

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE KETONİK REÇİNELERİN POLİÜRETAN ÜRETİMİNDE
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Lütfullah Yusuf YİVLİK

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MODİFİYE KETONİK REÇİNELERİN POLİÜRETAN ÜRETİMİNDE
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Lütfullah Yusuf YİVLİK
(509141046)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509141046 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Lütfullah Yusuf YİVLİK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “MODİFİYE KETONİK REÇİNELERİN POLİÜRETAN ÜRETİMİNDE KULLANIMI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Oya Galioglu ATICI**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Oktay YILMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **02 Mayıs 2016**
Savunma Tarihi : **03 Haziran 2016**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bitirme çalışmam esnasında bana yol gösteren, yardımlarını ve bilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ahmet AKAR'a ve Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN'a;

Başar YILDIZ şahsında Flokser firmasına, tez sürecimde bulunmuş olduğum maddi desteklerinden dolayı;

Ayrıca çalışmam esnasında bana yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Abdullah Aydoğan'a, Doç. Dr. Nesrin KÖKEN'e ve değerli arkadaşlarıma yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Son olarak tüm eğitim hayatım boyunca bana gösterdikleri her türlü özveriden, vermiş oldukları maddi, manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Haziran 2016

Lütfullah Yusuf Yivlik
(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Keton Bileşiklerinin Özellikleri	3
2.1.1 Karbonil grubunun reaksiyonları (Oksim ve Hidrazonlar)	3
2.1.2 Karbonil grubunun alfa hidrojen asitliği ve keto-enol tautomerisi	4
2.1.3 Aldol kondenzasyonu ve çapraz aldol	6
2.1.3.1 Bazik ortamda aldol oluşumu ve kondenzasyonu	6
2.1.3.2 Asitli ortamda aldol oluşumu	7
2.1.3.3 Çapraz aldol	8
2.2 Mannich Reaksiyonu (Asitli ve Bazik Ortamda)	9
2.3 Keton Reçineleri	11
2.3.1 Genel reçine oluşum mekanizması	12
2.3.2 Reçinenin tarihsel gelişimi	14
2.3.3 Asit ortamda reçine üretimi	14
2.3.4 Self kondenzasyon	15
2.3.4.1 Self kondenzasyon ile reçine oluşumu (Siklohekzanon reçinesi)	15
2.4 Ketonik Reçinelerin Modifikasyonu	16
2.4.1 <i>In situ</i> modifikasyonları	16
2.4.1.1 Asetofenon – bisfenol-a- formaldehit reçinesi (ABF)	17
2.4.1.2 Asetofenon – resorkinol – formaldehit reçinesi (ARF)	17
2.4.1.3 Asetofenon – melamin – formaldehit reçinesi (AMF)	18
2.4.1.4 Asetofenon – p – toluen sülfonamid reçinesi (ATF)	18
2.4.2 Sonradan modifikasyon	18
2.4.2.1 Hidroksil grubu modifikasyonları	18
2.5 Üre Formaldehit Reaksiyonları	20
2.5.1 Genel reaksiyonlar	20
2.5.2 Dimetilol üre sentezi	21
2.5.3 s-Triazon sentezleri	22
2.6 Poliüre	24
2.7 Poliüretan	24
3. DENEYSEL KISIM	27
3.1 Kullanılan Deneysel Malzemeler	27

3.2 Cihazlar.....	27
3.2.1 FTIR	28
3.2.2 NMR.....	28
3.3 Deney Sistemi.....	28
3.4 Başlangıç Maddeleri ve Reçinelerin Sentezi	29
3.4.1 Asetofenon-formaldehit reçinesinin üretimi (bazık ortamda).....	29
3.4.2 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin üretimi (bazık ortamda).....	30
3.4.3 Asetofenon formaldehit reçinesinin üretimi (asit ortamda)	30
3.4.4 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin üretimi (asit ortamda).....	31
3.4.5 Sikloüre (s-triazon) denemeleri	31
3.4.5.1 Dimetilol üre sentezi ve takiben aminle reaksiyonu	31
3.4.5.2 Üre, formaldehit ve amin karışımı ile s-triazon eldesi (3 bileşik önce karıştırılır).....	32
3.5 Reçinelerin Modifikasyonu	32
3.5.1 Reçinenin s-triazon bileşiği ile modifikasyonları.....	32
3.5.1.1 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin etanolamin s-triazonu ile bazık ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu	32
3.5.1.2 Sikloheksanon – formaldehit bileşiğinin glikolamin s-triazonu ile bazık ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu	33
3.5.1.3 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin alendronik asit s-triazonu ile bazık ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu	34
3.5.1.4 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin alendronik asit s-triazonu ile asit ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu	35
3.5.2 Reçinelerin doğrudan amin ile <i>in situ</i> modifikasyonları	35
3.5.2.1 Asetofenon-formaldehit reçinesinin doğrudan amin (alendronik asit) ile modifikasyonu	35
3.5.2.2 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin doğrudan amin (alendronik asit) ile asit ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu	36
3.5.2.3 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin siyanürik asit ile asit ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu	36
3.6 Poliüretan Yapımı.....	38
4. SONUÇLAR	39
4.1 Asetofenon – Formaldehit Reçinesinin Üretimi (Bazık Ortamda).....	39
4.2 Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesinin Üretimi (Bazık Ortamda)	41
4.3 Asetofenon – Formaldehit Reçinesi (Asit Ortamda)	43
4.4 Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi Üretimi (Asit Ortamda)	43
4.5 Sikloüre (s-Triazon) Denemeleri	46
4.5.1 Dimetilol üre sentezi ve takiben aminle reaksiyonu	46
4.5.2 Üre, formaldehit ve amin karışımı ile s-triazon eldesi (3 bileşik önce karıştırılır).....	47
4.6 Reçinelerin Modifikasyonu	47
4.6.1 Reçinenin s-triazon bileşiği ile modifikasyonları.....	47
4.6.1.1 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin etanolamin s-triazonu ile bazık ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu	47
4.6.1.2 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin glikolamin s-triazonu ile bazık ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu	49
4.6.1.3 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin alendronik asit s-triazonu ile bazık ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu	51
4.6.1.4 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin alendronik asit s-triazonu ile asit ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu	54

4.6.2 Reçinelerin doğrudan amin ile <i>in situ</i> modifikasyonları	55
4.6.2.1 Asetofenon-formaldehit reçinesinin doğrudan amin (alendronik asit) ile modifikasyonu.....	55
4.6.2.2 Siklohekzanon – formaldehit reçinesinin doğrudan amin (alendronik asit) ile asit ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu	57
4.6.2.3 Siklohekzanon – formaldehit reçinesinin siyanürik asit ile asit ortamda <i>in situ</i> modifikasyonu.....	58
4.7 Poliüretan Yapımı	62
4.8 Sonuç	65
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ.....	69

KISALTMALAR

AFR	: Asetofenon – Formaldehit Reçinesi
CFR	: Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi
CU	: Siklo üre(s-Triazon)
CYA	: Siyanürik Asit
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
EA	: Etanol Amin
FA	: Formaldehit
FTIR	: Fourier Transfer Infrared Spectroscopy
GA	: Glikol amin
NMP	: N-Metil Pirolidon
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance
PPM	: Part Per Million
PTSA	: Para Toluen Sülfonik Asit
PU	: Poliüretan
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofuran

SEMBOLLER

v	: Hacim
g	: Gram
n	: Mol
M	: Molarite
C	: Derişim
t	: Zaman
π	: Pi
K_a	: Asit iyonlaşma sabiti
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
σ	: Sigma

