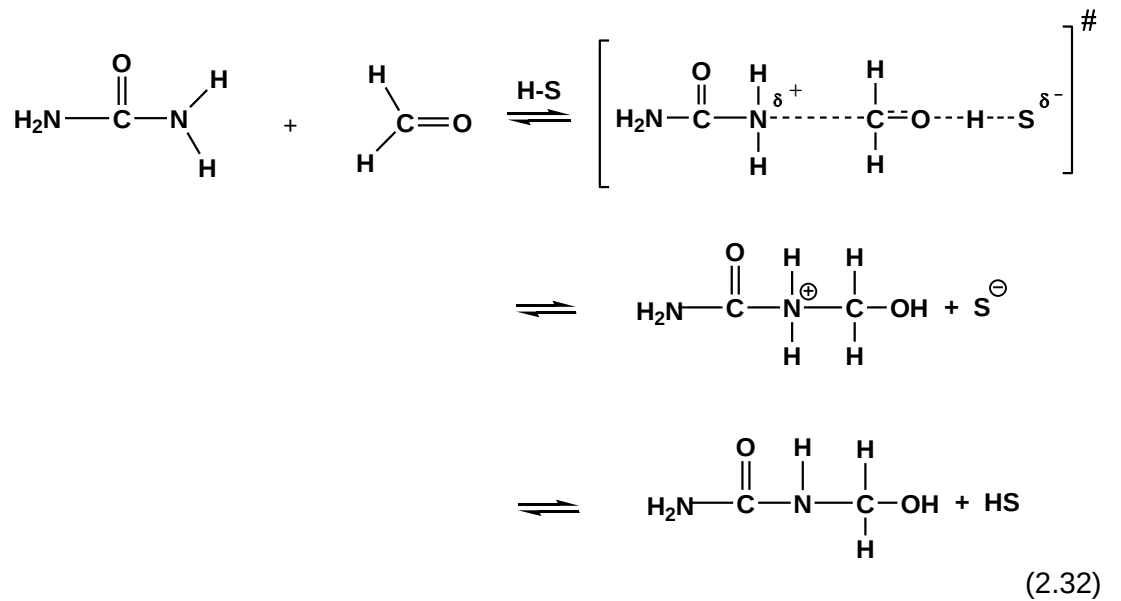
Aminoplastik kondenzasyonunun ilk aşamasında hidroksimetil bileşikleri meydana gelir :



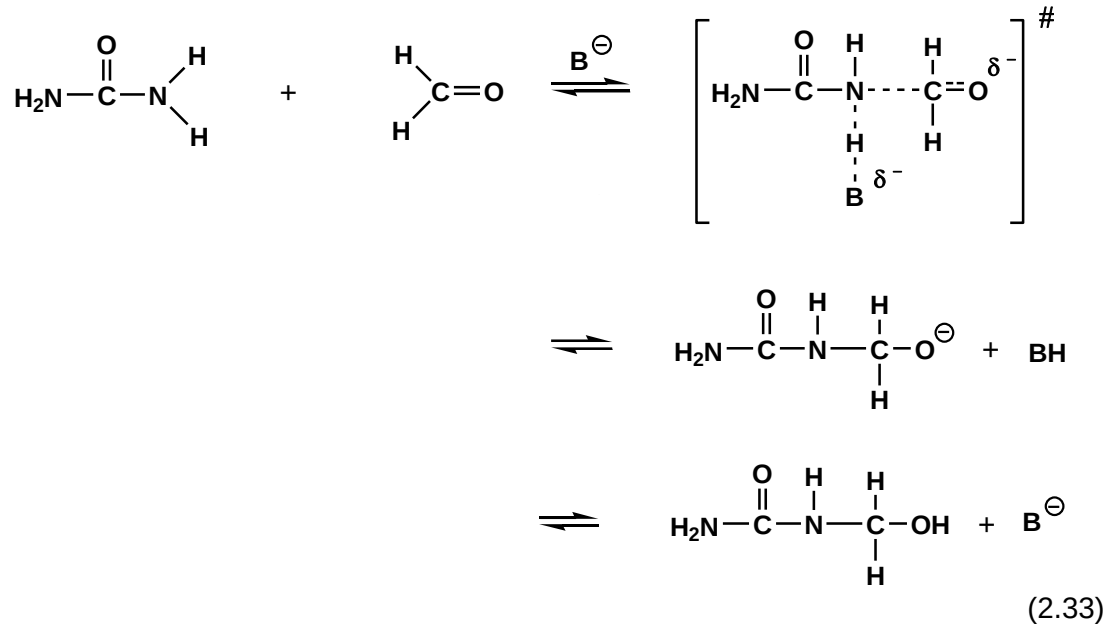
Formaldehit aşırısında tüm hidrojen atomları hidroksimetil (metilol) grupları ile yer değiştirebilir. Reaksiyon ürünlerinden olan monometilol ve dimetilol üreler saf olarak elde edilmişlerdir [23].

Formaldehit katılması asit veya bazlarla katalizlenebilen bir denge reaksiyonudur [23-26]. Her iki durumda da geçiş hallerinin olduğu basamaklar en yavaş ilerler.

I. Asidik Katalizlenme :



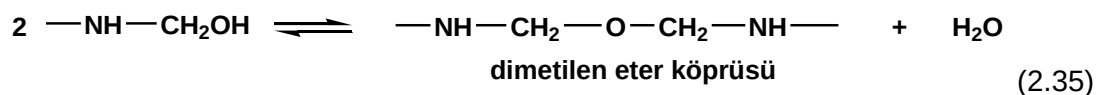
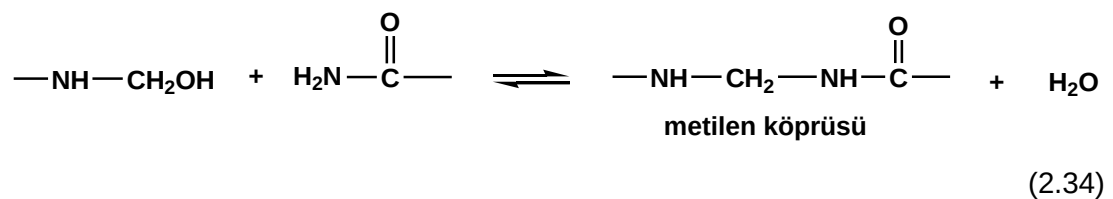
II. Bazik Katalizlenme :



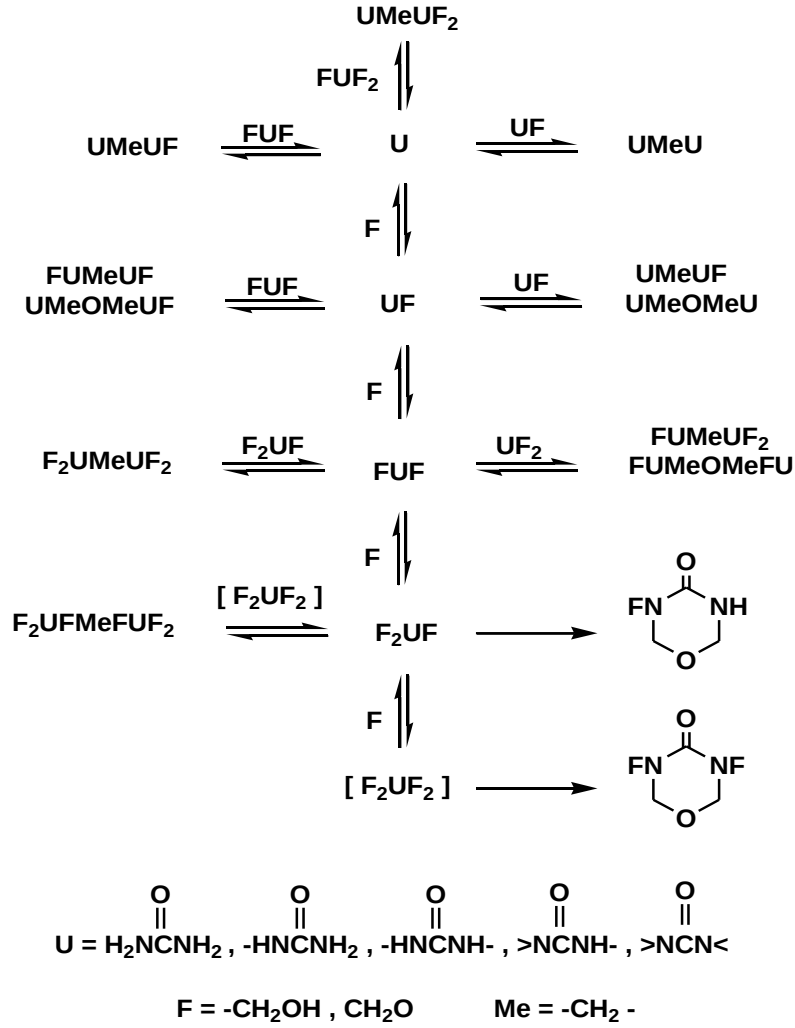
Kinetik çalışmalara göre hidroksimetilasyon oluşum hızı katalizör miktarı ile doğru orantılıdır.

Amin grubunun elektron yoğunluğu azaldıkça hidroksimetilol oluşum hızı da azalmaktadır. Metilol bileşiklerinin yarılması tersinir bir reaksiyondur ve aynı koşullarda oluşmaktadır. Denge büyük ölçüde ; sıcaklık, üre/formaldehit mol oranına, konsantrasyona ve reaktanların yapısına bağlıdır.

İkinci aşamada hidroksimetilol bileşikleri moleküllerarası kondenzasyon ile oligomerler meydana getirirler. Isıtıldıklarında su verirler ve kondenzasyon sonucu metilen veya dimetileneter köprüleri oluştururlar :

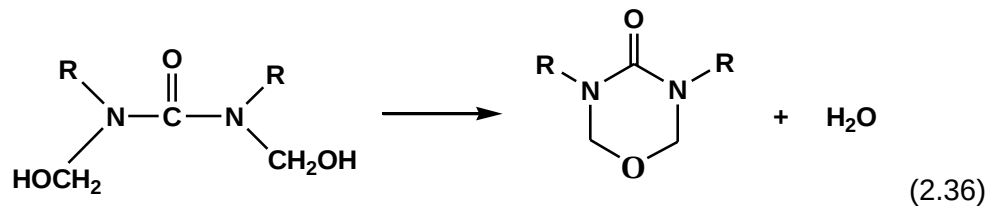


Prensipte üre tetrafonksiyoneldir bu nedenle formaldehit ile olan kondenzasyonu sonucunda karmaşık reaksiyon karışımı verebilir [27] :



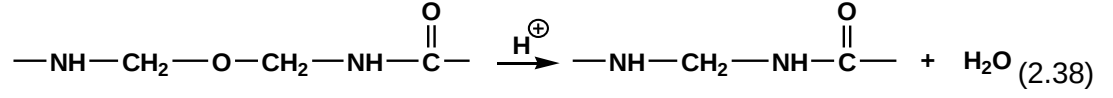
Şekil 2.4. Üre-Formaldehit Reaksiyonları

H.Pasch'a göre 1/2 veya 1/3 oranlarında üre ile formaldehit reaksiyona girdiklerinde monometilol ve dimetilolüreleri verirler. Bunlarla birlikte ortamda % 10-30 kadar siklik eter oluşmaktadır. Uron olarak bilinen bu bileşikler molekülüçi su ayrılması ile meydana gelirler :



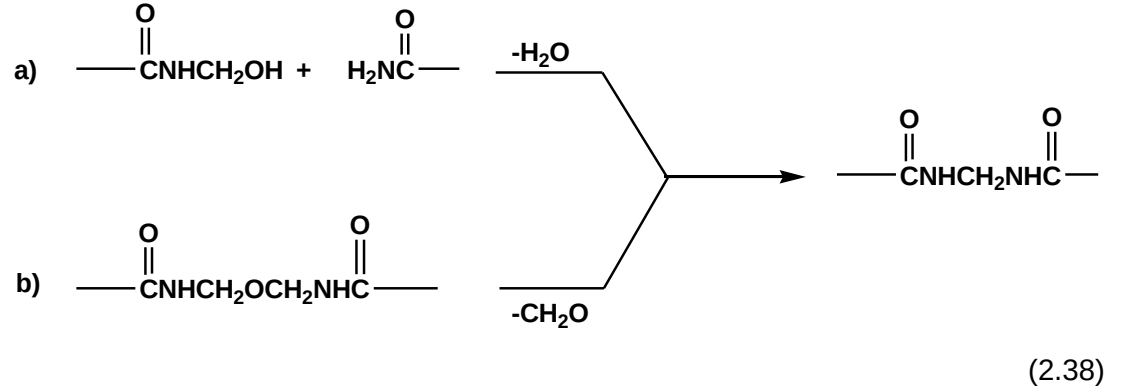
Dimetilen eter köprüleri az miktarda bulunurken metilen köprüleri hiç yoktur. Reaksiyon süresinin uzatılması oluşacak kompozisyonlar üzerindeki etkisi çok azdır. Uronlar sadece pH>7'de oluşurlar. Alkali çözeltilerdeki diğer primer ürünler hidroksimetil ve eter bileşikleridir. Metilen köprüleri çok nadir oluşur. Asidik reaksiyon şartları altında kondenzasyon reaksiyonu daha hızlı gerçekleşir ve esas

olarak metilen köprüleri oluşur. $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ köprüleri yarıma eğilimi gösterir ve metilen köprü oluşumu ile daha büyük oligomerler meydana gelir [28] :

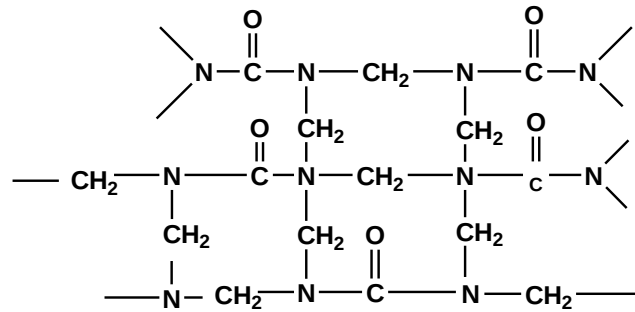


Üre-formaldehit reçinelerinin oda sıcaklığındaki pH, konsantrasyon ve üre/formaldehit oranına bağlı olarak reaksiyonu sonucu oluşan yapıları Chuang ve Maciel tarafından yayınlanmıştır [29].

Üre-formaldehit reçinesi ; üç-boyutlu moleküler ağ-yapılar oluşturabilir. Çapraz bağlanmalar iki reaksiyon üzerinden gidebilir [27] :



Hidroksimetil bileşiği serbest üre ile reaksiyona girer ve su çıkışı ile metilendiüre oluşur (a), metilen köprü oluşumu için diğer yol ise formaldehit çıkışı ile dimetilen eter bağ oluşumudur (b). Her iki reaksiyon asidik ortamda veya yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir [30]. Teorik olarak sadece metilen bağları içeren ağ-yapılı termoset polimer oluşur :



Şekil 2.5. Üre-Formaldehit Reçinesi

Gerçekte yapı teorik olandan çok farklıdır. Son aşama ile ele geçen ürünlerde metilen köprüleri dışında, dimetilen eter bağları, serbest hidroksimetil grupları, reaksiyona girmemiş imin grupları v.s. vardır.

Asitli ortamda 100°C'de küring metilol ve dimetilen eter gruplarının metilen köprülerinin oluşumu ile sonuçlanır.

Çapraz bağ düzeyi sisteme n-bütanol gibi bir monofonksiyonel alkol katılarak ya da kondenzasyon düşük sıcaklıklarda ve bazik koşullarda gerçekleştirilerek kontrol edilir [31].

2.4.2. Keton Formaldehit Reaksiyonları

Kondenzasyon: Keton formaldehit ile önce monometilol bileşikleri verir. Bu monometilol bileşikleri daha sonra, formaldehit/keton mol oranına, ortamın sıcaklığına, katalizatörün cinsine ve konsatrasyonuna göre ;

- a) İkinci bir formaldehit ile yeni aldol kondenzasyonu sonucunda dimetilol bileşiğini ;
- b) İkinci bir ketonla reaksiyonu sonucunda bis-keton türünde ürünler verebilirler.

Formaldehit ortama yavaş yavaş ilave edilirse aldehitin kendisi ile reaksiyona girmesini en az düzeye indirmektedir. 1933 yılında Almanya'da H.Gault ve L.A. Germann tarafından incelenen 1 mol asetonun 2 mol formaldehit ile reaksiyonundan ele geçen 1,1-dimetilol asetonun 1 mol su kaybetmesi ile α -hidroksimetil vinil keton ele geçmiştir. Aynı kişiler tarafından 1936 yılında yapılan bir sonraki çalışmada ise ele geçen dimetilolün ancak distilasyona tabii tutulması ile 1 mol su kaybedeceği gösterilmiştir [32].

Bir başka çalışmada ise aseton ve formaldehitin Ca(OH)_2 ile beraber verdiği aldol tipi reaksiyonunda 1,1,1-trimetilol aseton elde edilmiştir [33].

Keton olarak butanon alınan diğer bir çalışmada, formaldehit ile butanonun bazik ortamda metilol ve türevlerini vermiştir. Bütanon / formaldehit oranına, sıcaklığa, ortamın pH'ına bağlı olarak ; mono metilol, dimetilol, bis keton bileşiği ve reçine elde edilmiştir. Bütanon / formaldehit reaksiyonunda $\text{pH} < 13,5$ ise düşük molekül ağırlıklı reçine elde edilir.

Formaldehit/keton mol oranı, ortamın sıcaklığı, katalizatörün cinsi ve konsatrasyonuna göre metilol bileşikleri veya reçine elde edilir. Ayrıca aldol kondenzasyonu reaksiyonu yanında, Canizzaro reaksiyonu, halkalaşma reaksiyonları ve asetal oluşumu gibi yan reaksiyonlar ortaya çıkabilir.

2.5. Amin Reçineleri

Amin reçineleri ; amin ($-\text{NH}_2$) grubu ihtiva eden bir bileşik ile bir aldehitin bir araya gelerek oluşturdukları termoset polimerlerdir. Amin reçinelerin çoğu üre veya

melaminin formaldehit ile olan reaksiyonundan elde edilir. Bununla birlikte formaldehit ; aminler, amidler ve aminotriazinlerle de birleşerek faydalı ürünler meydana getirir.

Ticari yönden önemli ilk amin reçinesi 1930'larda, fenol–formaldehit reçine eldesinden 20 yıl sonra, sentezlendi [7].

Amin reçine ve plastiklerin cazip yönlerinden biri kuring öncesi suda çözünür olmaları. Böylelikle diğer malzemelere kolay uygulanırlar. Renksiz olmalarından dolayı boya ve pigmentlerin yardımıyla renk çeşitliliği sağlanır. Kuring sonrası çözücülere karşı olan yüksek dirençleri, sert, abrazyona ve ısıya karşı dayanıklı olmaları önemli özellikleri arasındadır. Bununla birlikte amin reçinelerinin uygulanması esnasında bazı kısıtlamalar görülebilir. Kuring sırasında ve sonrasında formaldehit açığa çıkar (köpük kullanılan yalıtımlarda görülür). Üre kalıpları açık havada zor havalandırılır. Nemli ve kuru ortam koşullarının birarada görüldüğü ortamlarda yüzeyde çatlaklar oluşur. Melamin kalıplar nispeten daha kolay havalanır.

Amin reçineler endüstriye çeşitli faydalı ürünler kazandırmıştır. Yapıştırıcılar, yer döşemeleri ve mobilya montaj malzemeleri pazarın büyük kısmını oluşturur. Amin reçinelerin bir kısmı malzeme modifikasyonunda kullanılır. Örneğin; dihidroksietilen–üre amin reçinesi tekstil sanayiinde keten ve suni ipek kumaşlarına eklenerek giysilerin kullanma ve yıkama kalitelerini artırır [7,38]. Buruşmalarını, çekmelerini ve sert kalmalarını önler, alev almalarını geciktirir ve suyu uzaklaştırabilme özelliği kazandırır. Otomobillerin dış lastikleri amin reçineleri ile güçlendirilir, kauçuk ve lastik şerit arasındaki adhezyon sağlanır. Dacron poliesterden üretilen yelkenler amin reçinesi ile muamele edildiğinde yarış yelkenlisi daha hızlı hareket eder. Amin reçinesi ile kağıdın ıslakken dahi sağlam kalması, sürtünme ve çatlamalardan korunması sağlanır. Amin reçine bazlı kalıplar, elektrikli aletler, şişe ve kavanoz kapakları ve düğmelerde kullanılır.

2.5.1. Anilin Formaldehit Reçinesi

Anilin–formaldehit reçineleri anilin ve formaldehitin asit çözeltisindeki kondenzasyonu ile oluşan bir amin reçinesidir. Reçineler termoplastiktir ve koyu kırmızı-kahve renkli yapraklar şeklinde kalıplanabilirler. Baskı kalıpları ve laminat yalıtkan malzemeler olarak kullanımları vardır. Bu reçinelerden elde edilen malzemeler yüksek dielektrik özellikte olup bu özelliklerini geniş bir frekans aralığında ve çok rutubetli koşullarda dahi korurlar [6,7,38]. Ayrıca diğer reçinelerin modifikasyonunda kullanılırlar.

2.5.2. Üre Formaldehit Reçinesi

Üre ve formaldehitten elde edilen ilk kondenzasyon ürünleri 1884'de B.Tollens ve 1887'de C. Goldschmidt tarafından elde edilmiştir. Kırk yıl sonra F. Pollak ve K. Ripper renksiz, şeffaf kalıplama bileşikler elde etmeyi başardılar ; fakat yetersiz su direncinden dolayı yaygın kullanımı olmadı. 1924'de ilk önemli ticari reçine elde edildi ve E. C. Rossiter patentini aldı [23].

Üretilen üre-formaldehit reçine miktarının büyük bölümü yapışkan ve bağlayıcı eldesinde kullanılır. Bunun dışında, kalıplama bileşiklerinin yapımı, kağıt endüstrisi, yüzey kaplama ve köpük üretiminde uygulama alanı bulur. Renksiz olan bu reçineler kullanım alanlarına göre renklendirilirler ve dekoratif amaçlarda kullanılır.

2.6. Ketonik Reçineler

α -hidrojeni içeren ketonlar, formaldehit ile aldol kondenzasyonu için gerekli şartlardan daha kuvvetli şartlarda reaksiyona sokulursa keton formaldehit reçineleri oluşur.

Keton reçineleri 1920 başlarından beri ticari olarak vardır. Bugüne kadar aseton, metil etil keton, sikloheksanon ve asetofenon gibi ketonların formaldehit ile kondenzasyon ürünü pratik önem kazanmıştır.

Küçük molekülü ketonların formaldehit ile kondenzasyonunda reçineleşme tercihen iki kademede yürütülür. Reaksiyonun birinci basamağı, ekseriya suda çözünen katılma ürünlerinin elde edilmesidir ve en iyi pH=9–10 da sağlanır. Baz olarak NaOH katıldığında kolayca çözünmeyen karışık yapılı ve ekseriya renkli ürünler ele geçer.

Formaldehit ile yapılan tüm kondenzasyonlarda alkali çözeltinin pH değeri sürekli kontrol edilmelidir zira yan reaksiyon olan Cannizzaro reaksiyonuyla formaldehit sürekli alkali kaybeder.

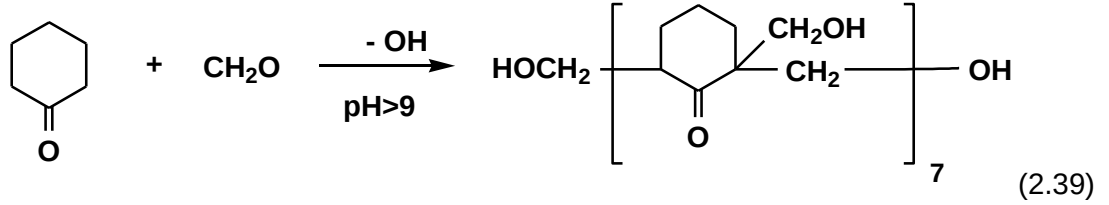
Birinci basamakta oluşan katılma ürünlerini takip eden kondenzasyon, çoğu kez zayıf alkali çözeltide sıcakta yapılır.

Yapay reçineler termoplastik ve termoset reçineleri olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler. Termoplastik reçineler ısı ile yumuşar, kolay şekil alır ve yapışır. Isı ile sertleşen reçinelerin çoğu polikondenzasyonla elde edilir. Termoset reçineler tekrar ısıtma ile yumuşamazlar. Ticari reçineler ise düşük molekül ağırlıklı, kolay ufalanabilir termoplastik katılardır. Termoplastik ketonik reçineler, kaplama endüstrisinde, yapışkan hazırlamada katkı maddesi olarak kullanılırlar, tek başlarına

kullanılmazlar. Boya, vernik, mürekkep sanayiinde, yüzey kaplamada parlaklık kazandırılması ve bağlayıcı olarak kullanılırlar.

2.6.1. Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi

Sikloheksanon gibi halka yapılı alifatik ketonlardan formaldehit ile yapıştırıcı olarak kullanılan termoplastik reçine elde edilir.



Sikloheksanon formaldehit reçinesi mumlarda kullanılan boyaların bağlayıcısı olarak ve dekoratif mum üretiminde yüzey direnci sağlamak için de kullanılır [39].

Otomobil sanayiinde de aşınmaya karşı direnç sağlamak için sikloheksanon-formaldehit reçinesinden elde edilen NCO– sonlu prepolimerler katkı maddesi olarak kullanılırlar [40].

2.7. Ketonik Reçinelerin In Situ Modifikasyonları

Ketonik reçine üretiminde esas bileşikler keton ve formaldehittir. Ortama formaldehit ile reaksiyon veren bileşikler katılırsa bu bileşik de formaldehit ile kondenzasyona girerek metilol türü bileşikler oluşturabilir ve reaksiyon ortamında başlangıçta keton metiloller ile karışım halinde bulunur. Reaksiyonun ileri aşamalarında bu metiloller kondenzasyona girerek kopolimer meydana gelebilir. Formaldehit ile reaksiyona giren bileşik olarak bisfenol A' yı ele alırsak ; reçineleşmenin başlangıcında oluşacak metiloller hem sikloheksanon metilolü hem de bisfenol A'nın metilolüdür. Kondenzasyon sonunda meydana gelen reçine yapısında hem keton hem bisfenol A molekülleri bulunur. Keton dışındaki formaldehit ile reaksiyona giren bileşiklerin miktarı ketona kıyasla % 10–20 civarında alındığı için oluşan kopolimer, ketonik-reçineden farklı ve reçinelerin molekül ağırlıkları 1000 gibi düşük değerlerde olması nedeni ile kopolimer olarak tanımlanmamıştır.

2.8. İletken Malzemeler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri,

esneklikleri, estetik görüntüleri hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir.

Metaller ; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Korozyon metaller için önemli bir sorundur.

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur.

Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Bu yaklaşımlarda polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korurken iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır. H.Shirakawa 1974'te Ziegler–Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında Shirakawa, A.J.Hegeer ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Bu değer, yalıtkan karakterli iletkenliği olan 10^{-18} S/cm den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerinin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır.

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N–vinilkarbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte ; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. İletken polimerler içerisinde polipirol ve polianilinin özel bir yeri vardır ve bu iki polimer organik metal olarak adlandırılır.

İletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve paketleme malzemelerinin yapımı sayılabilir. Ayrıca, transistör, diod, düz televizyon ekranı ve güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımına da uygundurlar. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar.

Günümüzde iletken polimerler, polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusudur. Bu nedenle, iletken polimerlere yönelik araştırmaların gelişimine bağlı

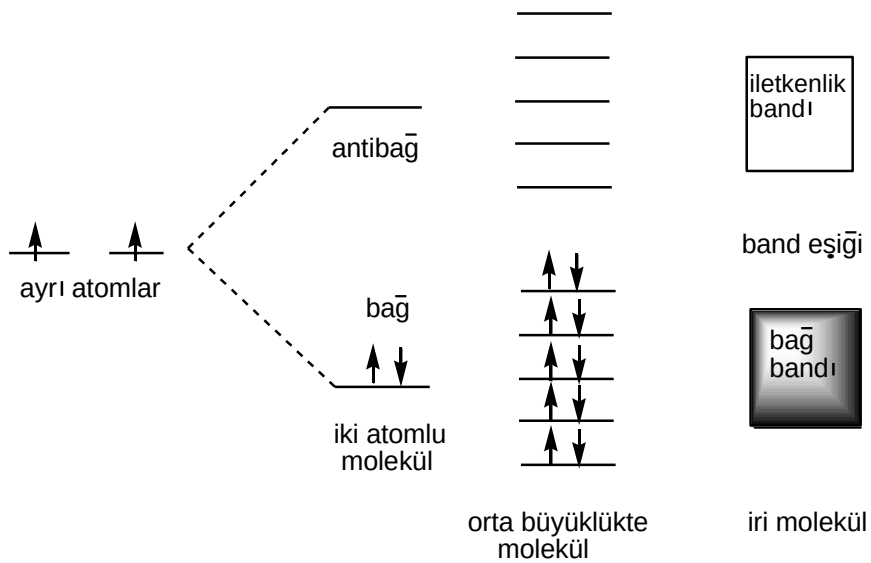
olarak *doplama* veya *dop etme (doping)*, *dopant*, *andoplama* veya *andop etme (undoping)*, *hoping (hopping)* gibi yeni kavramlar kullanılmaya başlanmıştır.

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Dop işlemiyle polimer yapısına iletkenliğini sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir.

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, plianilin, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. Elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramsal yaklaşımlardan birisi olan band kuramı geliştirilmiştir.

Band Kuramı

Birer elektronu bulunan benzer iki atomun biraraya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri şekilde gösterilmiştir. Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu *bağ enerji düzeyi (bağ orbitali)* ve boş olan *antibağ enerji düzeyi (antibağ orbitali)*. Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler.



Şekil 2.6. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri

Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, *bağ bandı* veya *valens bandı* denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler.

Bağ bandı oluşumuna bezer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturur (*iletkenlik bandı*) oluşturur. Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır.

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa *band eşiği* (*band aralığı*), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise *band eşik enerjisi* adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir.



Şekil 2.7. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı

Yarı-iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri 10^{-6} – 10^{-2} S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zincir üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı-iletkenlik gösterebilirler.

Yarı-iletken polimerlerde valens bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı

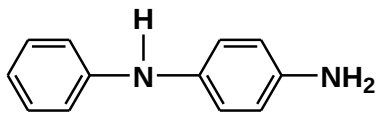
içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönelir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektrik bu yolla ileten maddelere intrinsik yarı-iletkenler denir ve iletkenlikleri sıcaklık ya da ışık yoğunluğunun artışıyla yükselir.

Serbest elektron oluşturma yollarından ikincisi, dıştan yapılan bir etkiyle, dıştan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir.

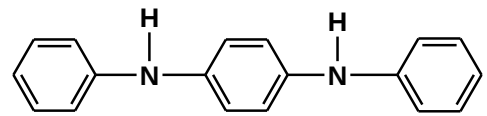
Önceden tanımlandığı gibi, bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya elektron uzaklaştırılmasına *doplama* veya *dop etme* denir, ve dop işleminden geçirilen polimer dop edilmiş olur. Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler. Dop işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür. İltken polimerler dop edilmiş halinden andop edilerek yeniden yalıtkan şekline dönüştürülebilir. Örneğin, sentezinde HCl kullanılarak klor iyonlarıyla (dopant) dop edilmiş iletken haldeki polianilin, 2M NaOH içerisinde bekletildiğinde dopant uzaklaşır ve polimer iletkenliğini kaybeder.

2.8.1. İletken Malzeme Olarak Oligoanilinler

Anilinin dimeri olan 1,4-aminodifenil (Şekil 2.8) 10^{-4} S/cm, trimer formu olan N,N'-difenil-1,4-fenilendiamin (Şekil 2.9) 10^{-4} S/cm iletkenliklere sahip oluklarından organik yarı iletken malzemeler olarak bilinirler :



Şekil 2.8. 1,4-aminodifenil



Şekil 2.9. N,N'-difenil-1,4-fenilendiamin

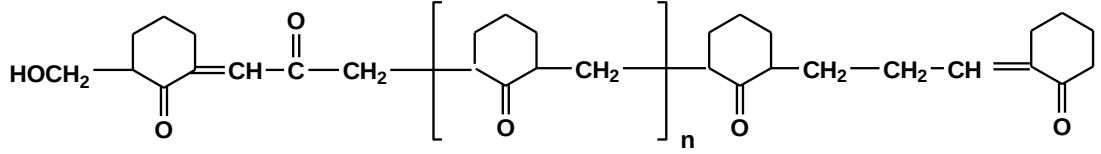
Anilin, N,N'-difenil-p-fenilendiamin ve 4,4'-bis(fenilenamino) difenilamin bileşikleri ve onların N-metil türevlerinin iyotlu kompleksleri 1969 yıllarında sentezlenmiş ve en iyi iletkenlikleri 2.10^{-1} S/cm olarak bulunmuştur [41].

Trimer ve dimer anilin bileşikleri kauçuk sektöründe antioksidan ve stabilizatör olarak kullanılabilir. Aromatik amin substitue bileşikler hidroksil substitue olanlardan genellikle daha fazla antioksidan özelliktedir [42].

2.9. İletken Reçineler

Ketonik reçinelerinin iletkenlik özellikleri ; 1999 yılında Ang. Macromol. Chem. dergisinde yayınlanan “In Situ Modified Reactive Cyclohexanone–Formaldehyde Resins” başlıklı makalede verilmiştir [43]. Buna göre sikloheksanon-formaldehit reçinesinin iletkenliği $1,79 \times 10^{-7}$ S/cm dir.

Sikloheksanon-formaldehit reçinesinin asetaldehit ile modifikasyonu sonucu elde edilen reçine en yüksek iletkenlik değerine sahiptir, 3×10^{-3} S/cm. Bu reçinenin yapısı aşağıdaki gibidir :



Şekil 2.10. Sikloheksanon-Asetaldehit-Formaldehit Reçinesi

Benzaldehit, p-krezol, 1,4-sikloheksandiol ile modifiye CF reçinesinin iletkenlik değeri 10^{-7} S/cm civarındadır. o-krezol, akrilamid ile modifiye CF reçinesinin iletkenlik değeri 10^{-12} – 10^{-10} S/cm dir. Glioksal modifiye CF reçinesinin iletkenlik değeri 10^{-4} dür. Bu verilerden de anlaşıldığı gibi ketonik reçineler yarı iletken malzemeler olarak sınıflandırılabilir. 10^{-4} ve 10^{-3} değerleri ise oldukça iyidir ve bu malzemelere organik metal denebilir [44]. Prol ve oligoprol modifiye ketonik reçineler sentezlenmiş ve en iyi iletkenlik değeri 10^{-5} S/cm olarak bulunmuştur [21].