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : FTIR Fonksiyonel gruplara karşılık gelen dalga sayıları.	28
Çizelge 4.1 : Asetofenon Formaldehit reçinesi eldesinde kullanılan parametreler. ..	39
Çizelge 4.2 : Siklohekzanon – Formaldehit reçinesinin çözünürlük grafiği.	41
Çizelge 4.3 : Asit ortamda Siklohekzanon – Formaldehit reçinesi üretiminde kullanılan parametreler.	43
Çizelge 4.4 : Asit ve bazık ortamda üretilen reçinelerin çözünürlük grafikleri.....	45
Çizelge 4.5 : Etanolamin s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesinin çözünürlük tablosu.	49
Çizelge 4.6 : Glikolamin s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.	51
Çizelge 4.7 : Alendronik asit s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.	54
Çizelge 4.8 : Asit ortamda Alendronik asit s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.	55
Çizelge 4.9 : Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.....	57
Çizelge 4.10 : Alendronik asit modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.	58
Çizelge 4.11 : Siyanürik asit modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.	59
Çizelge 4.12 : Siyanürik asit trimetilolü ile modifiye edilmiş siklohekzanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.	62
Çizelge 4.13 : TGA analizinde kullanılan 25g poliol + 36g PMDI’den oluşan numunelerdeki “poliol” bileşeninin ağırlıkça % içerikleri.	62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Karbonil grubu bağ yapısı.	3
Şekil 2.2 : Oksim oluşumu.	4
Şekil 2.3 : Hidrazin oluşumu.	4
Şekil 2.4 : Örnek hidrazin oluşum reaksiyonu.....	4
Şekil 2.5 : Asetonun keto – enol tautomerisi.	5
Şekil 2.6 : Siklohekzanonun keto – enol tautomerisi.	5
Şekil 2.7 : Asetil aseton keto – enol tautomerisi.	5
Şekil 2.8 : Siyanürük asit keto – enol tautomerisi.	5
Şekil 2.9 : Asitli ortamda keto – enol tautomerleşmesi.	6
Şekil 2.10 : Bazik ortamda keto – enol tautomerleşmesi.....	6
Şekil 2.11 : Alfa hidrojeninin baz tarafından koparılması.....	7
Şekil 2.12 : Enolat anyonunun karbonil karbonuna katılması.	7
Şekil 2.13 : Alkoksit anyonunun aldol şeklini alması.	7
Şekil 2.14 : Aldol kondenzasyonu.	7
Şekil 2.15 : Siklohekzanonun protonlanması.	8
Şekil 2.16 : Aldol ürününden bir mol su ayrılması.....	8
Şekil 2.17 : Siklohekzanon – formaldehit çapraz aldol kondenzasyonu reaksiyonu... 9	
Şekil 2.18 : Asitli ve bazik ortamda Mannich Reaksiyonu.	10
Şekil 2.19 : Primer aminin Mannich Reaksiyonu.	10
Şekil 2.20 : Siklohekzanon – Formaldehit reçinesi oluşumu enolizasyon basamağı. 12	
Şekil 2.21 : Siklohekzanon – Formaldehit reçinesi oluşumu aldol katılması..... 12	
Şekil 2.22 : İleri sürülen siklohekzanon – Formaldehit reçinesi oluşum basamağı... 12	
Şekil 2.23 : 1:1,4 Siklohekzanon:Formaldehit reçinesinin yapısı.	13
Şekil 2.24 : Artan formaldehit miktarıyla oluşan ürün.	13
Şekil 2.25 : Siklohekzanon - formaldehit reçinesi oluşumu.	14
Şekil 2.26 : Etimetil ketonun self kondenzasyonu.	15
Şekil 2.27 : Siklohekzanonun self kondenzasyonu.	15
Şekil 2.28 : Self kondenzasyon ile siklohekzanon – formaldehit reçinesi oluşumu.. 16	
Şekil 2.29 : Asetofenon – bisfenol – A – formaldehit reçinesi..... 17	
Şekil 2.30 : Asetofenon – resorkinol – formaldehit reçinesi.	17
Şekil 2.31 : Asetofenon – melamin – formaldehit reçinesi.	18
Şekil 2.32 : Asetofenon – p-toluen sülfonamid reçinesi..... 18	
Şekil 2.33 : Hidroksil grubunun estere dönüşüm reaksiyonu.	18
Şekil 2.34 : Reçine karbonil grubundan oksim ve hidrazon oluşum reaksiyonları. .. 19	
Şekil 2.35 : Genel Kabachnik Fields Reaksiyonu.	19
Şekil 2.36 : Asetofenon üzerinden Kabachnik Fields Reaksiyonu..... 20	
Şekil 2.37 : Üre – formaldehit reaksiyonları.	20
Şekil 2.38 : Dimetilol üre sentezi.	21
Şekil 2.39 : Amonyak ile s-Triazon sentezi..... 22	
Şekil 2.40 : Metilamin ile s-Triazon sentezi..... 23	
Şekil 2.41 : s-Triazonun metilollenmesi..... 23	

Şekil 2.42 : s-Triazon metilolünün eterleşmesi.	24
Şekil 2.43 : Poliüre eldesi.	24
Şekil 3.1 : Reçine yapımı deney düzeneği.	29
Şekil 3.2 : Asetofenon – formaldehit reçinesi üretimi.	29
Şekil 3.3 : Siklohekzanon – formaldehit reçinesi üretimi.	30
Şekil 3.4 : Asetofenon – formaldehit reçinesinin üretimi (asit ortamda).	30
Şekil 3.5 : Siklohekzanon – formaldehit reçinesinin üretimi (asit ortamda).	31
Şekil 3.6 : s-Triazon bileşiğinin eldesi.	31
Şekil 3.7 : s-Triazon bileşiğinin sentezi.	32
Şekil 3.8 : Etanolamin s-triazonunun siklohekzanon – formaldehit reçinesi ile bazik ortamda in situ modifikasyonu.	33
Şekil 3.9 : Glikolamin s-triazonunun siklohekzanon – formaldehit reçinesi ile bazik ortamda in situ modifikasyonu.	33
Şekil 3.10 : Alendronik asit s-triazonunun siklohekzanon – formaldehit reçinesi ile bazik ortamda in situ modifikasyonu.	34
Şekil 3.11 : Alendronik asit s-triazonunun siklohekzanon – formaldehit reçinesi ile asit ortamda in situ modifikasyonu.	35
Şekil 3.12 : Asetofenon – formaldehit reçinesinin alendronik asit ile bazik ortamda modifikasyonu.	35
Şekil 3.13 : CFR'nin asitli ortamda alendronik asit ile modifikasyonu.	36
Şekil 3.14 : Siklohekzanon – Formaldehit reçinesinin siyanürik asit ile modifikasyonu.	37
Şekil 3.15 : Siyanürik asit trimetilolünün sentezi.	37
Şekil 3.16 : Siklohekzanon – formaldehit reçinesinin siyanürik asit trimetilolü ile modifikasyonu.	37
Şekil 4.1 : Asetofenon – Formaldehit reçinesinin FTIR spektrumu.	39
Şekil 4.2 : Asetofenon - Formaldehit reçinesinin ¹ H-NMR spektrumu.	40
Şekil 4.3 : Asetofenon – Formaldehit reçinesinin ¹³ C-NMR spektrumu.	40
Şekil 4.4 : Siklohekzanon – Formaldehit reçinesinin FTIR spektrumu.	41
Şekil 4.5 : Siklohekzanon – Formaldehit reçinesinin ¹ H-NMR spektrumu.	42
Şekil 4.6 : Siklohekzanon – Formaldehit reçinesinin ¹³ C-NMR spektrumu.	42
Şekil 4.7 : Asit ortamda üretilen reçinelerin çakıştırılmış FTIR spektrumları.	44
Şekil 4.8 : Asit ve baz ortamlarda üretilen siklohekzanon – formaldehit reçinelerinin çakıştırılmış FTIR spektrumu.	44
Şekil 4.9 : Asit ortamda elde edilen Siklohekzanon – Formaldehit reçinesinin ¹ H-NMR spektrumu.	45
Şekil 4.10 : Asit ortamda elde edilen Siklohekzanon – Formaldehit Reçinesinin ¹³ C-NMR spektrumu.	46
Şekil 4.11 : Üreden elde edilen dimetilol üreye ait FTIR spektrumu.	46
Şekil 4.12 : Farklı şekillerde elde edilen s-triazonların FTIR spektrumu.	47
Şekil 4.13 : Etanolamin s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.	48
Şekil 4.14 : Etanolamin s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesinin ¹ H-NMR spektrumu.	48
Şekil 4.15 : Etanolamin s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesinin ¹ H-NMR spektrumu.	49
Şekil 4.16 : Glikolamin s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.	50
Şekil 4.17 : Glikolamin s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi ¹ H-NMR spektrumu.	50