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Anilin	:	Aldrich
4–vinilanilin	:	Aldrich
1,4–aminodifenilamin	:	Fluka Chemica
N,N'–difenil-1,4-fenilendiamin	:	Fluka Chemica
Formaldehit	:	J. T. Baker
Sikloheksan	:	Merck
Sikloheksanon	:	Fluka Chemica
Sodyum Hidroksit	:	Fluka Chemica
Üre	:	Aldrich

3.2. Kullanılan Genel Teknikler ve Aletler

3.2.1. FT- IR Spektrofotometresi

IR spektrumları, JASCO FT-IR 5300 cihazında KBR diskleri ile kaydedilmiş, dalga sayısı cm^{-1} cinsinden verilmiştir.

3.2.2. NMR Spektrofotometresi

^1H -NMR spektrumları Bruker (250 MHz) cihazda çekilmiş ve çözücü olarak CDCl_3 ve DMSO-d_6 kullanılmıştır.

3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Reçinelerin camsı geçiş (T_g) ve erime noktaları (T_m) değerleri Perkin-Elmer DSC-6 cihazı ile ölçülmüştür. Isıtma azot atmosferi altında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Reçinelerin jel geçirgenlik kromatografileri, Agilent pompa (Model 1100 ve 1200), Waters diferansiyel refraktometre ve dört sitirajel kolon içeren GPC kullanılarak saptandı. Taşıyıcı faz olarak, akış hızı 35°C 'de $0,3 \text{ ml}/\text{dk}$ olan tetrahidrofuran kullanıldı.

3.2.5. İletkenlik Ölçümü

Ürünlerin elektriksel iletkenliklerinin ölçümü için 5-7 ton basınç kullanılarak ince peletler hazırlanmıştır. İletkenlik ölçümleri Dört Prob Tekniği (Four Probe Technique) kullanılarak aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır :

$$\sigma = V^{-1} * I (\ln 2 / \pi dn)$$

V, volt cinsinden potansiyel ; I amper cinsinden akım ; dn ise örneğin cm cinsinden pelet kalınlığıdır.

3.3. Reçinelerin Üretimi

3.3.1. Anilin – Formaldehit Reçineleri (AnF-R)

a) 2,5 ml formalin ve 2 ml (0,02 mol) anilinden oluşan karışım 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Karıştırma işlemi devam ederken ortama 5 ml formalin (toplam 0,1 mol) damla damla ilave edilir. Su banyosunda bulunan sistemin reaksiyon sıcaklığının 60–70°C a gelmesi sağlanır. % 20 ' lik NaOH çözeltisi 1 ml damlatılarak pH kontrolü yapılır ve pH'ın 11–12 olmasına dikkat edilir. Reaksiyon üç saat sonunda tamamlanır. Dibe çöken macun kıvamındaki reçine 5–6 kez ılık su ile yıkanır. Reçine etüvde 3 saat 70°C 'de tutulduktan sonra, vakum etüvünde 60°C 'de 4 saat kurutulur. Sonunda açık krem renkli katı reçine ele geçer.

b) Aynı çalışma anilin/formaldehit mol oranı 1/2.5 ve 1/2 olacak şekilde tekrar edilmiştir.

3.3.2. N,N' – difenil -1,4 – fenilendiamin – Formaldehit Reçinesi (TrimerAnF-R)

2,5 ml formalin ve 2,5 g (0,01 mol) N,N'–difenil-1,4–fenilendiamin ve 15ml siklohekzandan oluşan karışım 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Karıştırma işlemi devam ederken ortama 10 ml formalin (0.17 mol) damla damla ilave edilir. Su banyosunda bulunan sistemin 60–70°C sıcaklığa gelmesi sağlanır. % 20'lik NaOH çözeltisinden 1 ml damlatılarak ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Belirli aralıklarla pH kontrolü yapılarak pH=11–12 olmasına dikkat edilir. Reaksiyon üç saat sonunda tamamlanır. Dibe çöken koyu gri renkli reçine 5–6 kez soğuk su ile yıkanır. Macun kıvamındaki reçine etüvde 3 saat 70°C'de tutulduktan sonra, vakum etüvünde 60°C 'de 4 saat kurutulur. Sonunda parlak, koyu gri renkli katı reçine ele geçer.

3.4. Sikloheksanon – Formaldehit Reçnesinin İn Situ Modifikasyonları

CF reçnesi üretmek üzere hazırlanan sikloheksanon, formaldehit ve sikloheksan içeren reaksiyon karışımına bazik ortamda ve 70°C sıcaklıkta ayrı ayrı anilin, anilinin dimeri ve trimeri ilave edilmiştir.

3.4.1. Anilin -Sikloheksanon – Formaldehit Reçnesi (AnCF-R)

a) 2,5 ml formalin, 8 ml (0,08 mol) sikloheksanon 2 ml (0,02 mol) anilin ve 3 ml sikloheksandan oluşan karışım 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Karıştırma işlemi devam ederken ortama 10 ml formalin (toplam 0,17 mol) damla damla ilave edilir. Su banyosunda bulunan sistemin 60–70°C sıcaklığa gelmesi sağlanır. % 20'lik NaOH çözeltisi 1 ml damlatılarak ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Belirli aralıklarla pH kontrolü yapılarak pH=11–12 olmasına dikkat edilir. Reaksiyon üç saat sonunda tamamlanır. Dibe çöken reçine 5–6 kez soğuk su ile yıkanır. Macun kıvamındaki reçine etüvde 4 saat 70°C 'de tutulduktan sonra , vakum etüvünde 60°C ' de 4 saat kurutulur. Sonunda açık sarı renkli katı reçine ele geçer.

b) Yukarıdaki çalışmanın mol oranları Sikloheksanon/Anilin/Formaldehit 4/1/8.5 olduğu halde bu çalışma Sikloheksanon/Anilin/Formaldehit mol oranları 4/2/8.5 olarak tekrar edildi.

3.4.2. 4-Vinil Anilin - Sikloheksanon–Formaldehit Reçnesi (VAnCF-R)

2,5 ml formalin, 8 ml (0,08 mol) sikloheksanon, 2,5 ml 4-vinilanilin ve 3 ml sikloheksandan oluşan karışım 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Karıştırma işlemi devam ederken ortama 10 ml formalin (toplam 0,17 mol) bu kez damla damla ilave edilir. Su banyosunda bulunan sistemin 60–70°C sıcaklığa gelmesi sağlanır. % 20'lik NaOH çözeltisi 1 ml damlatılarak ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Belirli aralıklarla pH kontrolü yapılarak pH=11–12 olmasına dikkat edilir. Reaksiyon üç saat sonunda tamamlanır. Dibe çöken reçine ise 5–6 kez soğuk su ile yıkanır. İlk yıkamada 1–2 damla derişik H₂SO₄ çözeltisi damlatılarak reçine pH'ı nötrleştirilir. Macun kıvamındaki reçine etüvde 3 saat 70°C 'de tutulduktan sonra, vakum etüvünde 60°C 'de 4 saat kurutulur. Sonunda kırmızıya dönük pembe renkli katı reçine ele geçer.

3.4.3. 4–aminodifenilamin–Sikloheksanon-Formaldehit Reçnesi (DimerAnCFR)

2,5 ml formalin, 8 ml (0,08 mol) sikloheksanon 1,7 g (0,01 mol) 4–aminodifenilamin ve 3 ml sikloheksandan oluşan karışım 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Karıştırma işlemi devam ederken ortama 10 ml

formalin (toplam 0,17 mol) damla damla ilave edilir. Su banyosunda bulunan sistemin 60–70°C sıcaklığa gelmesi sağlanır. % 20'lik NaOH çözeltisi 1 ml damlatılarak ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Belirli aralıklarla pH kontrolü yapılarak pH=11–12 olmasına dikkat edilir. Reaksiyon üç saat sonunda tamamlanır. Dibe çöken reçine ise 5–6 kez soğuk su ile yıkanır. Macun kıvamındaki reçine etüvde 4 saat 70°C 'de tutulduktan sonra, vakum etüvünde 60°C'de 5 saat kurutulur. Sonunda gri-yeşil renkli katı reçine ele geçer.

3.4.4. N,N'-difenil-1,4-fenilendiamin– Sikloheksanon–Formaldehit Reçinesi

2,5 ml formalin, 8 ml (0,08 mol) sikloheksanon 2,5 g (0,01 mol) N,N'-difenil-1,4-fenilendiamin ve 3 ml sikloheksandan oluşan karışım 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Karıştırma işlemi devam ederken ortama 10 ml formalin (toplam 0,17 mol) bu kez damla damla ilave edilir. Su banyosunda bulunan sistemin 60–70°C sıcaklığa gelmesi sağlanır. % 20'lik NaOH çözeltisi 1 ml damlatılarak ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Belirli aralıklarla pH kontrolü yapılarak pH=11–12 olmasına dikkat edilir. Reaksiyon üç saat sonunda tamamlanır. Dibe çöken reçine ise 5–6 kez soğuk su ile yıkanır. İlk yıkamada 1–2 damla derişik H₂SO₄ çözeltisi damlatılarak reçine pH'ı nötrleştirilir. Macun kıvamındaki reçine etüvde 3 saat 70°C'de tutulduktan sonra, vakum etüvünde 60°C'de 4 saat kurutulur. Sonunda sarı-kahve renkli katı reçine ele geçer.

3.5. Üre – Formaldehit Reçinesinin İn Situ Modifikasyonu

Bir amin reçinesi olan üre-formaldehit reçinesi ketonik olanlara benzer şekilde modifiye edilmiştir.

3.5.1. Anilin – Üre- Formaldehit Reçinesi (AnUF-R)

35 ml formalin, 15 g üre (0,25 mol) ve 4,5 ml anilinden (0,05 mol) oluşan karışım 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılır. Su banyosunda bulunan sistemin 60–70°C sıcaklığa gelmesi sağlanır. % 20'lik NaOH çözeltisi 1 ml damlatılarak ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Belirli aralıklarla pH kontrolü yapılarak pH=11–12 olmasına dikkat edilir. Reaksiyon üç saat sonunda tamamlanır. Dibe çöken reçine ise 5–6 kez soğuk su ile yıkanır. İlk yıkamada 1–2 damla derişik H₂SO₄ çözeltisi damlatılarak reçine pH'ı nötrleştirilir. Macun kıvamındaki reçine etüvde 3 saat 50°C'de tutulduktan sonra, vakum etüvünde 60°C'de 4 saat kurutulur. Sonunda açık pembe renkli katı reçine ele geçer.

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Amin Reçineleri

Anilin ve anilin oligomerlerinin bazik koşullarda formaldehit ile olan reaksiyonlarından amin reçineleri sentezlenmiştir. Formaldehit ile termoplastik karakterli ürünler verdiği bilinen anilin üzerinde çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Farklı miktarlarda anilin kullanılarak elde edilen ürünlerin özellikleri karşılaştırılmıştır. Anilin/formaldehit mol oranı 1/2.5 olan reçine, elektriksel özelliği başta olmak üzere, kullanıma en uygun özellikteki reçine olarak belirlenmiştir. İletkenlikleri bakımından önemli olan anilin-formaldehit reçinelerinin bu özelliğinden yararlanarak düşük iletkenlik değerine sahip sikloheksanon-formaldehit reçinesi anilin ile modifiye edilmiş ve daha iletken ketonik reçine elde edilmiştir. Aynı amaçla anilinin trimer formu olan N,N'-difenil-1,4-fenilendiamin ile formaldehit reçinesi üretilmiş ve elektriksel özelliği iyi olan organik solventlerde çözünen reçine ele geçmiştir.

Amin reçineleri içerisinde üre-formaldehit reçinesi ticari önem kazanmıştır. Yapışkan, kalıplama bileşeni, köpük, kağıt, tekstil ve deri endüstrisinde kullanımı yaygındır. Üre-formaldehit reçinesinin üretimi esnasında ortama anilin ilave ederek iletkenliği iyi olan amin modifiye üre formaldehit reçinesi sentezlenmiştir. Ürünün diğer fiziksel özellikleri incelenerek yapısı aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4.1.1. Anilin Formaldehit Reçineleri (AnF-R)

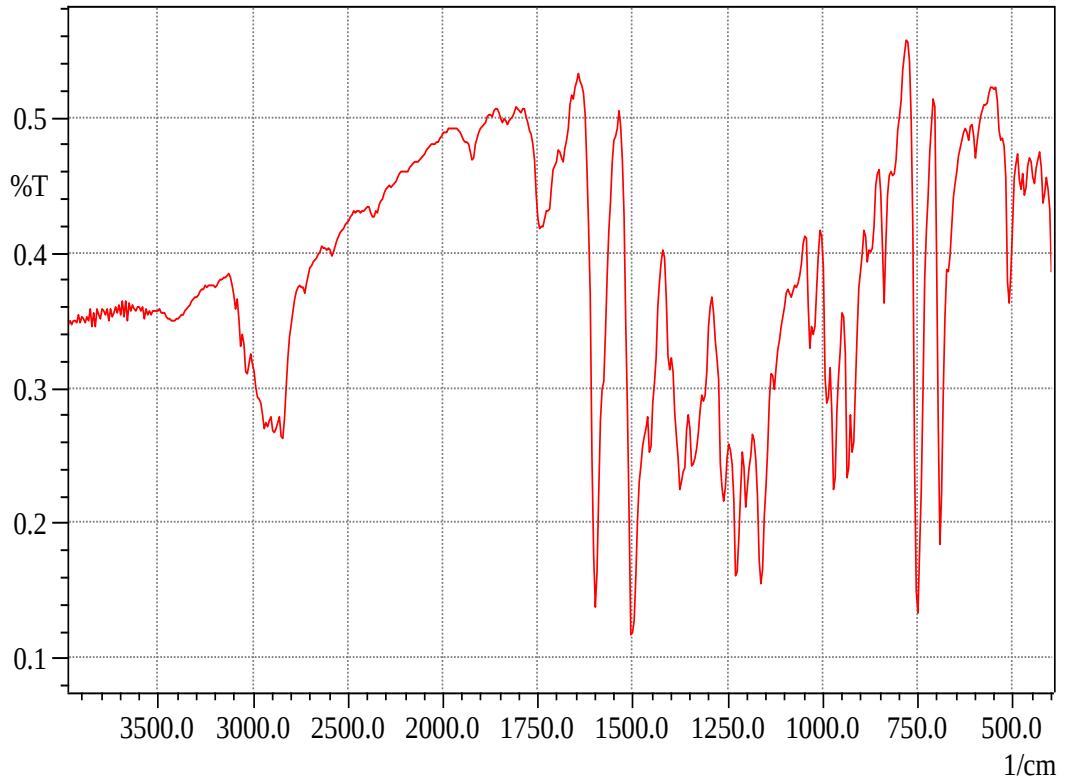
Anilin gibi tek amin grubu içeren bileşikler formaldehit ile reaksiyona girdiklerinde genellikle lineer polimer zincirleri oluşturur. Ancak asit katalizörle, yüksek sıcaklıklarda aromatik anilin halkası formaldehit ile çapraz bağlı polimerler verebilir.

Anilin formaldehit reçinesi bazik ortamda anilin/formaldehit mol oranları 1/5, 1/2.5, 1/2 olarak üç farklı şekilde sentezlenmiştir.

a) 1 / 5 oranında çalışılan anilin formaldehit reçinesinin (AnF-R1) özellikleri :

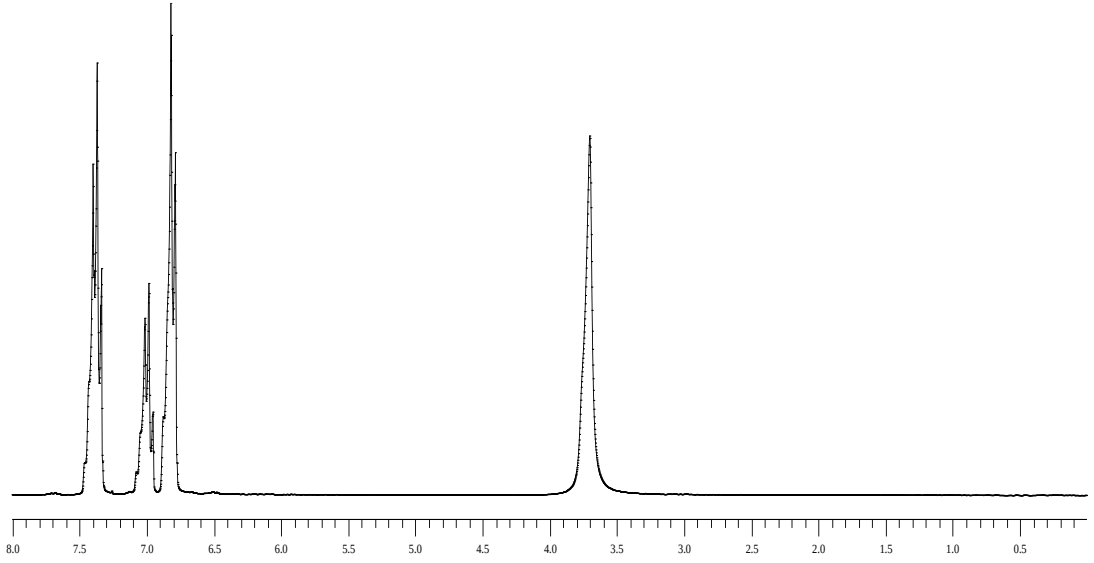
Reçinenin Şekil 4.1'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde ; aromatik H'lerin gerilme hareketinden gelen 3000 cm^{-1} 'nin solundaki pikler, yine bu H'lerin düzlem dışı bükülme hareketinden kaynaklanan $650-750\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, $1550-1625\text{ cm}^{-1}$

civarında görünen aromatik C-C bağına ait pikler ve bunlarla örtüşen aromatik C=C bağının pikleri anilinin aromatik halkasına aittir. 3450 cm^{-1} 'de yayvan -OH bandı ve 1000 cm^{-1} civarındaki pikler, C-O ve reçinenin ucuna bağlı serbest metilol grubunun ($-\text{CH}_2\text{OH}$) varlığını gösterir. 1400 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreşimine aittir. 1750 cm^{-1} 'de görülen pik anilinin çok az da olsa kinona dönüşmüş olabileceğini göstermektedir.

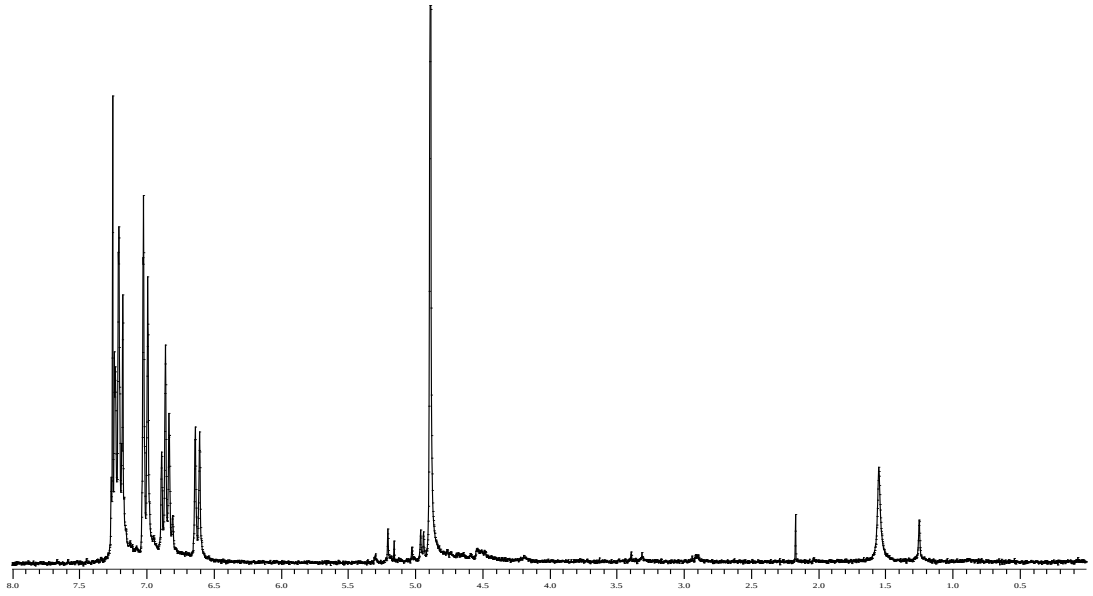


Şekil 4.1. AnF-R1 FT- IR Spektrumu

Anilinin Şekil 4.2 deki ^1H -NMR Spektrumu ve AnF-R1'in Şekil 4.3 deki ^1H -NMR Spektrumu incelendiğinde 6,6-7,3 ppm arasındaki piklerin aromatik halka piklerine ait olduğu gözlemlenmiştir. Anilinin benzen halkasına bağlı hiçbir grup olmasaydı üç farklı yarıllama gözlenmesi gerekirdi (Şekil 4.2). Burada 6.6 ppm'deki bir dubletin bulunması bize benzen ve azot atomları arasında bağlı bir metilen köprüsünün varlığını düşündürmektedir. Solvent olarak kullanılan CDCl_3 'ün 7,26 ppm'deki keskin piki de bu aralıktadır. 4.8 ppm'deki singlet pik azota bağlı metilen köprülerindeki protonlara aittir. Aromatik protonların integrasyon oranı toplamı ile 4.8 ppm'deki azota bağlı metilen köprülerinin integrasyon oranından 1 mol aniline 3 mol formaldehit bağlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. Anilinin CDCl_3 'de ^1H -NMR Spektrumu

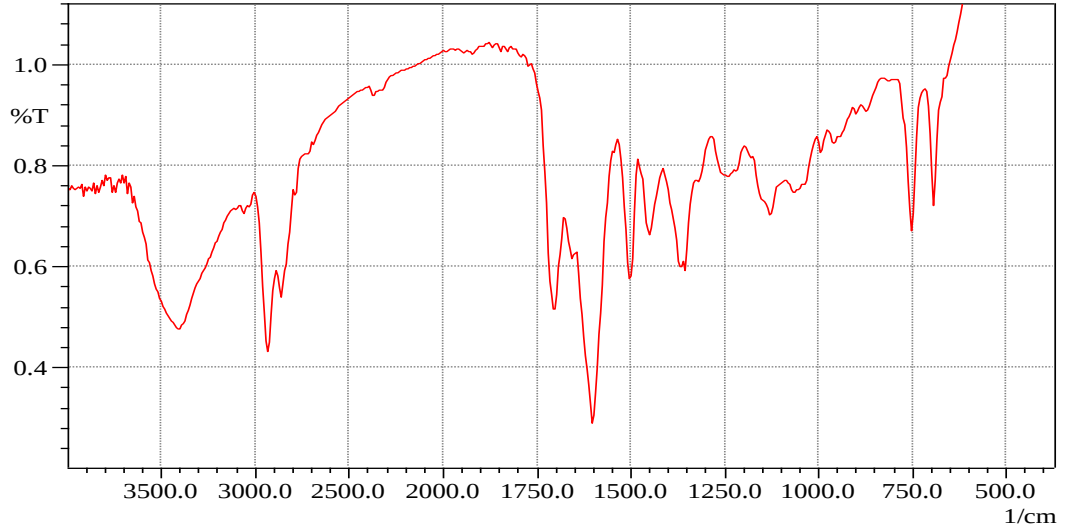


Şekil 4.3 AnF-R1 ^1H -NMR Spektrumu

Elde edilen reçinenin Tablo 4.1 de çözünürlük ve Tablo 4.2 de DSC ve iletkenlik değerleri verilmiştir. Bunlara göre erime noktası $131\text{ }^\circ\text{C}$, iletkenliği 9×10^{-5} olan ve çözünürlüğü kloroformda iyi diğerlerinde pek iyi olmayan açık krem renkli reçine elde edilmiştir.

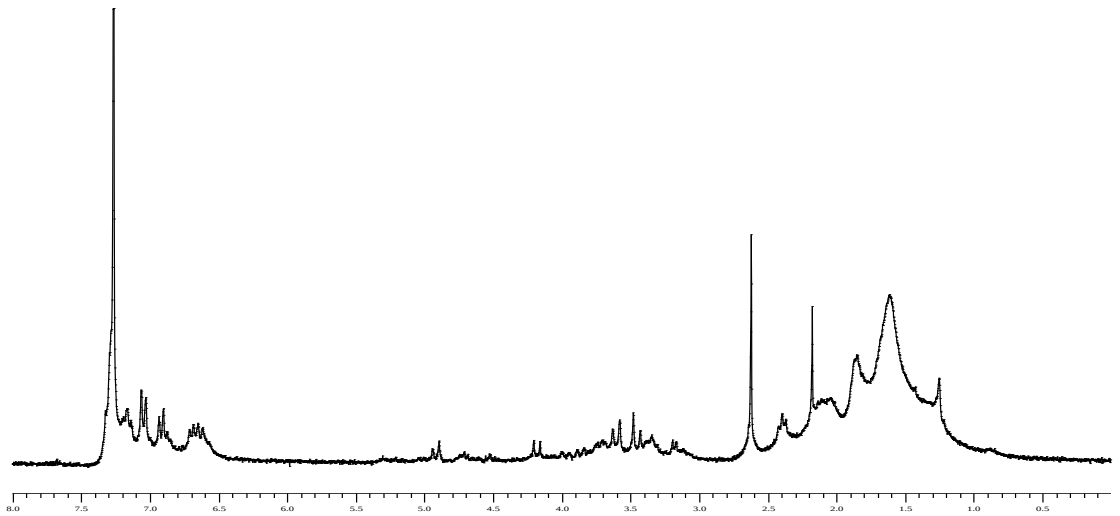
b) 1 / 2.5 oranında çalışılan anilin formaldehit reçinesinin (AnF-R2) özellikleri :

Şekil 4.4'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde AnF-R1 ile benzer pikler verdiği saptanmıştır. Sadece 3450 cm^{-1} de NH ve OH gruplarına ait pik alanı mol oranı 1/2.5 olan AnF-R2 reçinesinde daha büyüktür. Ayrıca 1/5 mol oranında görülen 1750 cm^{-1} 'de görülen pik burada yoktur.



Şekil 4.4. AnF-R2 FT-IR Spektrumu

Şekil 4.5'de $^1\text{H-NMR}$ Spektrumuna bakıldığında AnF-R2 'in 6,6-7,3 ppm arasındaki piklerin aromatik halka piklerine ait olduğu gözlenmiştir. 7,26 ppm'deki, solvent pikidir. 3-5 ppm aralığındaki pikler metilol grubunun protonlarına, metilen köprülerindeki protonlara ve NH protonuna aittir.

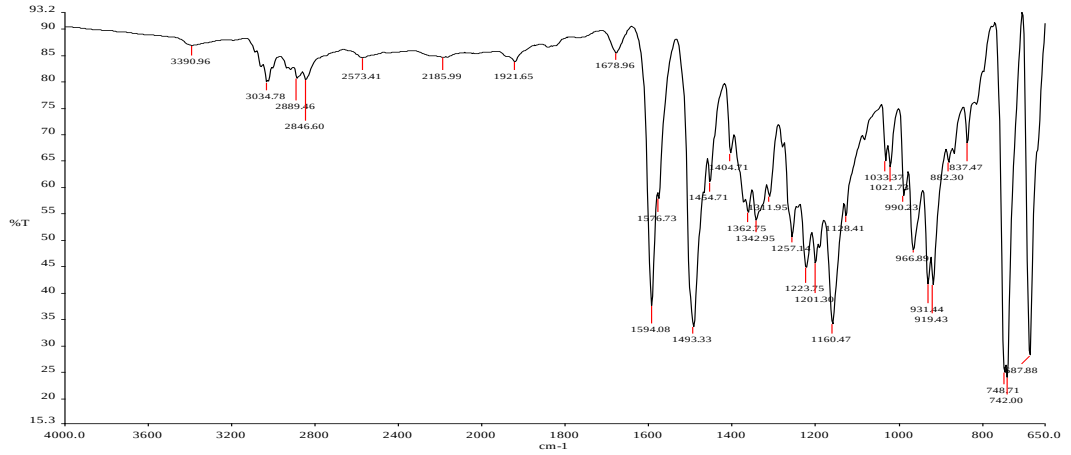


Şekil 4.5. AnF-R2 $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Şekil C.1’de ve Tablo 4.2 ‘de DSC sonucuna göre anilin - formaldehit reçinesinde formaldehit miktarı azaltıldığında T_m değerinin 127°C ’ye düştüğü ve çözünürlüğünün daha iyi olduğu saptanmıştır. İletkenliği $2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ’dir.

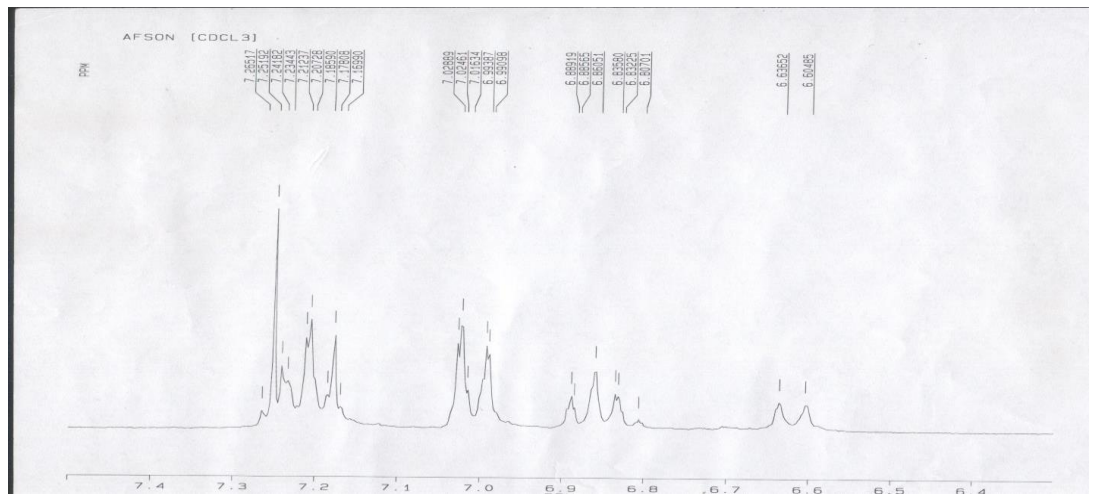
c) 1 / 2 oranında çalışılan anilin formaldehit reçinesinin (AnF-R3) özellikleri :

Anilin / Formaldehit mol oranının literatürde 1/2 kullanılması ile reçinenin iletkenlik özelliğindeki değişikliğin tespiti amacıyla bu deney yapılmıştır. Şekil 4.6’da görüldüğü gibi AnF-R1 ve AnF-R2 reçineleri için karakteristik olan pikler AnF-R3 ‘ün FT-IR spektrumunda mevcuttur.



Şekil 4.6. AnF-R3 FT- IR Spektrumu

Anilin / formaldehit mol oranı (1:2) olan ürünün Şekil 4.7’de görüldüğü gibi 1/5 mol oranı ile elde edilen reçinenin ¹H-NMR Spektrumuna benzer spektrum vermiştir.



Şekil 4.7. AnF-R3 in ¹H-NMR Spektrumu

Şekil C.1’de verilen DSC termogramından da anlaşıldığı gibi AnF-R3 reçinesinin Tm değeri 129°C ve iletkenliği 1×10^{-4} dir (Tablo 4.2).

Farklı anilin/formaldehit oranları kullanılarak hazırlanan her reçine için belirli çözeltilerdeki çözünürlüklerine bakılmıştır. Tablo 4.1. ‘de yer alan sonuçlara göre ürünler kloroformda çözünürken diğer solventlerde iyi bir çözünürlüğe sahip değildir.

Tablo 4.1. Anilin-Formaldehit Reçinelerinin Çözünürlükleri

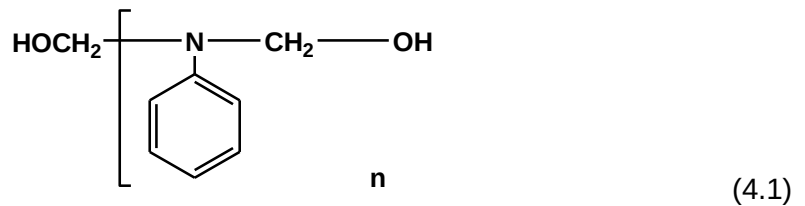
REÇİNE	CHCl ₃	THF	DMSO	MeOH	(CH ₃) ₂ CO	ACN	C ₆ H ₁₄
AnF-R1 (1 / 5)	s	i	hsl	i	i	i	i
AnF-R2 (1 / 2.5)	sl	sl	hs	hs	sl	sl	i
AnF-R3 (1 / 2)	s	i	s	i	hs	i	i

THF de çözünürlüğü olan reçinelerin molekül ağırlıkları GPC de ölçülmüştür ve Tablo 4.2 de verilmiştir. Formaldehit oranı arttıkça iletkenliğin düşmesi beklenirken iletkenlik değerleri ölçüldüğünde AnF-R2’nin en iyi elektriksel özellikte olduğu görülmüştür.

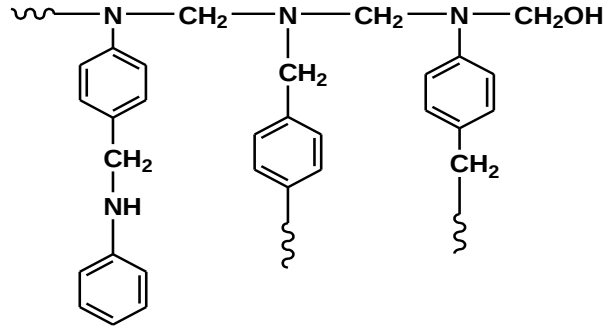
Tablo 4.2. Anilin-Formaldehit Reçinelerinin İletkenlik, Molekül Ağırlığı, Erime Noktası Değerleri

REÇİNE	Mn (g / mol)	Mw (g / mol)	Tm (°C)	İLETKENLİK (S/cm)
AnF-R1 (1 / 5)	-	-	131	9×10^{-5}
AnF-R2 (1 / 2.5)	1314	1314	127	2×10^{-3}
AnF-R3 (1 / 2)	-	-	129	1×10^{-4}

Bazık ortamda yüksek sıcaklıkta elde edilen anilin formaldehit reçineleri için önerilen formül aşağıdaki gibidir :



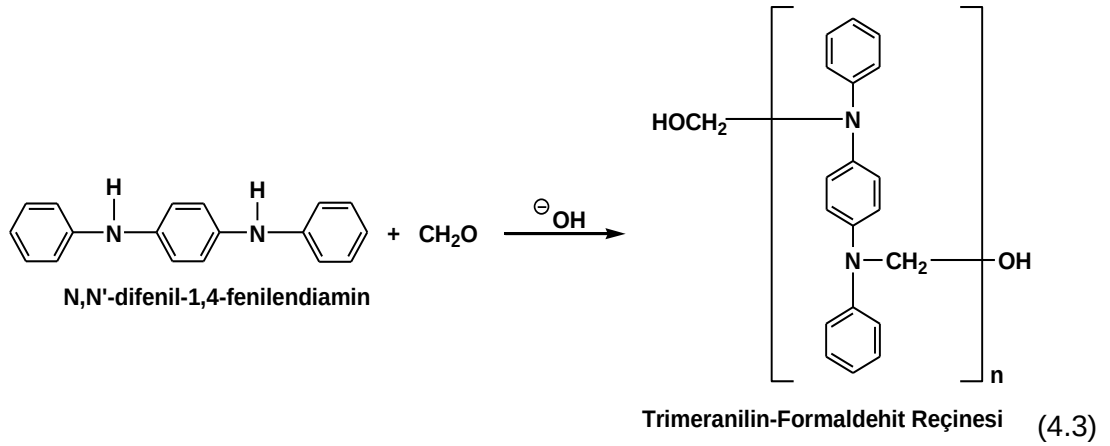
Çalışmamızdan elde edilen veriler ışığında önereceğimiz formül aşağıdaki gibidir :



(4.2)

Reçineleşmenin anilinin para pozisyonundan da devam ettiğini serbest metilol gruplarının en çok 1/2.5 mol oranına sahip reçinede bulunduğunu söyleyebiliriz.