Şekil 4.18 : Glikolamin s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi ¹³ C-NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.19 : Alendronik asit s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.	52
Şekil 4.20 : Alendronik asit s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi ¹ H-NMR spektrumu.	52
Şekil 4.21 : Alendronik asit s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi ¹³ C-NMR spektrumu.	53
Şekil 4.22 : Alendronik asit s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi ³¹ P-NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.23 : Asit ortamda Alendronik asit s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.	54
Şekil 4.24 : Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.....	55
Şekil 4.25 : Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesi ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.26 : Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesi ¹³ C-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.27 : Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesi ³¹ P-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.28 : Alendronik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.29 : Siyanürik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.....	58
Şekil 4.30 : Siyanürik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.31 : Siyanürik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi ¹³ C-NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.32 : Siyanürik asit ile siyanürik asit trimetilolün FTIR spekturmları.....	60
Şekil 4.33 : Siyanürik asit trimetilolü ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.....	60
Şekil 4.34 : Siyanürik asit trimetilolü ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesi ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.35 : Siyanürik asit trimetilolü ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesi ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.36 : Temel poliüretan oluşum reaksiyonu.	62
Şekil 4.37 : Elde edilen köpüklerin TGA spektrumu	63
Şekil 4.38 : YM11 yanma testi.	63
Şekil 4.39 : YM14 yanma testi.	64
Şekil 4.40 : YM2 yanma testi.	64
Şekil 4.41 : YM16 yanma testi.	64

MODİFİYE KETONİK REÇİNELERİN POLİÜRETAN ÜRETİMİNDE KULLANIMI

ÖZET

Bu çalışmada sikloheksanon – formaldehit ve asetofenon – formaldehit reçineleri asit ve bazik ortamlarda üretilmiş, ve yine asit ve bazik ortamlarda azot ve fosforlu moleküller ile modifiye edilmiştir. Sikloheksanon-formaldehit reçinesi ketonik ve termoplastik bir reçinedir. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşur ve siklik yapıdadır. Polar çözücülerde asetofenon – formaldehit reçinesine göre daha iyi çözünür. Kaplama, boya, yapıştırıcı gibi endüstriyel ürünlerin üretiminde kullanılır.

Asetofenon – formaldehit reçinesi ve sikloheksanon – formaldehit reçinesi üretimi için farklı parametreler kullanılmıştır. Solvent sistemi, katalizör, aktivatör, keton/formaldehit oranı değiştirilerek denenen parametreler arasındadır. Bu denemeler sonucunda reçinenin en verimli ve en katı olarak ele geçtiği sistem kullanılmıştır.

Asitli ortamda ketonik reçine üretimi ile ilgili literatür çok azdır. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda asit ortamda yalnızca sikloheksanon – formaldehit reçinesi üretilmiştir. Bu çalışmada ise asetofenon – formaldehit reçinesinin de üretimi asitli ortamda gerçekleştirilmiştir. Asitli ortamın tercih edilme sebeplerinden biri bazik ortamda gerçekleşmeyen *in situ* modifikasyonlardır. Siyanürik asit ve sodyum alendronat trihidrattan elde edilen s-triazon bileşiği bazik ortamda reçine ile modifiye edilememiştir. Siyanürik asitin ortamın pH'ına göre keto veya enol durumlarında bulunması bunun en önemli sebebidir. Siyanürik asit bazik ortamda enol halindeyken, asit ortamda keto halinde bulunmaktadır. Bu nedenle asitli ortamda reçine yapımı çalışılmış ve siyanürik asit ile sodyum alendronat trihidrattan elde edilen s-triazonun modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Üretilen reçineler sırasıyla, asitli ortamda üretilen Sikloheksanon – Formaldehit reçinesi ve Asetofenon – Formaldehit Reçinesi, *in situ* izosiyanürik asit modifiye Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi, *in situ* s-triazon(etanol aminden) modifiye Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi, *in situ* s-triazon(diglikolamin) modifiye Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi, *in situ* s-triazon(alendronik asit) modifiye Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi, Alendronik asit modifiye Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi ve Alendronik asit mofiyeye Asetofenon – Formaldehit Reçinesidir.

s-Triazon bileşikler üre, formaldehit ve amin bileşiğinin reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. s-Triazonun 1 molünde 2 aktif hidrojen bulunmaktadır ve formaldehit ile reaksiyona girerek rahatça dimetilol oluşturabilir. Metilol türevi s-triazonlar reçine ile bazik ve asit ortamlarda kondenzasyon ürünü verebilirler. s-Triazon kullanımında kullanılan amin bileşikler etanolamin, glikolamin ve alendronik asittir. Modifikasyonda kullanılan oran ise s-triazon/reçine oranı 2/5 veya 1/10'dur.

Ayrıca reçineler primer ve sekonder aminlerle de modifiye edilmiştir. Elde edilen reçineler farklı çözünürlükler göstermişlerdir.

Modifiye reçinelerin Termal Gravimetrik Analizi, FT Infrared, Nükleer Manyetik Rezonans analizleri ve çözünürlükler yapılarak oluşan ürünlerin yapı analizleri gerçekleştirilmiş ve özellikleri tespit edilmiştir.

Elde edilen reçineler poliüretan köpüklerin yapımında katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Modifiye reçineler poliüretan köpük üretiminde poliolün %25'i oranında ortama katılmış, elde edilen poliüretan köpüğün özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla Termal Gravimetrik Analizi ve UL94 testine uygun testler kullanılmıştır.

Reçinelerin modifiye edilmesinde kullanılan moleküllerdeki azot ve fosfor reçineye ve dolayısıyla poliüretana belli oranda yanmazlık sağlamaktadır. Bu sebeple reçinedeki fosfor ve azot içeriğinin kütlece yüzdesi önem kazanmaktadır. Sodyum alendronate trihidrat gibi bol fosfor içeren aminler bu sebeple tercih edilmiştir.

Çalışmaya göre elde edilen sonuçlar şunlardır, siklohekzanon – formaldehit reçinesi asitli ve bazık ortamda verimli olarak elde edilebiliyor. Asetofenon – formaldehit reçinesi bazık ortamda potasyum hidroksit varlığında verimli olarak elde edilebiliyor. Reçineler s-triazon veya doğrudan amin bileşikleri ile modifiye edilebiliyor. Reçinelerin modifikasyonunda kullanılan maddeler üre, formaldehit, siyanürik asit gibi kolay bulunabilen ve ucuz malzemelerdir. Bileşiğin türüne göre reçinenin modifikasyonu sonucu çözünürlük, yanmazlık gibi bazı fiziksel özellikleri değiştirilebiliyor. Bu sayede reçinenin kullanım alanını genişletilebilir. Modifiye reçineler poliüretanın yanmazlığı gibi köpük üzerinde olumlu etkiler yaptığı ortaya çıkarılmıştır.

USE OF MODIFIED KETONIC RESINS IN POLYURETHANE FOAM

SUMMARY

In this study cyclohexanone – formaldehyde and acetophenone – formaldehyde resins produced in acidic and basic media and modified by nitrogen and phosphorus containing molecules. Then new modified resins mixed with polyol to produce polyurethane foam.

Different parameters used to produce acetophenone – formaldehyde and cyclohexanone - formaldehyde resins. Reaction's catalysis changed, solvent and activator added to gain resin with high yield and better physical properties and low residual formaldehyde.

In literature ketonic resins are produced mostly in basic media. There are only few studies about cyclohexanone – formaldehyde resin production in acidic conditions. The color of cyclohexanone– formaldehyde resin reported earlier was white however, resin produced in this work was red-brown. Different parameters were applied to produce cyclohexanone– formaldehyde resin with better physical properties and light color in acid media. Solvent system, activator system, catalysis system changed but the color of cyclohexanone– formaldehyde resin product was about the same red-brown color. However some physical property was different. While the cyclohexanone – formaldehyde resin produced in acidic media is soluble in ethanol, cyclohexanone – formaldehyde resin produced with base catalysis is insoluble. On the contrary, the cyclohexanone – formaldehyde resin produced in acidic media is slightly soluble in methanol while cyclohexanone – formaldehyde resin produced with base catalysis is insoluble. The cyclohexanone – formaldehyde resin produced in both acidic media and basic media showed identical FTIR spectrum and nearly identical ¹H-NMR peaks.

Cyclohexanone - formaldehyde resins can be produced in acid and basic media successfully. However, acetophenone – formaldehyde resin can only be produced in basic media in presence of potassium hydroxide. Acetophenone – formaldehyde resin formed in acidic media with very low yield and its softening point was about 20-250C.

The main reason for synthesizing ketonic resin in acidic condition was some in situ modifications failed under basic resin formation media. Especially, in situ modification of the cyclohexanone – formaldehyde resin with cyanuric acid and s-triazone of sodium alendronate using basic catalyst were not successful.

In acidic media, cyclohexanone-formaldehyde resin was successfully in situ modified with cyanuric acid and s-triazone of sodium alendronate. Different ratio of cyanuric acid/cyclohexanone were used to produce cyanuric acid modified cyclohexanone-formaldehyde resin with different physical properties such as solubility and melting temperature. Also cyanuric acid trimethylol produced by reaction between 1 mole of cyanuric acid and 3 mole of formaldehyde was used to

modify cyclohexanone-formaldehyde resin. Structural determinations of the modified resins were carried out using NMR and FTIR and thermal properties were determined with TGA.