4.1.2. N,N' – difenil - 1,4 – fenilendiamin – Formaldehit Reçinesi (TrimerAnF-R)

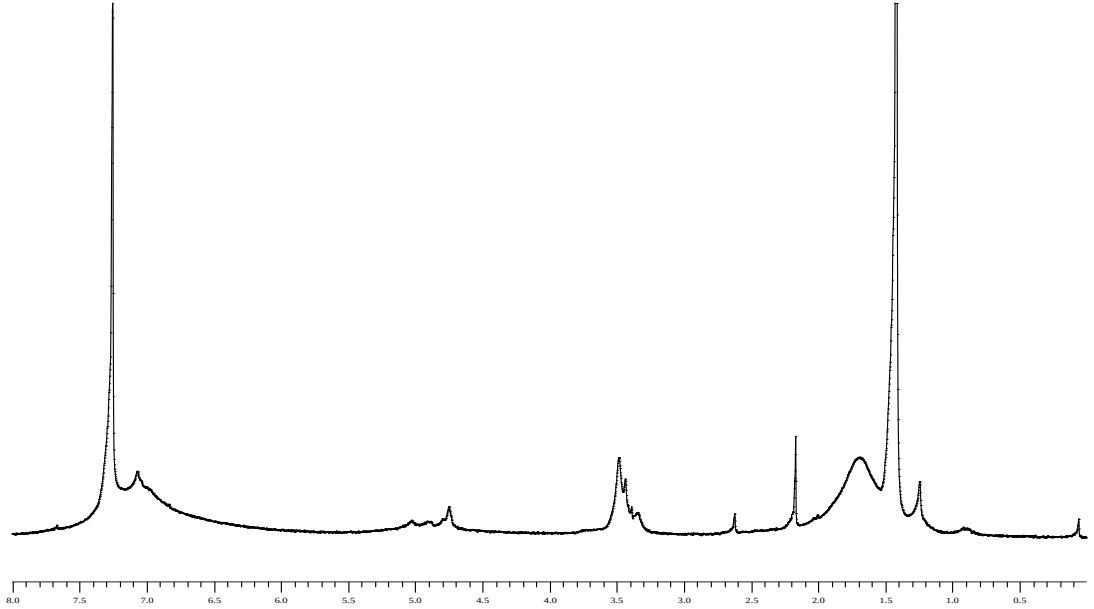


Elde edilen reçinenin Şekil 4.8'de FT-IR Spektrumu ve Şekil 4.9'de $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu verilmiştir. FT-IR Spektrumu incelendiğinde 3430 cm^{-1} 'de hidroksil piki, 1600 cm^{-1} civarında anilinin aromatik halkasından kaynaklanan C=C piki, 1100 cm^{-1} 'de C-O piki, aromatik H' lerin düzlem dışı bükülme hareketinden ileri gelen $600\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ ' deki pikler mevcuttur.



Şekil 4.8. TrimerAnF-R FT- IR Spektrumu

^1H -NMR Spektrumuna bakıldığında; trimerin tek başına aromatik protonlarından dolayı verdiği 6.8 ve 7.3 ppm arasındaki pikler burda da gözlenmiştir. 4.8-5.2 ppm'de reaksiyona girmeyen azot protonlarının pikleri ile O-H protonlarının piklerinin birarada olduğu tahmin edilmektedir. Farklı olarak 3.3 ppm'de metilen protonlarına ait pikler ve 1.1-2.3 ppm'de formaldehit H'lerinin pikleri görülmektedir. Reçinenin çözünürlüğü iyi olmadığı için spektrum güzel değildir.



Şekil 4.9. TrimerAnF-R ^1H -NMR Spektrumu

Şekil C.2 'deki DSC termogramından çıkan sonuca göre T_m değeri 125°C 'dir. Trimerin iletkenliği 10^{-5} S/cm olduğu halde formaldehit ile reçinesi yapıldığında iletkenlik değeri düşmemiştir (Tablo A .1 ve Tablo B.1).

4.2. Üretim Esnasında Modifiye Edilmiş Sikloheksanon Formaldehit Reçineleri

Ketonik reçinelerin elde edildiği bazik koşullarda formaldehit ile reaksiyon veren veya reçine oluşturan bileşikler, ketonik reçinenin üretildiği ortama katılırsa, bu bileşikler de reçineye bağlanabilir. Bu konuda yapılan çalışmalarda gerçekten de ortama katılan bileşiğin ketonik reçineye bağlandığı kanıtlanmıştır [2,46]. Ortama katılan modifiye edici bileşiğin formaldehit ile reaksiyon hızı, kullanılan ketona yakınsa reçineleşmenin başında, daha hızlı olduğu durumlarda, ketonik reçine oluşumu başladıktan belli bir süre sonra ortama katılır.

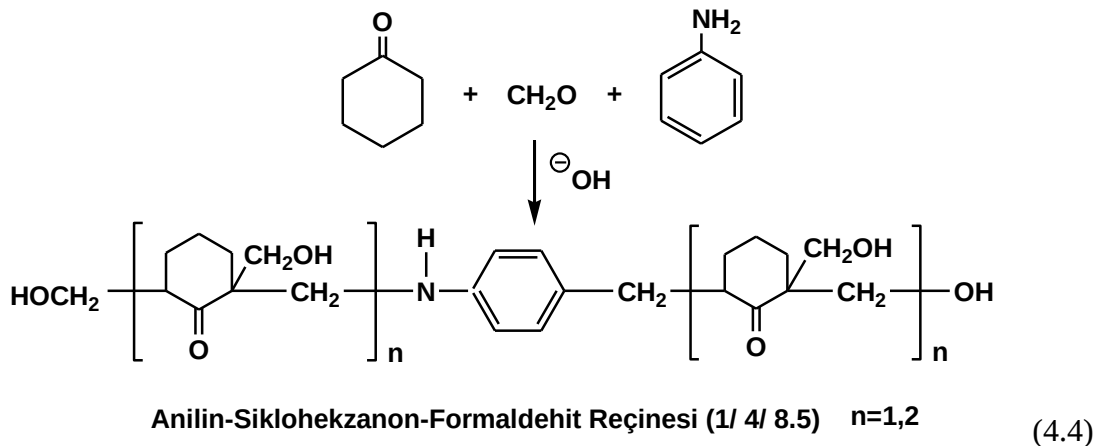
Önemli ketonik reçinelerden olan sikloheksanon formaldehit reçinesinin çeşitli bileşiklerle in situ modifikasyonları daha önce de çalışılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [2,46].

Modifiye edilmemiş sikloheksanon formaldehit reçinesi yarı iletken olup iletkenlik değeri 10^{-7} S/cm 'dir. Reçinenin üretim anındaki reaksiyon koşullarında reçineye bağlanarak iletkenliğini arttırabilecek bileşiklerle modifikasyon yapılmıştır. Bu amaca uygun olarak anilin, vinil anilin ve anilin oligomerleri kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin öncelikli olarak elektriksel özellikleri saptanmıştır. Sikloheksanon formaldehit reçinesinin iletkenliği ile kıyaslama yapıldığında modifiye edilmiş reçinelerin daha iletken olduğu görülmüştür. Ürünlerin diğer fiziksel özellikleri de karşılaştırılmış aynı zamanda yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

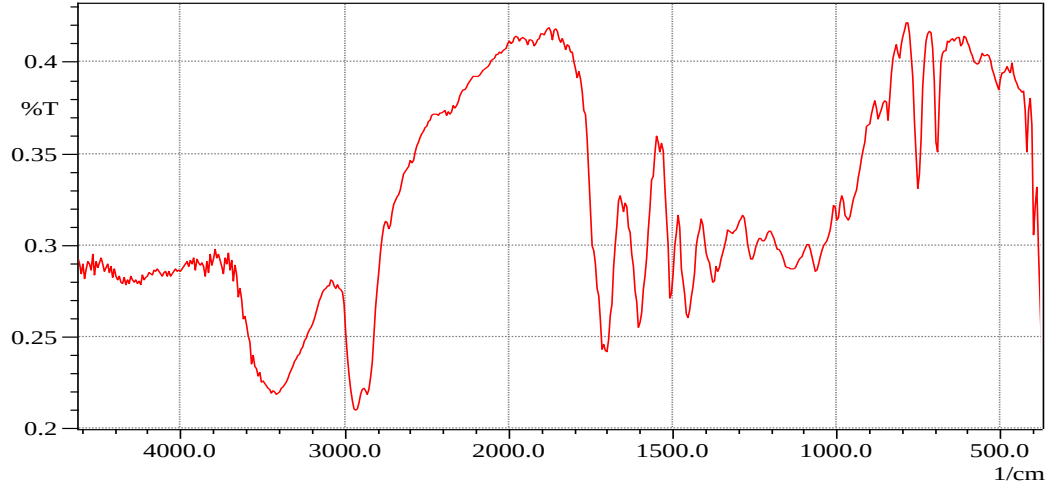
4.2.1. Anilin-Sikloheksanon- Formaldehit Reçineleri (AnCF-R)

Sikloheksanon formaldehit reçinesi üretim esnasında anilin ortama doğrudan ilave edilerek iki farklı şekilde modifiye edilmiştir : a) reçine/anilin mol oranı 1/1 b) reçine/anilin mol oranı 1/2 olacak şekilde alınmıştır. Her iki çalışmada keton/formaldehit mol oranı 1/2.25 olarak alınmıştır.

a) AnCF-R1 (1 / 4 / 8.5)



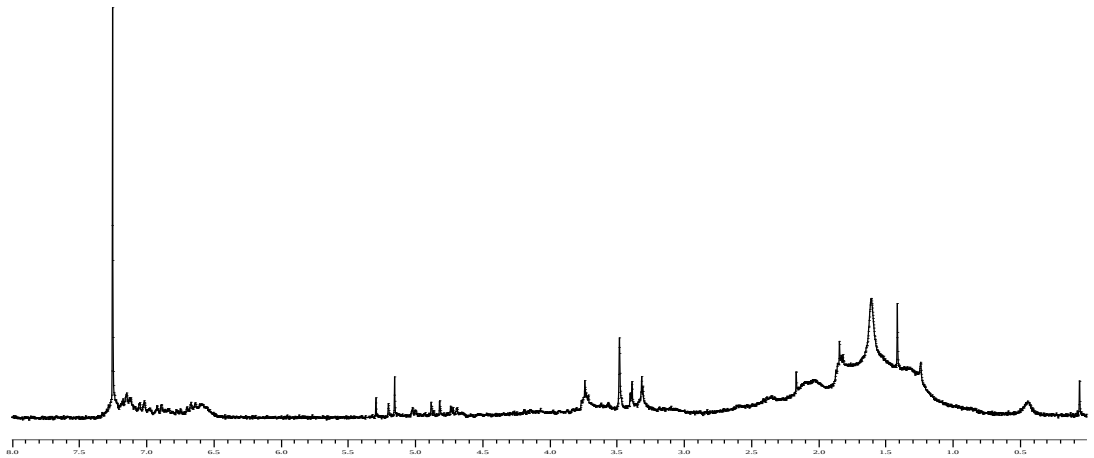
AnCF-R1 reçinesi için önerilen yapı yukarıdaki gibidir ve Şekil 4.10'da FTIR spektrumu ve Şekil 4.11 'de ^1H NMR spektrumu ile desteklenmiştir.



Şekil 4.10. AnCF-R1 (1 / 4 / 8.5) FT- IR Spektrumu

FT-IR spektrumuna bakıldığında 3450 cm^{-1} 'deki ucu sivri geniş pik metilol hidroksili ve anilindeki N-H gerilme piklerinin bileşimidir. 1700 cm^{-1} 'de siklik karbonil, 1600 cm^{-1} 'de anilinin aromatik halkasından kaynaklanan C=C piki, 1100 cm^{-1} 'de C-O piki, aromatik H' lerin düzlem dışı bükülme hareketinden ileri gelen $600\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, 1400 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreşimine ait band gözlenmektedir.

Şekil 4.11 deki ^1H -NMR spektrumunda sikloheksanon halkasındaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ grubuna ait protonlar 1.2 ile 2.3 ppm arasında, 3.2-3.7 ppm'de metilen grubu pikleri, 6.5-7.2 ppm'de aromatik halka protonlarının pikleri gözlenmektedir. Aromatik/alifatik pik integrasyon oranlarından 1 anilin halkasına karşılık 4 sikloheksanon halkası bağlandığı tespit edilmiştir.

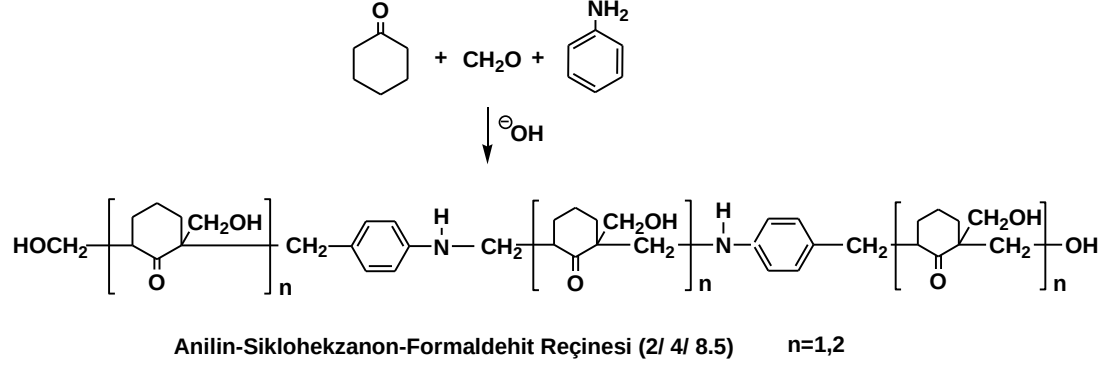


Şekil 4.11. AnCF-R1 (1 / 4 / 8.5) ^1H -NMR Spektrumu

Reçinenin Tm değeri Şekil B.1 'de görüldüğü gibi 75 °C'dir. İyi çözünürlük ve elektriksel özelliklerine sahiptir. İletkenlik değerleri 10^{-3} dir.

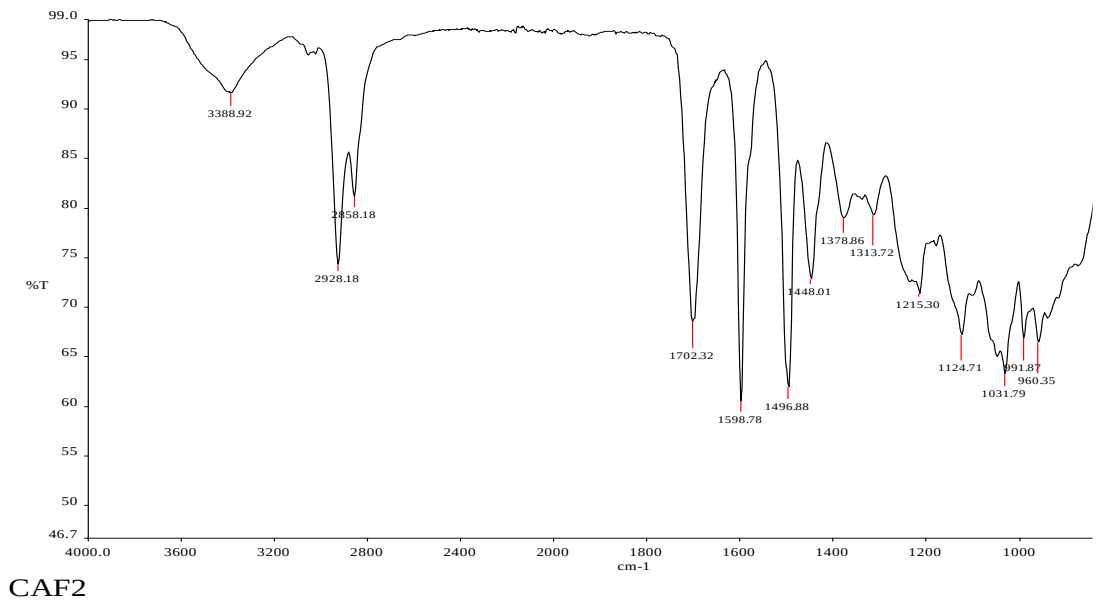
b) AnCF-R2 (2 / 4 / 8.5)

Yapılan analizler sonucunda AnCF-R2 için muhtemel yapının aşağıdaki gibi olduğu düşünülmüştür :



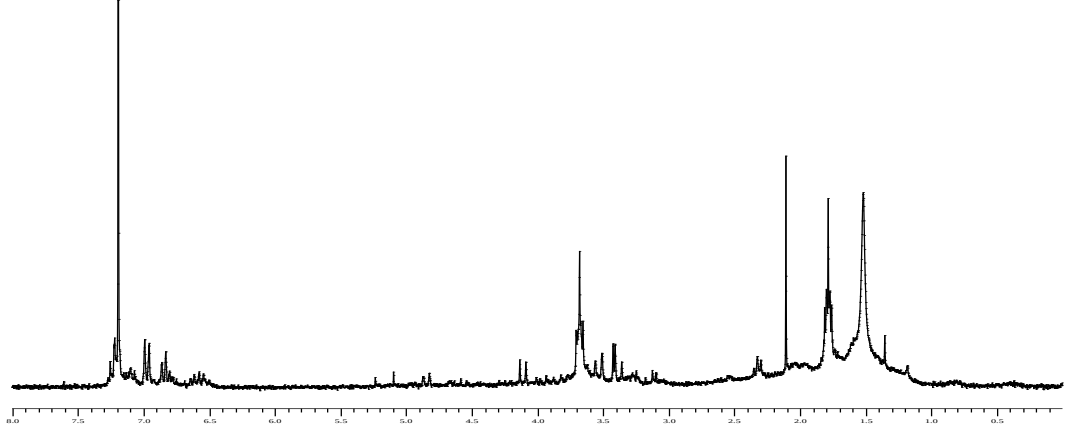
(4.5)

Reçinenin Şekil 4.12'deki FT-IR spektrumu incelendiğinde ; 3000 cm^{-1} 'nin solundaki pikler aromatik H' lerin gerilme hareketinden, 3000 cm^{-1} 'nin sağındaki pikleri alifatik H'lerden kaynaklanmaktadır. AnCF-R1'nin spektrumundakine bezer şekilde 3450 cm^{-1} 'de ucu sivri olan geniş pik bulunmaktadır ve metilol hidroksili ve anilindeki N-H gerilme piklerinin bileşimidir. Aynı şekilde 1700 cm^{-1} 'de karbonil piki, 1600 cm^{-1} 'de anilinin aromatik halkasından kaynaklanan C=C piki 1400 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreşimine ait band, 1100 cm^{-1} 'deki C-O piki yine gözlenmektedir.



Şekil 4.12. AnCF-R2 (2 / 4 / 8.5) FT- IR Spektrumu

Şekil 4.13'de reçinenin ^1H -NMR Spektrumu verilmiştir. Buna göre sikloheksanon halkasındaki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ grubuna ait protonlar 1.2 ile 2.3 ppm arasında, 3.2-3.7 ppm'de metilen grubu pikleri, 6.5-7.2 ppm'de aromatik halka protonlarının pikleri mevcuttur.



Şekil 4.13. AnCF-R2 (2 / 4 / 8.5) ^1H -NMR Spektrumu

AnCF-R2 'nin T_m değeri Şekil C.2'deki DSC termogramına göre 55 °C'dir. Anilin miktarının artırılması ile iletkenlik değeri 10^{-5} olarak elde edilmiştir.

Tablo 4.3. AnCF Reçinelerinin Çözünürlükleri

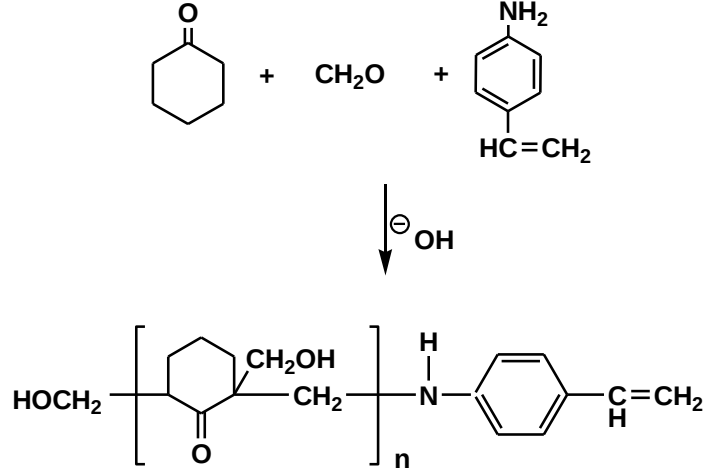
REÇİNE	CHCl_3	THF	DMSO	MeOH	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	ACN	C_6H_{14}
AnCF-R1 (1/ 4 / 8.5)	s	s	s	hsl	s	hsl	i
AnCF-R2 (2/ 4 / 8.5)	sl	sl	hs	s	s	s	i

Tablo 4.4. AnCF Reçinelerinin İletkenlik, Molekül Ağırlığı ve Erime Noktası Değerleri

REÇİNE	M_n (g / mol)	M_w (g / mol)	T_m (°C)	İLETKENLİK(S/cm)
AnCF-R1 (1/ 4/ 8.5)	1470	1510	75	2×10^{-3}
AnCF-R2 (2/ 4/ 8.5)	-	-	55	1×10^{-5}

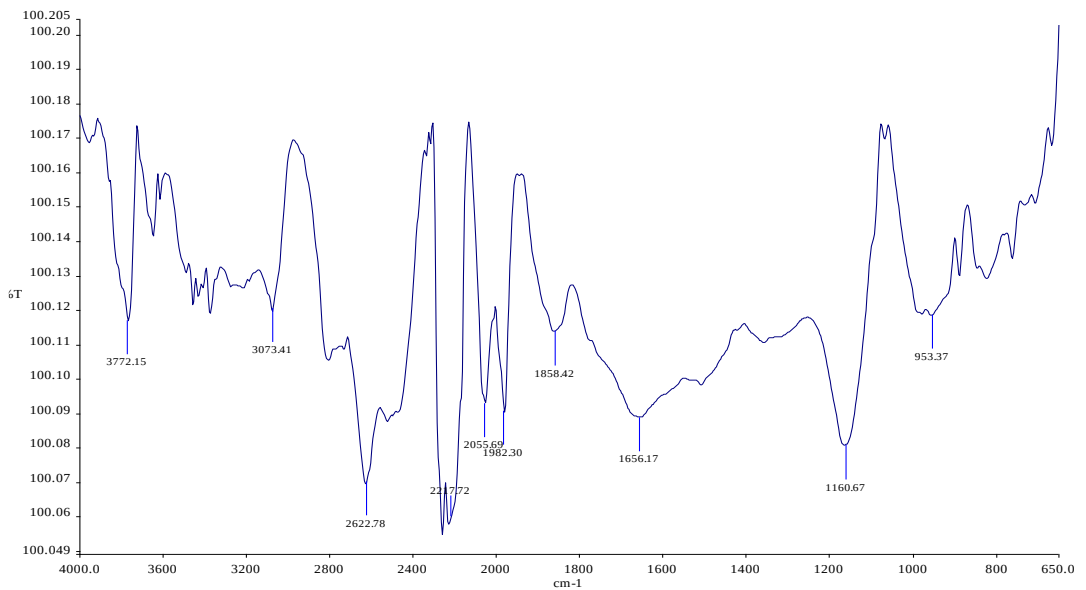
4.2.2. 4-Vinil Anilin-Sikloheksanon- Formaldehit Reçinesi (VAnCF-R)

1 mol reçineye 1 mol vinil anilin bağlanacak şekilde vinil anilin / sikloheksanon / formaldehit mol oranları 1/4/8.5 olarak alınmıştır.



(4.5)

VAnCF reçinesinin Şekil 4.14 deki FT-IR spektrumu incelendiğinde; 800 cm^{-1} 'de aromatik H'lerin, 950 cm^{-1} 'de ise vinil grubundaki H'lerin düzlem dışı bükülme hareketlerinden dolayı piklerin olduğu görülmektedir. 1100 cm^{-1} 'de metilol grubundaki C-O piki, 1650 cm^{-1} 'de anilinin aromatik halkasından kaynaklanan C=C piki, 3500 cm^{-1} 'de aniline ait N-H gerilme piki, 3000 ve 3400 cm^{-1} arasında aromatik ve vinilik H'lerin pikleridir.

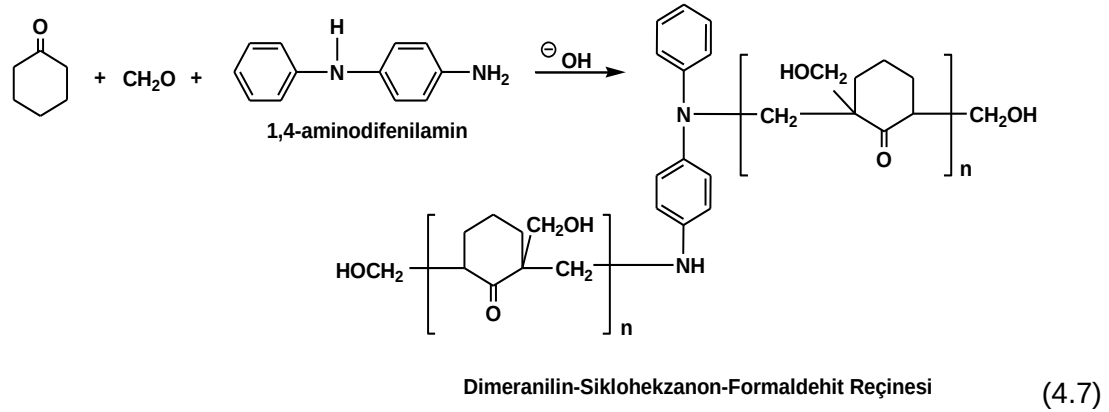


Şekil 4.14. VAnCF-R FT- IR Spektrumu

Ürünün Tm değeri 271 °C olarak saptanmıştır. Yüksek erime noktasına sahip ve 10^{-4} gibi iyi bir iletkenliğe sahip bu reçinenin çözünürlüğü yoktur.

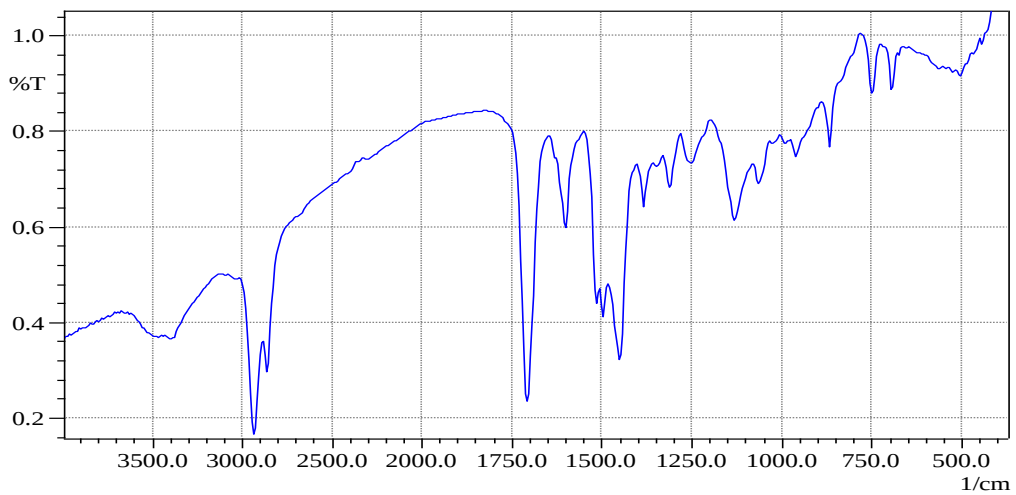
4.2.3. 4-aminodifenilamin- Sikloheksanon- Formaldehit Reçinesi (DimerAnCF-R)

CF reçinesi, anilinin dimeri olan 1,4-aminodifenil bileşiği ile modifiye edildiğinde sentezlenen reçinenin aşağıda gösterilen formüle sahip olduğu tahmin edilmektedir :



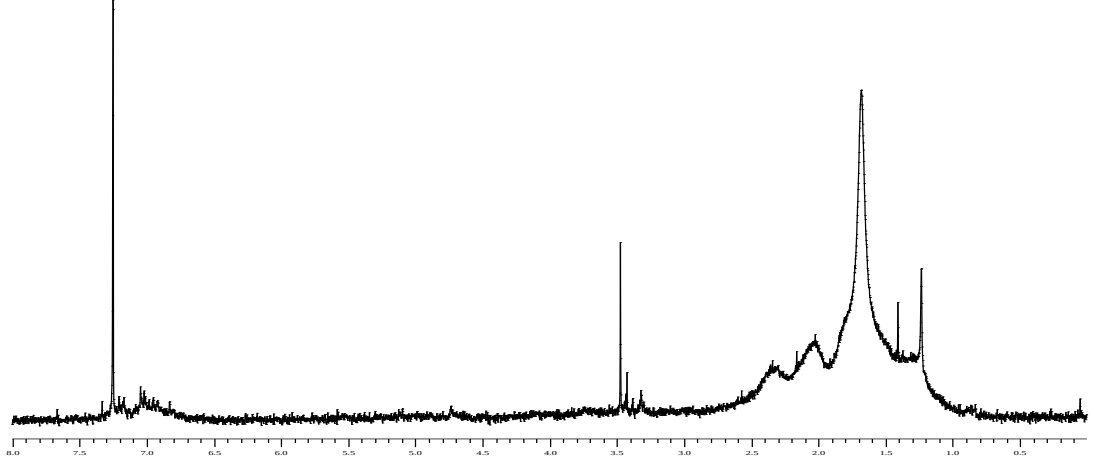
Bu yapıya ait destekleyici veriler Şekil 4.15’de FT-IR Spektrumu ve Şekil 4.16’da ^1H -NMR Spektrumu ile ortaya konmuştur.

Reçinenin FT-IR spektrumu yorumlandığında; 3450 cm^{-1} ’deki geniş pik hidroksil grubunun aynı zamanda pikteki sivrilik anilinde reaksiyona girmeyen $-\text{NH}$ ’ın varlığını gösterir. 3000 cm^{-1} ’nin solundaki belirgin pikler alifatik H’lere, 1700 cm^{-1} ’de siklik karbonile, 1600 cm^{-1} ’de anilinin aromatik halkasındandaki $\text{C}=\text{C}$ bağlarına, 1450 cm^{-1} ’de metilen grubuna, 1100 cm^{-1} ’de hidroksil grubuna ait piklerdir.



Şekil 4.15. DimerAnCF-R FT- IR Spektrumu

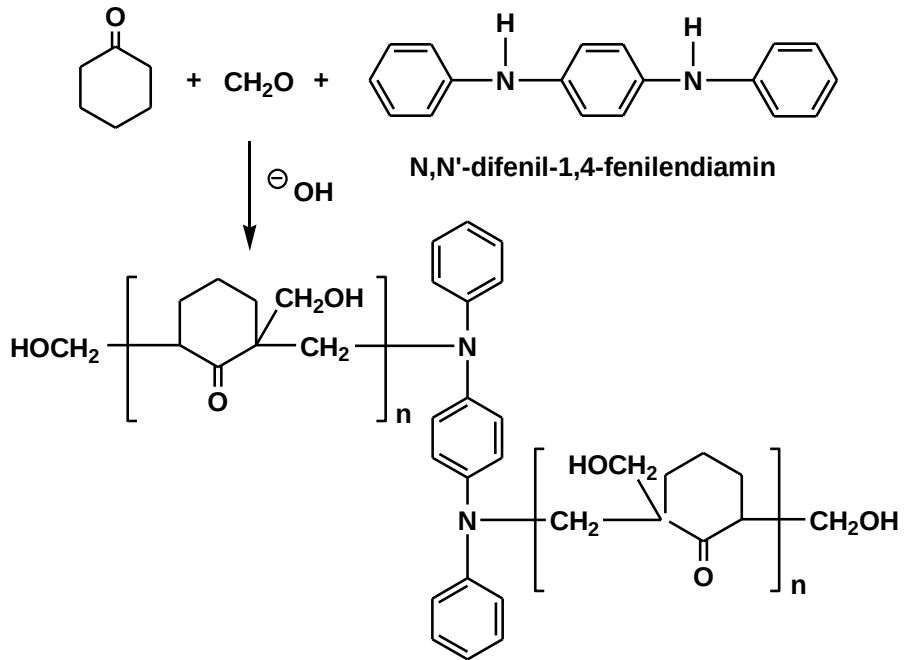
Şekil 4.16'daki $^1\text{H-NMR}$ Spektrumuna bakıldığında siklik ketona ait $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ protonları 1.2 ile 2.3 ppm arasında, metilen protonları 3.2-3.6 ppm'de, aromatik halka protonlarının ise 6.5-7.2 ppm'de pik vermişlerdir. Aromatik bölgede iki farklı benzen halkasının varlığı görülmektedir. Buna göre para pozisyonu açık ve para pozisyonu kapalı iki farklı anilin halkasının protonları vardır.



Şekil 4.16. DimerAnCF-R $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Reçinenin Şekil C.3'deki DSC sonucuna göre T_m değeri $106\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Organik çözücülerdeki çözünürlüğü iyi olup iletkenlik değeri 10^{-4} dir.