Furthermore, cyclohexanone-formaldehyde resin were modified with s-triazone compounds. S-triazone were first produced by the reaction of urea, formaldehyde and amine compounds in one step. S-Triazones have 2 active free hydrogens and react with formaldehyde easily to produce dimethylol derivatives. Formed dimethylol derivatives can condense with methylols of ketonic resin in basic media and especially in acidic conditions. The amines used to produce s-triazones were ethanolamine, glycolamine and sodium alendronic acid. The ratio of s-triazone/cyclohexanone 2/5 and 1/10 were used to produce modified resins. The modified resins showed rather different solubility in organic solvents. S-triazone compounds were also produced with two step method. Dimethylol urea was first synthesized and subsequently reacted with amine compound. Similar yield of S-triazone compound were obtained.

Ketonic resins such as cyclohexanone – formaldehyde and acetophenone – formaldehyde were also modified by using primary and secondary functional amines. Ethanolamine, glycolamine and alendronic acid were directly added to the flask during ketonic resin preparation. This is a typical in situ modification of ketonic resin. The modified resins showed different solubility in solvents. The modified resins were examined first with TLC and then FTIR, ^{13}C NMR, ^1H NMR and ^{31}P NMR spectroscopy.

FTIR spectroscopy was used to elucidate the structure of modified resins. Carbonyl peak of ketonic resin and S-triazone compounds appeared at 1700 cm^{-1} and $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ respectively. ^{13}C -NMR spectroscopy also gives some information. While carbonyl carbon peaks of ketonic resin appeared at about $210\text{--}220\text{ ppm}$ with low intensity, carbonyl carbons of s-triazone structure were observed at about $150\text{--}160\text{ ppm}$. Cyclohexanone – formaldehyde resins modified with alendronic acid and S-triazone of sodium alendronate showed peaks at about $15\text{--}20\text{ ppm}$ in ^{31}P -NMR spectrum.

By the adding these resins to improve industrial polymer's fire resistance future gives to inspires to other studies. The produced resins are, CF- Resin, AF-Resin, in situ isocyanuric acid modified CF-Resin, in situ s-triazone (ethanol amine) modified CF-Resin, in situ s-triazone(diglikolamine) modified CF-Resin, in situ s-triazone(alendronic asit) modified CF-Resin. Alendronic acid modified CF-Resin and Alendronic acid modified AF-Resin.

The compounds used in the modification of resins, which are readily available and are inexpensive materials such as urea, formaldehyde, cyanuric acid, ethanol amine and glycol amine. According to the type of the compound used in the modification of resin changed physical properties such as solubility and flammability. Thus, the use of resin allows for expansion in the field application has emerged. Modified compounds has a positive effects on the inflammability of rigid polyurethane foams.

Cyclohexanone – formaldehyde resins modified with these s-triazone of ethanolamine, glycolamine, alendronic acid were used in the production of rigid polyurethane foam which is widely used in industry. Modified ketonic resins were added in to polyol component with 25wt% of polyol and mixed with hardener component to produce rigid polyurethane foam. Polyol component contained

catalyst, blowing agent and small amount of water. After two days of production, the rigid foam samples were tested with UL94, TGA and combustion tests.

Amine and s-triazone modified cyclohexanone – formaldehyde resins contains nitrogen. Furthermore, cyclohexanone – formaldehyde resin modified with alendronic acid and s-triazone of alendronic acid contain both nitrogen and phosphorus atoms. These nitrogen and phosphorous atoms give fire retardant feature to polyurethane foam containing these modified resins. Percentage of phosphorus atoms in final polyurethane foam were in the range of 1–2 wt%. Polyurethane foam containing amine and s-triazone modified ketonic resin showed some fire retardant property. As expected, polyurethane containing ketonic resin modified with alendronic acid and s-triazone of alendronic acid showed much better fire retardant property.

Rigid polyurethane foam containing about xx% ketonic resin or modified ketonic resin were tested with TGA. The residue at 650 °C were as follows: PU containing cyclohexanone– formaldehyde resin (PUF):7%, PU containing 2:5 ethanolamine s-triazone modified cyclohexanone– formaldehyde resin(PUYM11):13%, PU containing 1:4 cyanuric acid modified cyclohexanone– formaldehyde resin(PUYM16):15%, PU containing 2:5 glycol amine s-triazone modified cyclohexanone– formaldehyde resin(PUYM14):18 % and PU containing 2:5 alendronic acid modified acetophenone– formaldehyde resin(PUYM2):20%. Furthermore burning test was carried out by horizontal burning of the bar with about 2mmx4mmx100 mm prepared from polyurethane foam. Burning stops before 10 seconds. Elapsed time is as follows: YM2: 3 seconds, YM11: 5 seconds, PUYM 14: 11 seconds, PUYM 16:12 seconds.

1. GİRİŞ

Polimerler günlük yaşantımızda önemli bir yer tutarlar. Yiyecek, giyecek ve yapı malzemeleri gibi yaşantımızın vazgeçilmez malzemelerinin temel ögesini oluştururlar.

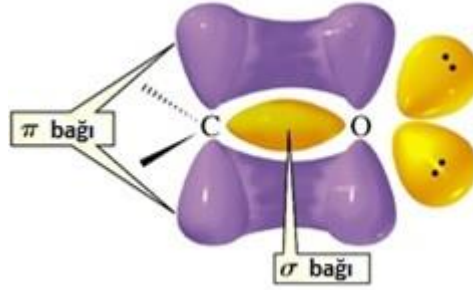
Ketonik reçinelerle ilgili ilk çalışmalar da 1892 yılında Claisen ve Niagennan tarafından yapılmıştır. Formaldehit ve aseton arasındaki reaksiyondan elde edilen ketonik reçine ancak 1904 yılında Werner tarafından tasvir edilmiştir. Ellis'in 1923'te yayınlanan plastiklerle ilgili kitabında, aseton, siklohekzanon ve metil etil ketondan elde edilen reçineler anlatılmaktadır [1]. Ketonik reçineler, 1920'li yılların başından beri ticari amaçla piyasada bulunmalarına rağmen büyük hacimlerde tüketildikleri kullanım alanlarına sahip değildirler. Tek başlarına kullanılmamakla birlikte diğer polimerik maddelerle karıştırılarak yüzey kaplama, vernik, mürekkep, tekstil ve kağıt sektöründe kullanılmaktadırlar. Bu alanlarda ketonik reçinelerin kullanımı ile yapışma, parlaklık ve ışığa dayanım gibi özelliklerin iyileştirilmesi sağlanır.

Asetofenon ve formaldehit kondenzasyonundan türetilen ketonik reçineler de yüzey kaplama sanayisinde kullanılan alkid reçineleri, selüloz esterler, nitro-selüloz laklar ile uyumludur. Bu malzemelerin sertlik, yapışma, parlaklık, kimyasal dayanım gibi kaplama özelliklerini geliştirmek amacıyla katkı maddesi olarak siklohekzanon-formaldehit reçinesi de kullanılmaktadır. [2-4]

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Keton Bileşiklerinin Özellikleri

Karbonil grubu ($C=O$), oksijenle çift bağ oluşturmuş bir karbon atomu taşır. Şekil 2.1’de karbonil grubu bağ yapısının melezleşme sonucu oluşan karbon çekirdeği etrafındaki üç tane sp^2 orbitali ile karbonil karbonu üç ayrı atoma σ (sigma) bağları ile bağlandığı görülmektedir.

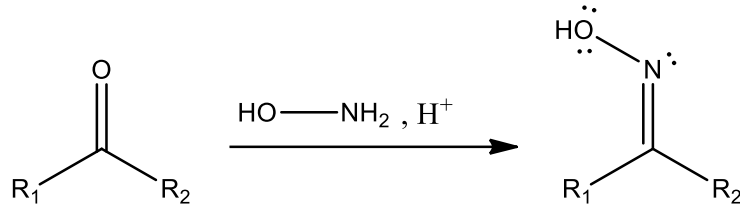


Şekil 2.1 : Karbonil grubu bağ yapısı.

Geriye kalan p orbitali, oksijenin p orbitali ile girişimde bulunarak bir π (pi) bağı oluşturur. σ bağları aynı düzlem üzerinde olup, bağ açıları yaklaşık 120° ’dir. π bağı, bu σ bağları düzleminin altında ve üstünde yer alır. $C=O$ çift bağındaki karbon (C) ve oksijen (O) atomları farklı elektronegativiteye sahiptirler, bu yüzden bağdaki elektronları eşit olarak paylaşılmamıştır. Özellikle π bağı elektronları kuvvetle oksijen atomuna doğru çekildiğinden $C=O$ bağı polardır ve oksijene doğru dipol momentine sahiptir [5].

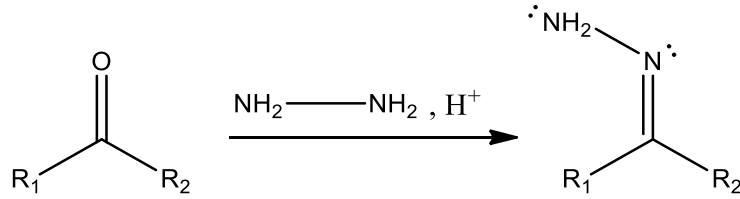
2.1.1 Karbonil grubunun reaksiyonları (Oksim ve Hidrazonlar)

Oksim kelimesi, oksi imid’den türemiş olup, hidroksilamin ile aldehit veya ketonun reaksiyonu ile oluşur. Reaksiyon, hidroksilaminin ketona nükleofilik katılması ile gerçekleşir. Hidroksilamin, azot üzerindeki elektron çiftini sunar. Aldehitten elde edilen oksim bileşiğine aldoksim, ketondan elde edilen oksim bileşiğine ise ketoksim denir. Oksimler renksiz ve suda az çözünen yapılardır. İnorganik asit varlığında ısıtılarak kolayca hidrolize edilerek ilgili aldehit veya ketona ayrışır [6]. Şekil 2.2’de oksim oluşum mekanizması gösterilmektedir.



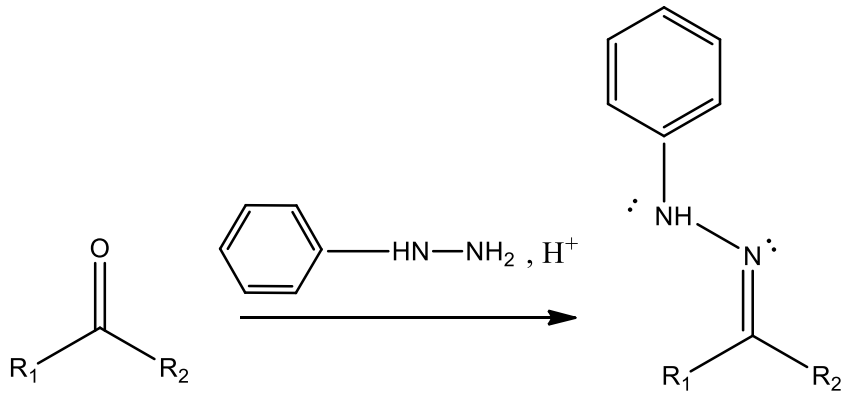
Şekil 2.2 : Oksim oluşumu.

Hidrazon, aldehit veya ketonun hidrazin ile reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Oksimin oluşum mekanizmasına benzemektedir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Hidrazin oluşumu.

Hidrazinin uygulamalarından biri keton ile fenil hidrazinin reaksiyonudur (Şekil 2.4).



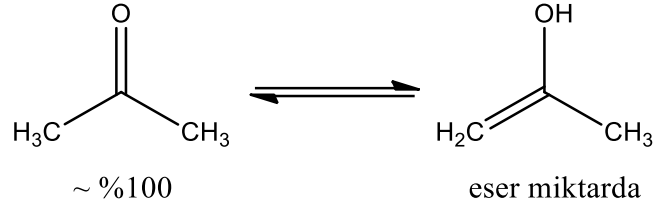
Şekil 2.4 : Örnek hidrazin oluşum reaksiyonu.

2.1.2 Karbonil grubunun alfa hidrojen asitliği ve keto-enol tautomerisi

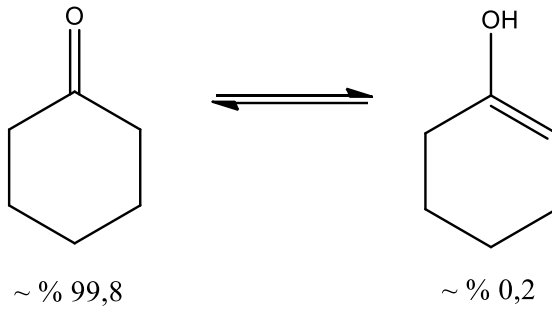
Karbonil grubuna komşu, karbon atomuna bağlı hidrojenler, asetilen hidrojenin asitliğinden ($K_a = 10^{-25}$) daha fazla, alkolün asitliğinden ($K_a = 10^{-18}$) daha azdır. Bunun nedeni α - hidrojeni ayrıldığı zaman geri kalan anyonun rezonans kararlılığı kazanmasıdır. Genel olarak anyon ne kadar kararlı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

Keto-enol tautomerisi molekül içinde hidrojenin bağlandığı yerin farklı olmasıyla ortaya çıkar. Keto yapısıyla enol yapısı arasındaki denge, çok az miktarda asit ve bazın etkisiyle kolayca gerçekleşir. Basit bir karbonil bileşiğinde, dengedeki enol

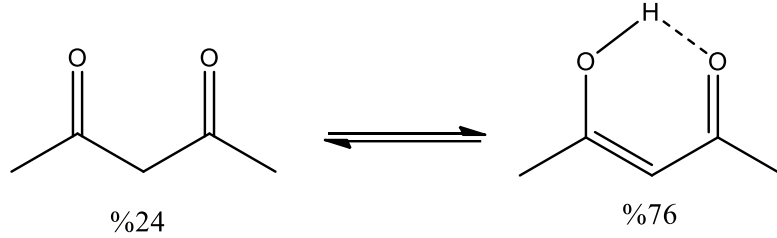
oranı çok azdır. Bunun nedeni karbon-oksijen π bağının karbon-karbon π bağından daha kuvvetli olmasıdır. Molekül içinde, diğer elektronik etkilerle enol yapısı oranı artabilir [7]. Şekil 2.5, 2.6, 2.7 ve 2.8’de ketonların keto-enol tautomerlerinin bulunma yüzdeleri verilmiştir.



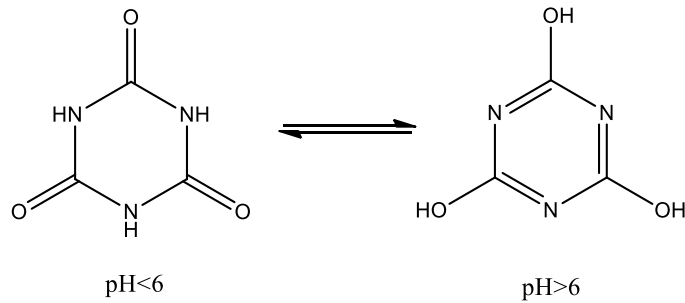
Şekil 2.5 : Asetonun keto – enol tautomerisi.



Şekil 2.6 : Sikloheksanonun keto – enol tautomerisi.



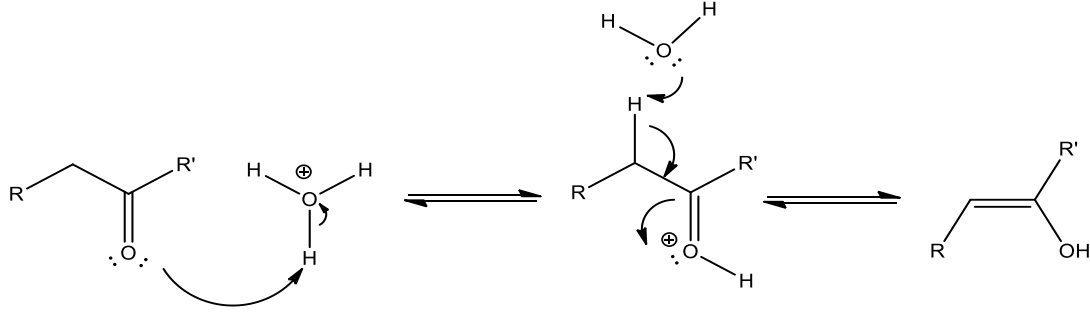
Şekil 2.7 : Asetil aseton keto – enol tautomerisi.