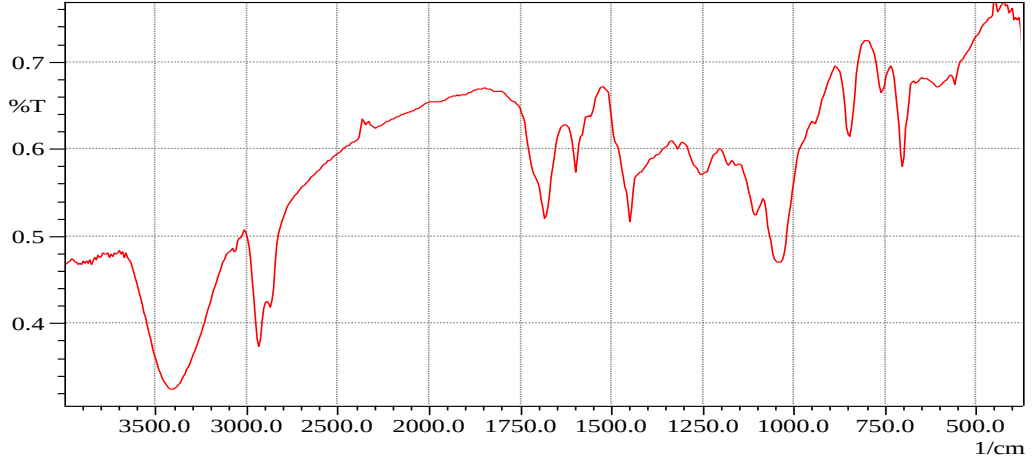
4.2.4. N,N'-difenil-1,4-fenilendiamin-Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesi (TrimerAnCF)



Trimeranilin-Sikloheksanon-Formaldehit Reçinesi

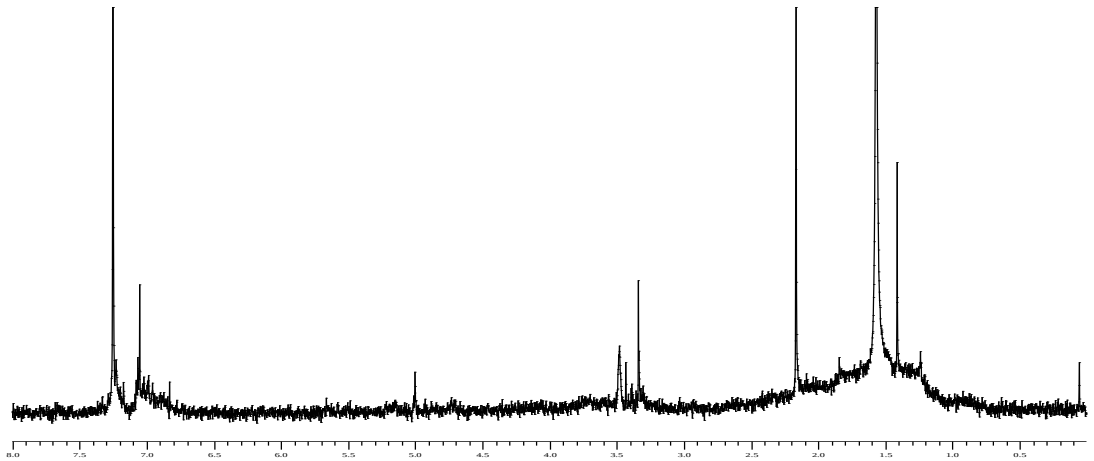
(4.8)

Reçinenin Şekil 4.17'deki FT-IR spektrumuna bakıldığında; trimerin tek başınayken 3450 cm^{-1} 'de verdiği -NH 'a ait sivri pikin yok olduğunu yerine hidroksil grubuna ait geniş pikin ortaya çıktığı görülmüştür. 3000 cm^{-1} nin solundaki belirgin pikler alifatik H'lere, 1700 cm^{-1} 'de -C=O grubuna, 1600 cm^{-1} 'de anilinin aromatik halkasındandaki C=C bağlarına, 1450 cm^{-1} 'de metilen grubuna, 1100 cm^{-1} 'de metilole ait pikler yer almaktadır.



Şekil 4.17. TrimerAnCF-R FT- IR Spektrumu

^1H -NMR spektrumu ile ilgili veriler Şekil 4.18'de verilmiştir. Buna göre; sikloheksanondan gelen -CH_2 ve -CH grubu protonları 1.2 ile 2.2 ppm arasında, metilen protonları 3.2-3.6 ppm'de, aromatik halka protonları ise 6.5-7.2 ppm'de pik vermişlerdir. Reaksiyona girmeyen N-H protonları 5 ppm'de zayıf bir pik vermişlerdir.



Şekil 4.18. TrimerAnCF-R ^1H -NMR Spektrumu

Şekil C.3'deki TrimerAnCF-R DSC Termogramına göre T_m değeri 90°C 'dir. 10^{-3} S/cm gibi oldukça iyi bir iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

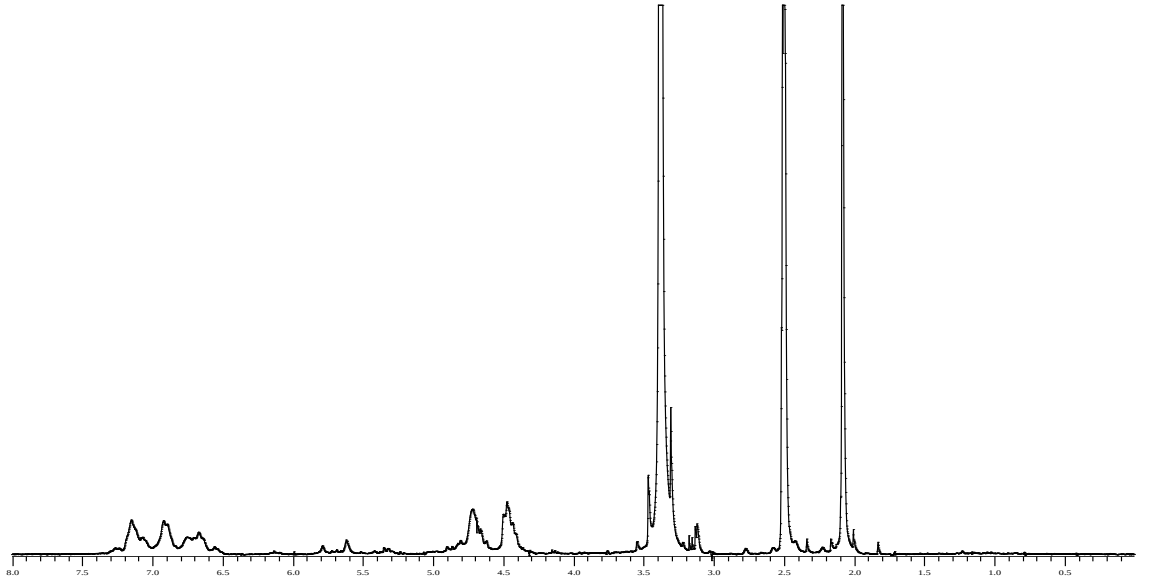
4.3. Üre-Formaldehit In Situ Modifikasyonları

İletken ketonik reçine sentezlemek amacı ile modifiye edici bileşik olarak anilin kullanılmıştır ve iyi bir sonuç elde edilmiştir. Benzer bir çalışma termoset karakterli üre formaldehit reçinesi için denenmiştir.

4.3.1. Üre-Formaldehit-Anilin Reçinesi (UFAn-R)

Bazık ortamda üre ve formaldehit karışımına doğrudan anilin eklenerek üre-formaldehit reçinesine iletken özellik kazandırmıştır. UFAn-R'ın iletkenlik değeri Ek B.1'de görüldüğü gibi 10^{-4} S/cm'dir.

Ürünün FT-IR spektrum değerleri incelendiğinde; aromatik H'lerin düzlem dışı bükülme hareketinden ileri gelen $680-900\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, 1000 ve 1400 cm^{-1} arasında C-N gerilme bantları, $1500-1600\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H bükülme pikleri, 1700 cm^{-1} 'de karakteristik karbonil grubu piki, 3000 cm^{-1} nin solunda aromatik sağında ise alifatik hidrojen pikleri saptanmıştır.



Şekil 4.19. UFAn-R ^1H -NMR Spektrumu

Anilin-üre-formaldehit reçinesinin Şekil 4.19. daki ^1H -NMR Spektrumunda görüldüğü gibi 6.5-7.3 ppm'de anilinin aromatik protonları, 5,2-5.8 ppm arasında azota bağlı protonlar, 4.3-4.9 ppm'de metilol protonları, 3.1-3.5 ppm'de metilen protonları solvent (DMSO) pikleri ile birlikte pik vermiştir.

SONUÇLAR

Bu çalışmada elde edilen en önemli sonuç 10^{-3} S/cm değerine sahip iletken reçineler sentezlenmiştir. Ayrıca 10^{-7} S/cm iletkenlik değerine sahip siklohekzanon formalehit reçinesi de anilin ve anilin oligomerleri ile değişik mol oranlarında, in situ modifiye edilerek 10^{-5} - 10^{-3} S/cm' iletkenlik değerine sahip yeni reçineler sentezlenmiştir. Termoplastik karakterli, iletken ve çözünür özellikte olmaları reçinelerin sanayiide uygulama alanı bulmaları açısından önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Nielsen,A.T., Houlihan,W.J.**,1968. "Aldol Condensation" Organic Reactions, Vol.16 , (1-40)
- [2] **Kızılcan,N.**, 1995. Modifiye keton / aldehit reçineleri, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstütüsü, İstanbul.
- [3] **Ho,P.T.**, 1979. "Aldol Reaction of Lineer Aldehydes with Formaldehyde" , *Can. J.Chem.* 57, 381
- [4] **Masataka,N.,Yasuhiro,O.**,1970. "Aldol Condensations of Isobutylaldehyde with Formaldehyde" , *C.A.* (73), 34798
- [5] **Tummes,H.,Gerhard,S.**, 1972. "Hydroxy Pivalaldehyde" Ger.Offen 20456 669
- [6] **Mark,H.F., Bikales,N.M., Overberger,C.G., Menges,G., Kroschwitz,J.I.**,1964. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol.2, p.22
- [7] **Mark,H.F., Bikales,N.M., Overberger,C.G., Menges,G., Kroschwitz,J.I.**, 1985. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Vol.1, p.756
- [8] **Sato,K., Naito,T.**, 1973. *Polym. J.* 5,144
- [9] **Shenai,V.A., Manjeshwar,J.M.**, 1974. *J.Appl. Polym. Sci.* 18, 1407
- [10] **Sato, K., Abe,Y.**, 1975. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 13, 263
- [11] **Blank,W.J.**, 1979. *J. Coatings Technol.* 51 (656), 61
- [12] **Aldersley,J.W., Gordon,M., Halliwell,A., WilsonT.**, 1968. *Polymer* 9, 345
- [13] **Sutter,T.**, 1937. United States Patent, No: 2, 088,143 dated 27.7.1937
- [14] **Eberhardt,C., Welter, A.**, 1926. *Ber.*, 27,1804
- [15] **Wagner,E.C.**, 1993. *J. Am. Chem. Soc.*, 55,724
- [16] **Sprung,M.M.**, *Chem. Revs.*, 1940. 26,297-338
- [17] **Fischer,O., Wreszinski , H.**, 1892. 25,2711
- [18] **Frederic,J. Walker**, 1964. Formaldehyde, Third Edition
- [19] **Boehler,C.**, Ger. Pat. 335
- [20] **Frey,K.**, 1935. *Helv.Chim. Acta* 18,491
- [21] **Houwink,R.**, 1949. Elastomers and Polymers, Elsevier Publishing Co., New York, Vol.2, pp 88-118
- [22] **Walter,G.G.**, 1933. *Kolloid Beihefte*, 37,343

- [23] **Stoye,D., Matthaei,S.S., Holger,G., Freitag,W.,** 1996. Resins for Coatings, Chemistry, Properties and Applications
- [24] **de Jong, J., de Jonge, J.,** 1953. *Rec. Trav. Chim.* **72**, 202, 207, 213
- [25] **Landquist,N.,** 1957. *Acta Chem. Scand.* **11**,776,780,782
- [26] **Glutz,B.R., Zollinger,H.,** 1969. *Helv.Chim. Acta* **52**,1985
- [27] **Allen,G., Bevington,J.C., Eastment,G.C., Ledwith,A., Russo,S., Sigwalt,P.,** 1989. Comprehensive Polymer Science, The Synthesis Characterization, Reactions & Application of Polymers, Pergamon Press, Vol.5, p.654
- [28] **Pash,H., Dairanieh,I.S.,** 1991. *Macromolecules* **24**, 671-677
- [29] **Chuang,I.S., Maciel,G.E.,** 1992. *Macromolecules* **25**,3204-3226
- [30] **Vale,C.P., Taylor,W.G.K.,** 1964. "Aminoplastics" , Illife Books, Lobndon, p.31
- [31] **Saçak, M.,** 2002. Polimer Kimyası, Ankara
- [32] **German,L.A.,** 1936. "Mechanism of the Condensation between Asetone and Formaldehyde " *Comptes Rendus*,Vol.203,586-7
- [33] **Grime, W., Wollner, J.,** "Dimethylol Acetone and its Homologs" , German Patent, No:924,803 dated 7.3.1955, Chem. Abs. Vol.52, 3853a 1958
- [38] **Harper,C.A., Petrie,E.M.,** 2003. A Concise Encyclopedia of Plastics Materials and Processes, John Wiley & Sons Publication, Haboken, New Jersey
- [39] "Dekorative Coating for Candles " C.A. Vol.113 P99531k 1990
- [40] **Cung, W., Blank,Norman, E.,** (Grace W.R. and Co), Eur.Pat.Appl.E. P 364738 10pp "Caster oil-based polyoxyalleylene-poluretaners for uderbody coating and the like " C.A. Vol.113 p 99531k 1990
- [41] **Honzl,J., Ulbert,K., Hadek,U., Tlutskova,M., Metalova,M.,** 1969. *J.Polym.Sci.* Part C 16 (8) 4465-81
- [42] **Misato I., ErkaK., Etsuo, N.,** 1995. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 68 (2) 620-4
- [43] **Kızılcan, N., Akar,A., Die Ang. Macromol. Chem.** 266 199 ,1-6
- [44] **Kızılcan, N., Tamküpelı Ö., Ustamehmetoğlu B.,** 2005. *J. Appl. Polym. Sc.* (yayına hazırlanıyor)
- [45] **Kızılcan, N., Tamküpelı Ö., Ustamehmetoğlu B., Akar, A.,** 2005. *J. Appl. Polym. Sc.* (yayına hazırlanıyor)

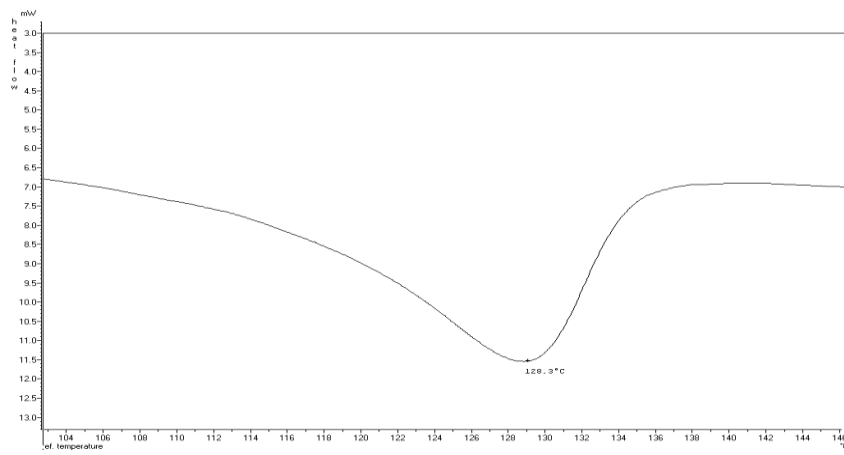
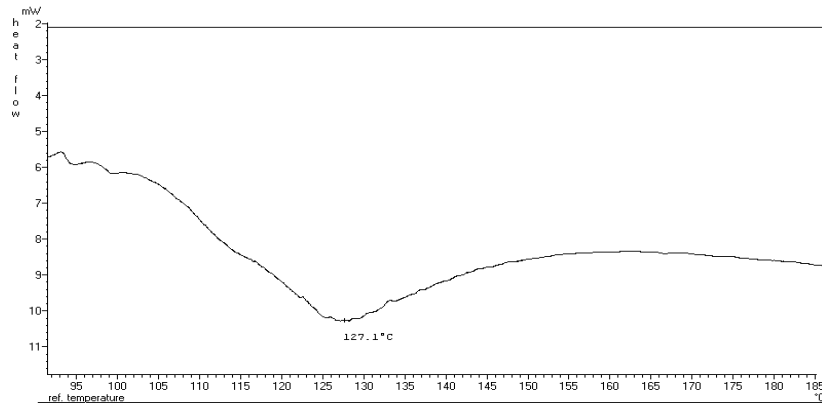
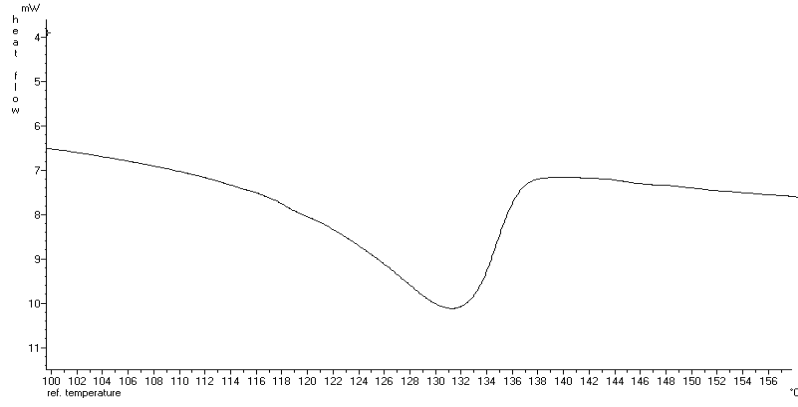
EK A REÇİNELERİN ÇÖZÜNÜRLÜK TABLOSU