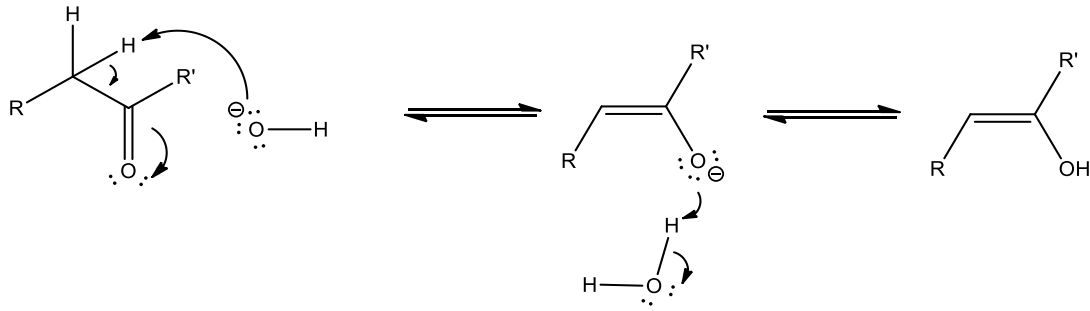
Şekil 2.8 : Siyanürik asit keto – enol tautomerisi.

Asit ve bazik ortamda keto-enol tautomerisi aşağıdaki mekanizmalarda gösterildiği şekilde gerçekleşir.

Keto – enol tautomerisi asidik ortamda Şekil 2.9’daki gibi, bazik ortamda ise Şekil 2.10’daki gibi gerçekleşir.



Şekil 2.9 : Asitli ortamda keto – enol tautomerleşmesi.



Şekil 2.10 : Bazik ortamda keto – enol tautomerleşmesi.

2.1.3 Aldol kondenzasyonu ve çapraz aldol

α -Hidrojeni içeren karbonil grubu bileşikleri seyreltik asit veya baz çözeltilerinde aldol katılmasına girerek bir β -hidroksi aldehit/keton oluşturur. Meydana gelen bileşik, hem alkol hem de karbonil fonksiyonel grubu taşıdığı için “aldol” olarak adlandırılır. Aldol katılmasının mekanizması, karbonil karbonunun iki önemli özelliği ile açıklanır:

- α -Hidrojeninin asitliği,
- Karbonil gruplarının nükleofilik katılmaya eğilimi.

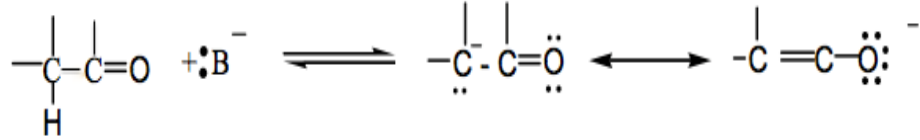
Reaksiyonun yürüyüş mekanizması baz veya asit katalizöre göre değişir.

2.1.3.1 Bazik ortamda aldol oluşumu ve kondenzasyonu

Katalizörün cinsi ve konsantrasyonu aldol katılmasının verimi açısından çok önemlidir. Baz katalizör olarak NaOH, KOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, K₂CO₃, Na₂CO₃, KCN, toprak alkali metallerin alkoksitleri, Grignard bileşikleri ve son yıllarda da bazen iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır [8]. Uygun katalizör ve uygun

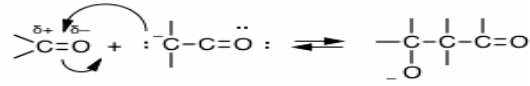
katalizör konsantrasyonu kullanılarak istenilen ürünün cins ve miktarını arttırmak mümkündür. Düşük pH değerlerinde reaksiyon yavaş olmakta, yüksek pH değerlerinde ise reçineleşme ve yan ürün oluşumu artmaktadır. Bazik ortamda aldol katılması da üç aşamada oluşur.

1. Aşama: α - Hidrojeni baz tarafından koparılır ve enolat anyonu meydana getirilir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 : Alfa hidrojeninin baz tarafından koparılması.

2.Aşama: Enolat anyonu nükleofil gibi (gerçekte bir karbanyon) diğer karbonil karbonuna katılır ve bir alkoksit anyonu oluşur (Şekil 2.12).



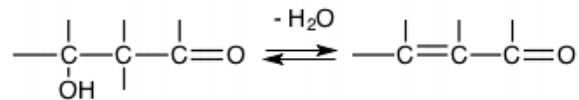
Şekil 2.12 : Enolat anyonunun karbonil karbonuna katılması.

3.Aşama: Alkoksit anyonu sudan bir proton kopararak aldol şeklini alır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 : Alkoksit anyonunun aldol şeklini alması.

Aldol katılması ile ele geçen β -hidroksi aldehit yada β -hidroksi ketonlar kolaylıkla su kaybederek, α , β -doymamış aldehit yada ketonlara dönüştürülebilirler (Şekil 2.14). Bu dönüşüm reaksiyonlarına aldol kondenzasyonu denir.

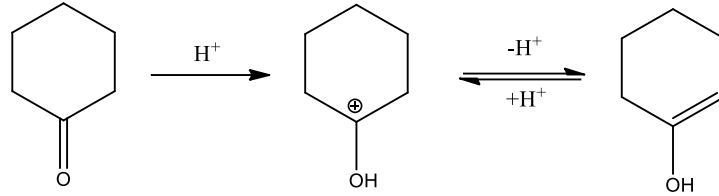


Şekil 2.14 : Aldol kondenzasyonu.

2.1.3.2 Asitli ortamda aldol oluşumu

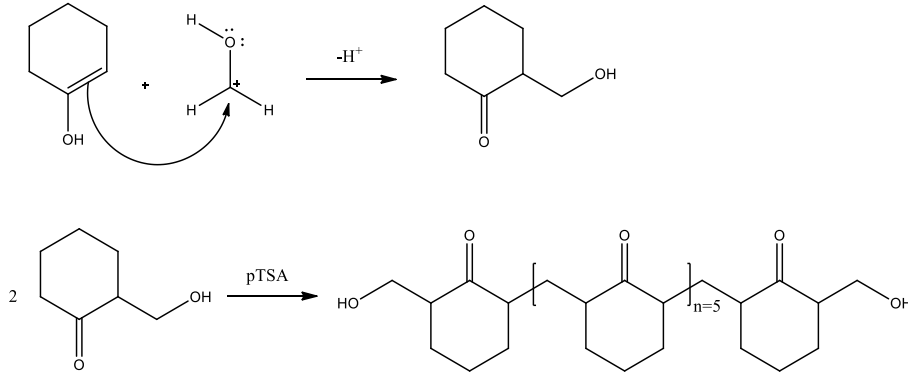
Aldol tepkimeleri, asit kataliz etkisiyle de gerçekleştirilebilir. Tepkime 2 aşamadan oluşur.

Birinci aşamada, asit etkisiyle karbonil bileşiği enolleşir. Ayrıca, ortamdaki asit diğer bir molekülün karbonil oksijenini de protonlayarak karbonil karbonunu bir nükleofilik katılma için etkinleştirir. Enolleşmiş karbonil bileşiği, enolleşmiş α karbonu üzerinden karbonil karbonuna atak yaparak bağlanır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : Sikloheksanonun protonlanması.

İkinci aşamada; oluşan aldol katılma ürününden bir mol suyun ayrılması bir mol kondensasyon ürününün oluşumuna yol açar (Şekil 2.16).

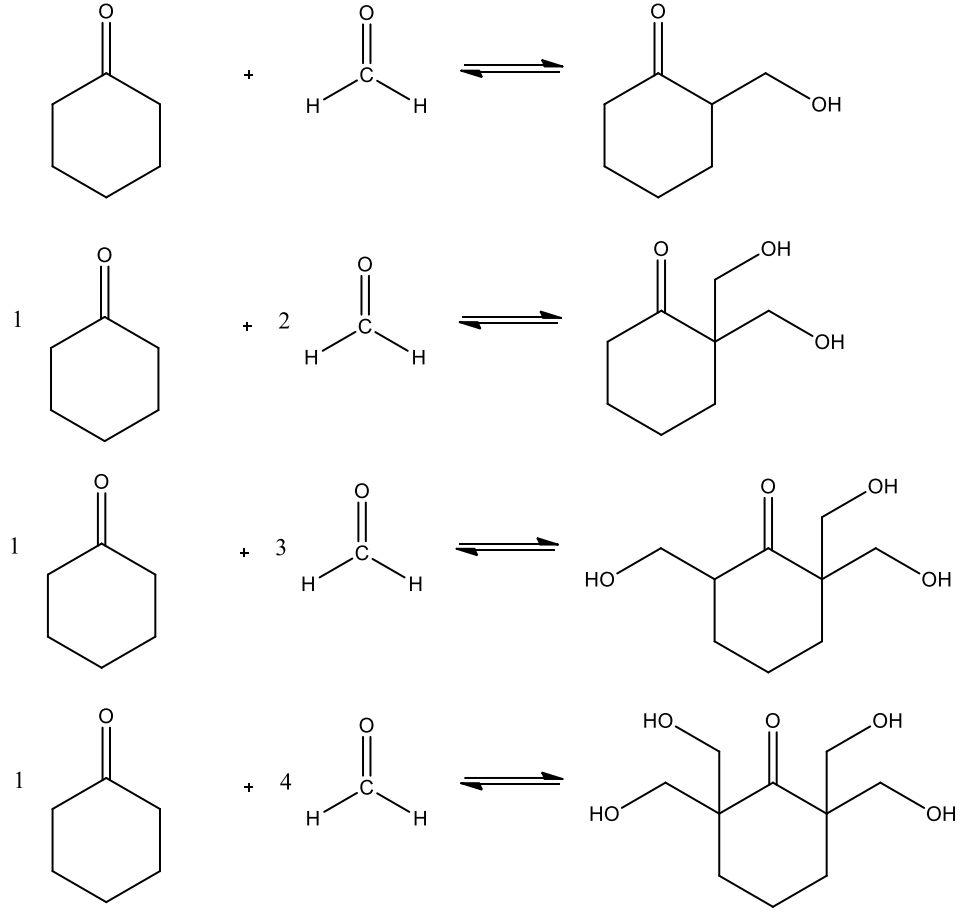


Şekil 2.16 : Aldol ürününden bir mol su ayrılması.

2.1.3.3 Çapraz aldol

İki farklı karbonil bileşiğinin aralarında gerçekleşen aldol tepkimeleri çapraz aldol tepkimeleri olarak bilinirler. α Hidrojen atomları olan iki farklı karbonil bileşiğinin bir karışımı, bazik ortamda aldol tepkimesine sokulursa dört farklı aldol katılma ve dört farklı kondensasyon ürünü oluşur. Bu nedenle de tepkime verimi oldukça düşüktür ve tepkimenin sentetik bir önemi yoktur.

Çapraz aldol katılmasında mol oranı da etkilidir. Örneğin sikloheksanon ile formaldehit arasında gerçekleşen çapraz aldol kondensasyon ürünleri mol oranlarına bağlı olarak sıralanabilir (Şekil 2.17).



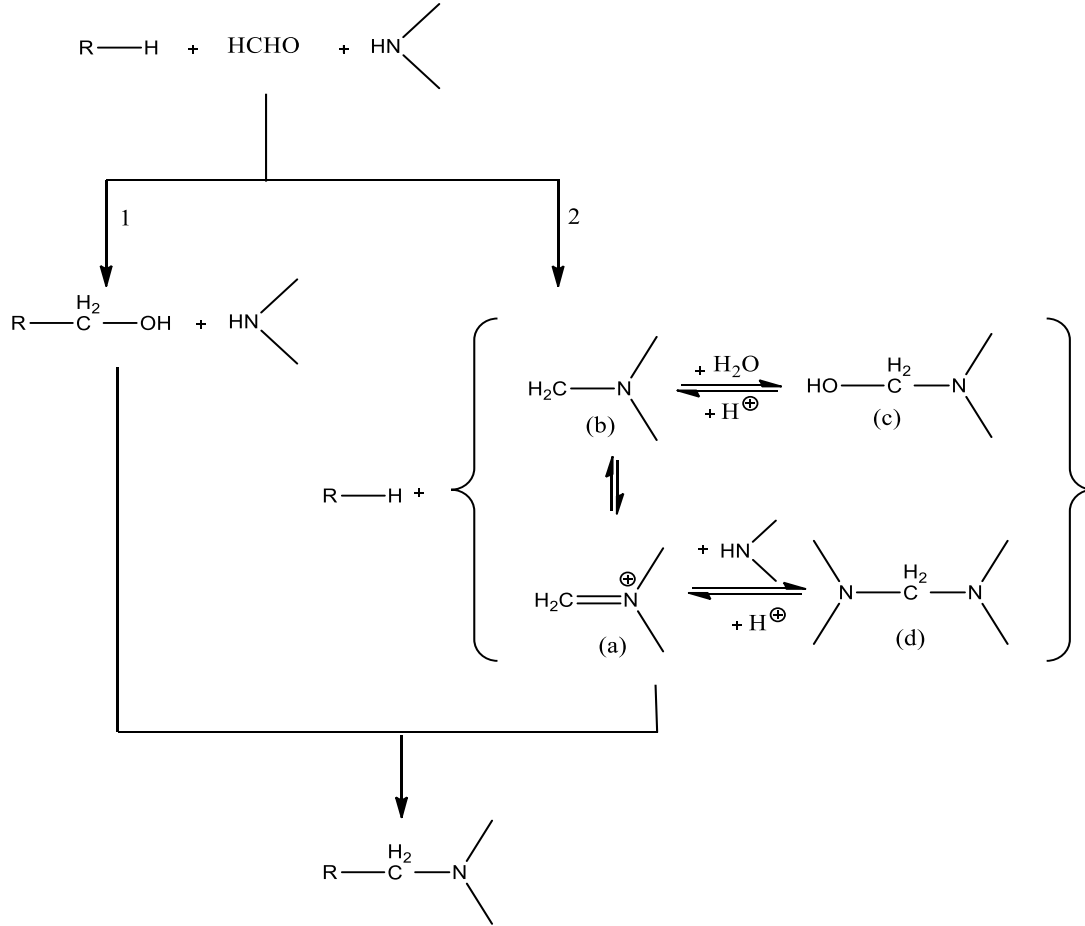
Şekil 2.17 : Sikloheksanon – formaldehit çapraz aldol kondenzasyonu reaksiyonu.

2.2 Mannich Reaksiyonu (Asitli ve Bazik Ortamda)

Ardışık aldol tepkimelerinin gerçekleşmesi istenmediğind, mannich tepkimeleri kullanılarak çapraz aldol tepkimeleri kontrol edilebilir. Bu tepkimede, formaldehit yanında genellikle bir ikincil amin kullanılır. Oluşan ürün mannich bazı olarak adlandırılır. Reaksiyon asit veya bazik ortamda gerçekleşebilir.

Asit ortamda yürütülen tepkimede ilk olarak formaldehit ile ikincil amin arasında bir tepkime gerçekleşir ve iminyum tuzu oluşur.

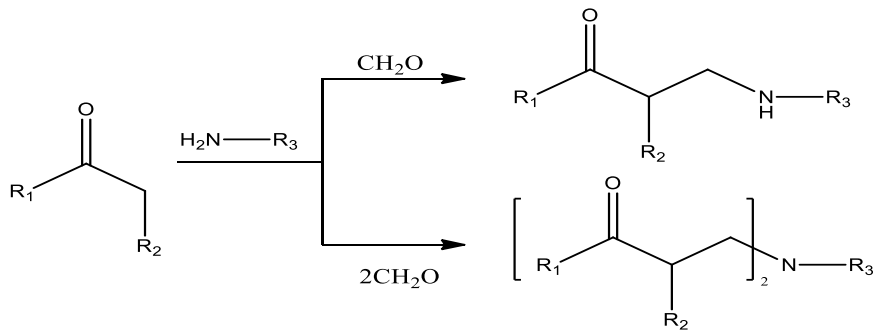
Tepkimenin ikinci basamağında, α hidrojeni olan karbonil bileşiğinin enolleşmesi ve bu enolün α karbon üzerinden iminyum tuzuna atağı gerçekleşir. Sonuçta Mannich bazı oluşur. Şekil 2.18’de hem asit hem bazik ortamda mannich oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 2.18 : Asitli ve bazik ortamda Mannich Reaksiyonu.

Yukarıdaki şemada bazik ortamda Mannich reaksiyonunda (1) önce hidrojen kaynağının metilol türevinin oluşumu, ardından sekonder amin ile reaksiyona girişi görülmektedir. Asit ortamda Mannich reaksiyonunda ise (2) formaldehit ile sekonder aminin iminyum tuzu oluşturduktan sonra hidrojen kaynağı ile verdiği reaksiyon görülür [9].

Primer mannich bazında ise hidroklorik asit yerine okzalot varlığında ve formaldehit fazlasında gerçekleşen reaksiyon gibidir (Şekil 2.19);



Şekil 2.19 : Primer aminin Mannich Reaksiyonu.