Reçine	CHCl ₃	THF	DMSO	MeOH	(CH ₃) ₂ CO	ACN	C ₆ H ₁₄
AnF-R1 (1 / 5)	s	i	hsl	i	i	i	i
AnF-R2 (1 / 2.5)	sl	s	hs	hs	sl	sl	i
AnF-R3 (1 / 2)	s	i	s	i	hs	i	i
TrimerAnF-R	s	s	s	i	sl	i	i
AnCF-R1 (1/ 4 / 8.5)	s	s	s	hsl	s	hsl	i
AnCF-R2 (2/ 4 / 8.5)	s	sl	hs	s	s	s	i
DimerAnCF-R	s	s	hs	i	hs	hsl	i
TrimerAnCF-R	s	s	s	sl	sl	sl	i
VAnCF	i	i	hs	i	i	i	i
UFAn	i	i	hs	i	i	i	i

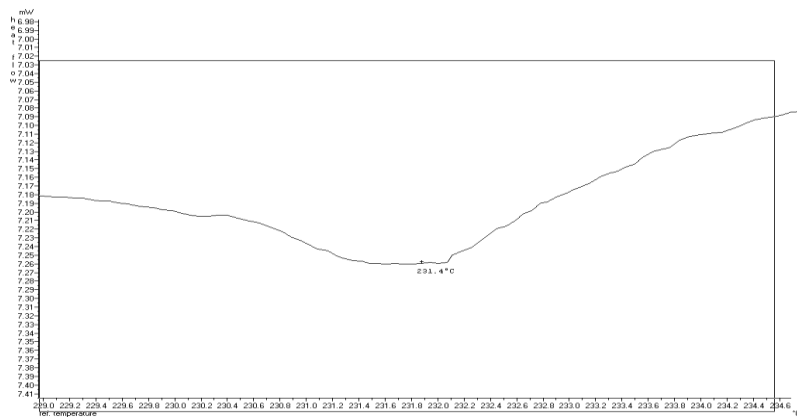
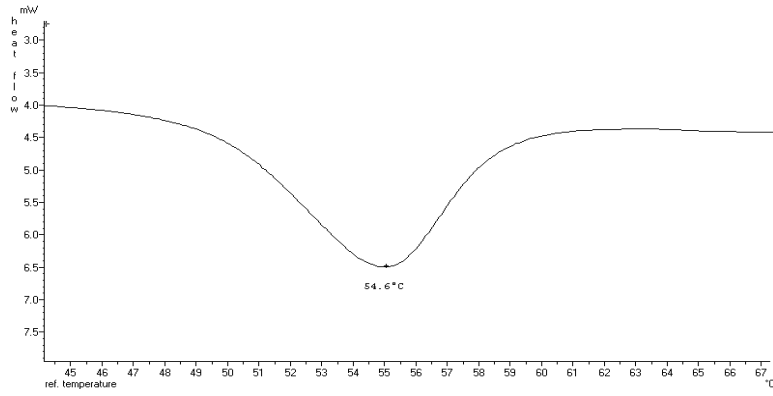
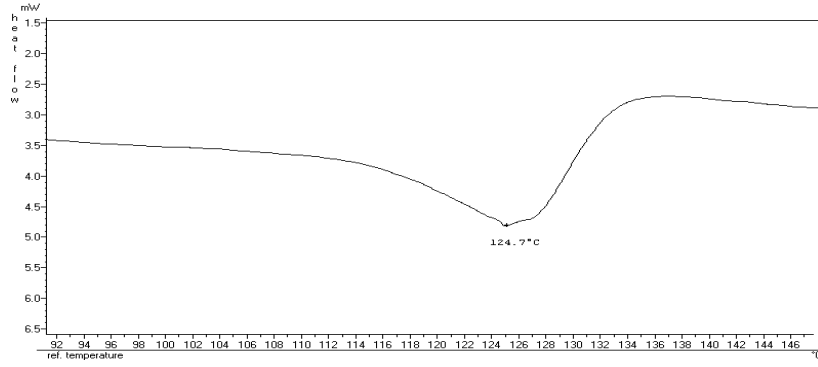
EK B REÇİNELERİN FİZİKSEL ÖZELLİK TABLOSU

REÇİNE	Mn (g / mol)	Mw (g / mol)	Tm (°C)	İLETKENLİK(S/cm)
AnF-R1 (1 / 5)	-	-	131	9×10^{-5}
AnF-R2 (1 / 2.5)	1314	1314	127	2×10^{-3}
AnF-R3 (1 / 2)	-	-	129	1×10^{-4}
TrimerAnF-R	1342	1344	125	1×10^{-4}
AnCF-R1 (1/ 4/ 8.5)	1470	1510	75	2×10^{-3}
AnCF-R2 (2/ 4/ 8.5)	-	-	55	1×10^{-5}
DimerAnCF-R	2100	3000	106	1×10^{-4}
TrimerAnCF-R	3500	1600	90	5×10^{-3}
VAnCF	-	-	271	1×10^{-4}
UFAAn	-	-	207	1×10^{-4}

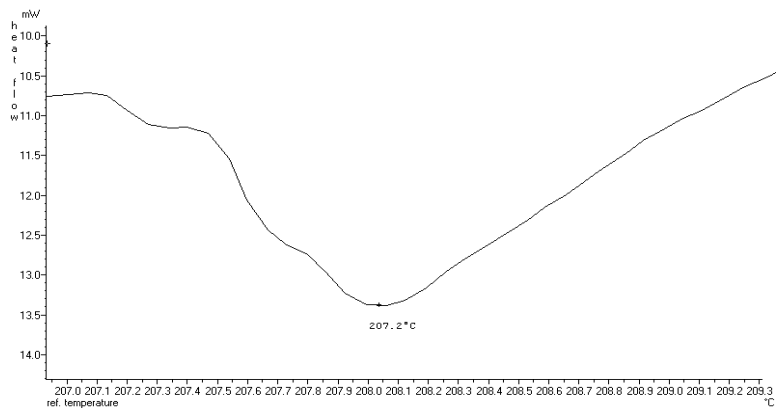
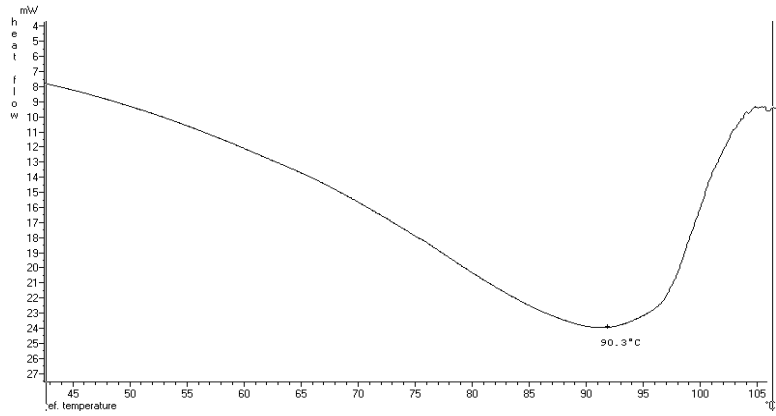
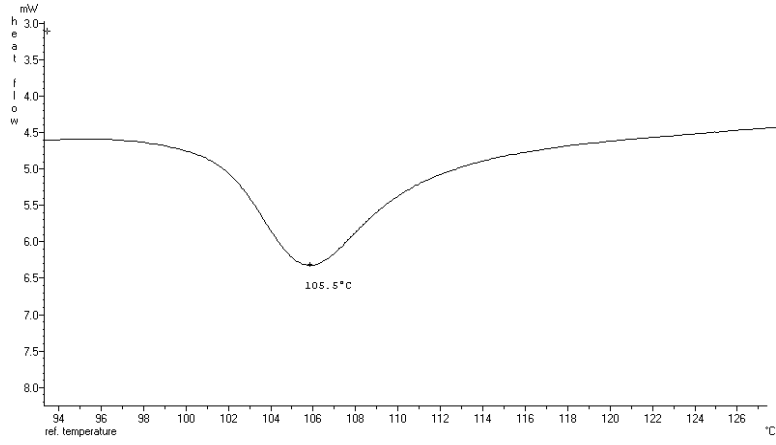
EK C REÇİNELERİN DSC TERMOGRAMLARI



Şekil C.1. AnF-R1, AnF-R2, AnF-R3 DSC Termogramları

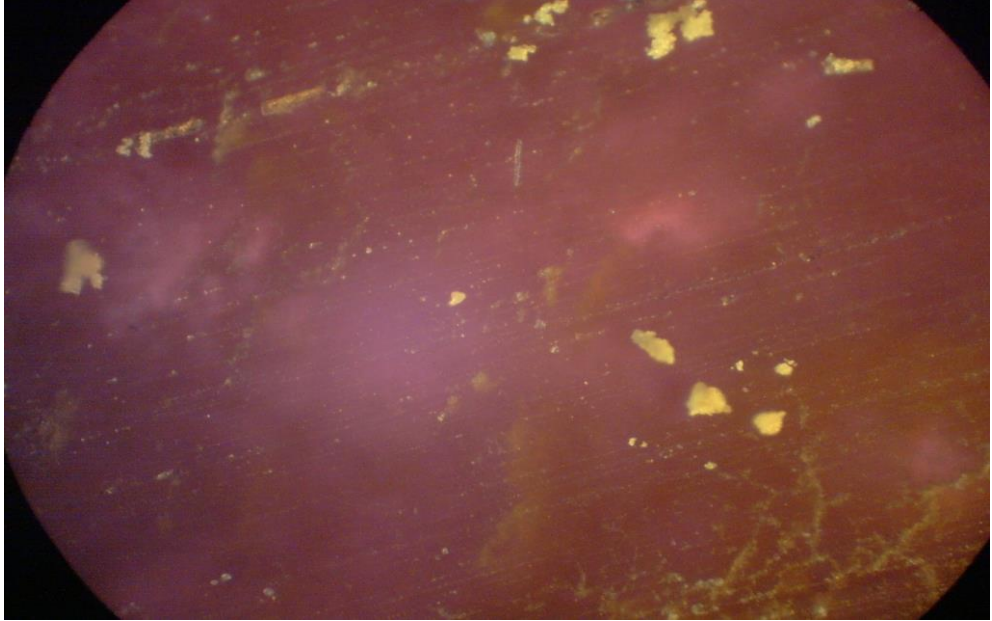
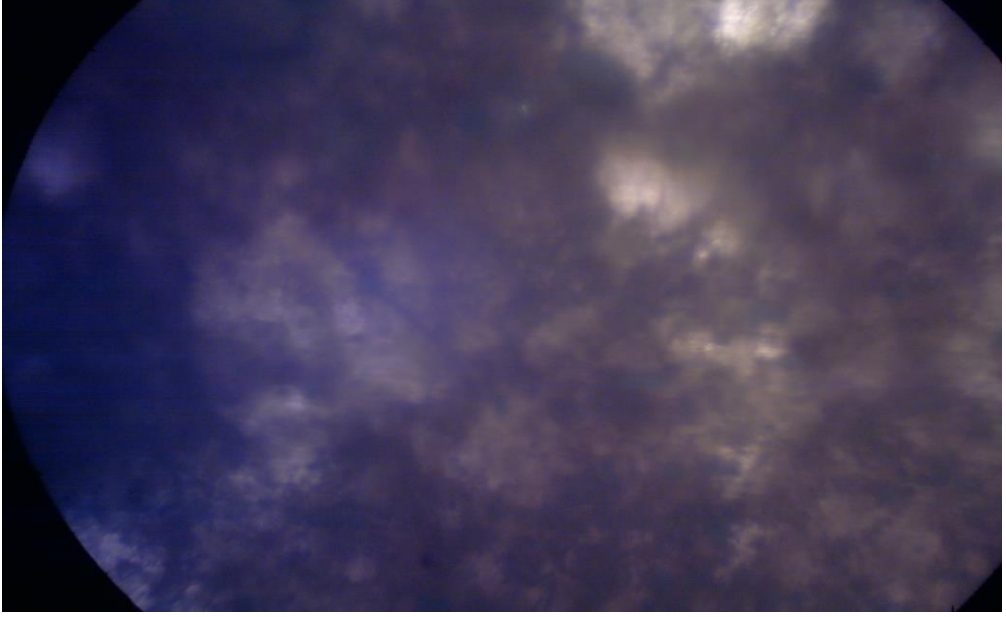


Şekil C.2. TrimerAnF-R, AnCF-R2, VAnCF-R DSC Termogramları

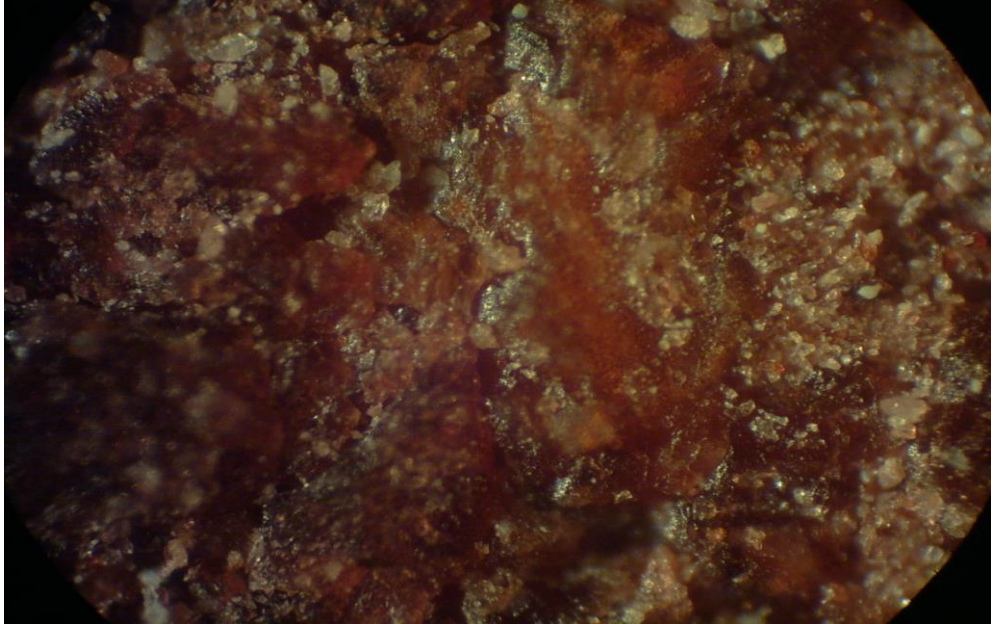
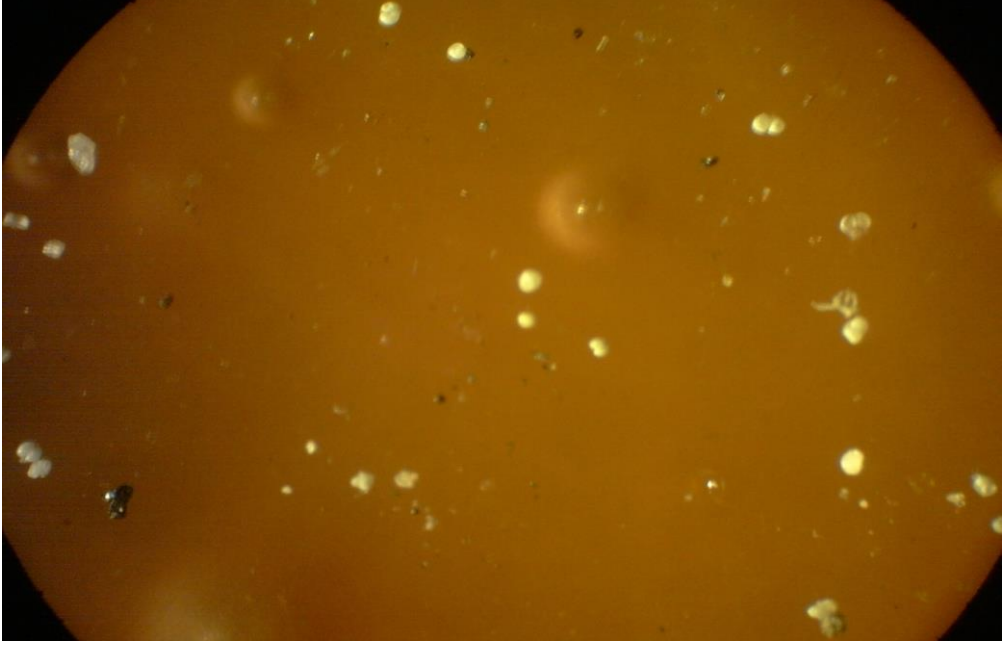


Şekil C.3. DimerAnCF-R, TrimerAnCF-R, UFAn-R DSC Termogramları

EK D REÇİNELERİN YÜZEY FOTOĞRAFLARI



Şekil D.1. DimerAnCF-R, TrimerAnCF-R Yüzey Fotoğrafları



Şekil D.2. AnCF-R2, VAnCF-R Yüzey Fotoğrafları

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Razgrat'ta doğdu. 1991-98 yılları arasında Vefa Anadolu Lisesi'nde orta öğrenimini tamamladı. Mezun olduğu yıl, Trakya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde lisans eğitimine başladı. 2002-03 öğretim yılının bahar döneminde İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyagerlik Programı'na yüksek lisans öğrencisi olarak kabul edildi.