2.3 Keton Reçineleri

α -Hidrojeni içeren ketonlar, formaldehit ile çapraz aldol katılması için gerekli şartlardan daha kuvvetli şartlarda (çok daha bazik ortam veya yüksek sıcaklık gibi) reaksiyona sokulursa keton–formaldehit reçineleri oluşur. Bu reçinelerin molekül ağırlıkları 1000 g/mol civarındadır. Alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, ketonlar, esterler ve klorlanmış çözücülerde çözünürler. Yüzey kaplama endüstrisinde, yüksek molekül ağırlıklı film oluşturunucuların özelliklerini modifiye etmek için katkı maddesi olarak kullanılırlar.

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, çoğunlukla suda çözünen katılma ürünlerinin elde edilmesidir ve en iyi pH=9-10'da sağlanır. Baz olarak NaOH katıldığında kolayca çözünmeyen karışık yapılı ve çoğunlukla renkli ürünler ele geçer.

Kullanılan ketonik reçineye göre baz katalizörünün miktarı veya kendisi değiştirilebilir.

Örneğin sikloheksanon – formaldehit reçinesinin üretiminde baz katalizörü olarak NaOH kullanılırken, asetofenon –formaldehit reçinesinin üretiminde baz katalizörü olarak KOH kullanılır.

KOH alkolde daha iyi çözüldüğünden reaksiyon esnasında enolat oluşumunda daha etkili olur. Ortamda asitliği yüksek bir molekül varsa da eklenmesi gereken baz katalizi miktarı artar.

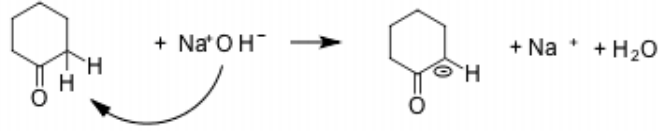
Formaldehit ile yapılan tüm kondenzasyonlarda alkali çözeltinin pH değeri sürekli kontrol edilmelidir.

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

Ayrıca nadir de olsa asit ortamda reçineleşme ile ilgili çalışmalar gözlenmektedir. Asit ortamda reçine eldesinde ortamda su bulunmaması önemli bir parametredir [10].

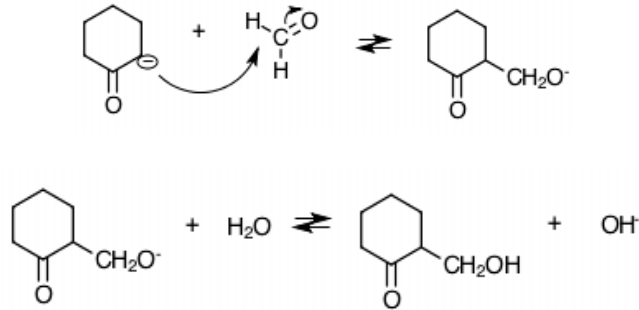
2.3.1 Genel reçine oluşum mekanizması

Sikloheksanon-formaldehit reçinesinin reaksiyon mekanizması üç aşamalıdır. Enolizasyon basamağı Şekil 2.20’de gösterilmiştir.



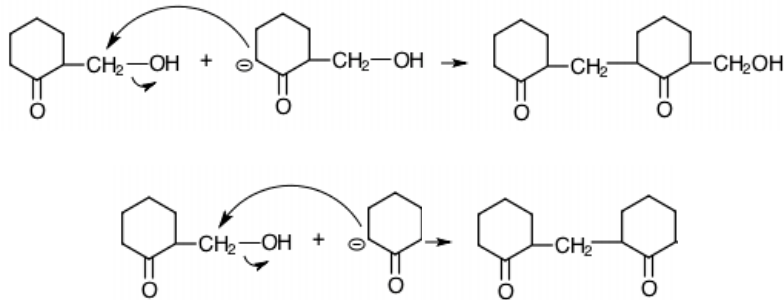
Şekil 2.20 : Sikloheksanon – Formaldehit reçinesi oluşumu enolizasyon basamağı.

Çapraz aldol katılması basamağı Şekil 2.21’de gösterilmiştir.



Şekil 2.21 : Sikloheksanon – Formaldehit reçinesi oluşumu aldol katılması.

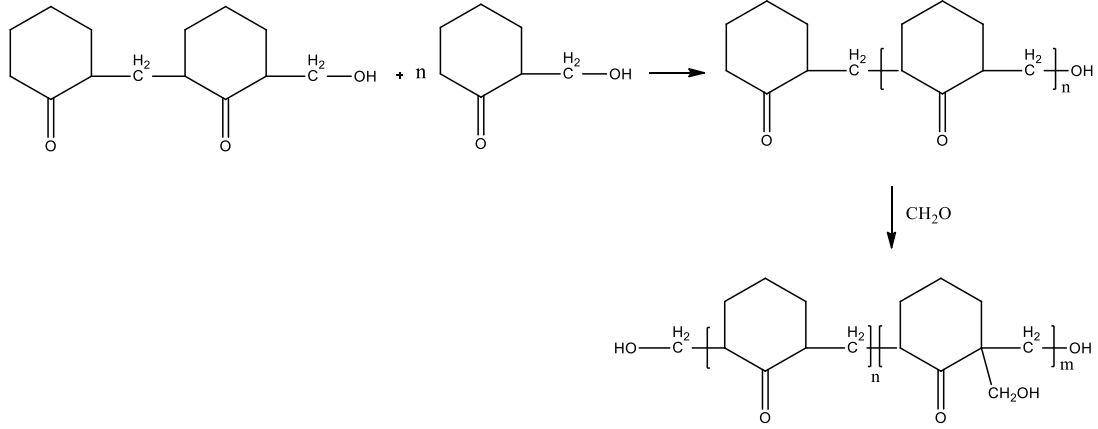
İleri sürülen reçine oluşum basamağı (Şekil 2.22):



Şekil 2.22 : İleri sürülen sikloheksanon – Formaldehit reçinesi oluşum basamağı.

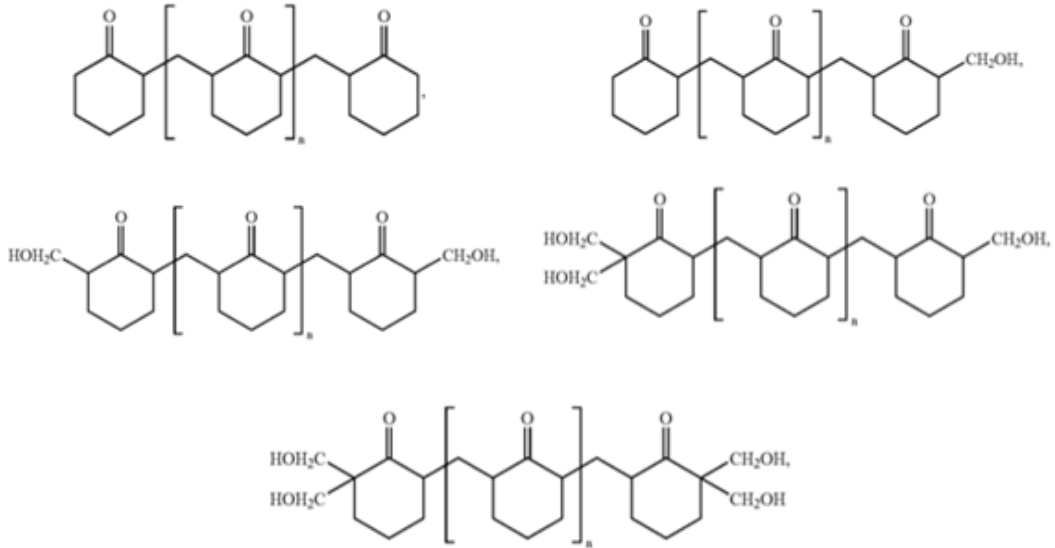
Son yıllarda reçine yapımında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Normal koşullarda sikloheksanon-formaldehit reçinesi oluşturmak için yaklaşık 90°C gerekirken, aktivatör kullanıldığında reaksiyonun yaklaşık 60°C’de gerçekleşebildiği gözlemlenmiştir [11].

Reçine üretimi sırasında sikloheksanon/formaldehit oranı farklı alınarak üretilen reçinenin yapısının değiştirilebileceği ortaya çıkmıştır. Bu oran 1:1.4 alındığında reçine yapısının aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür (Şekil 2.23):



Şekil 2.23 : 1,0:1,4 (mol:mol) Sikloheksanon:Formaldehit reçinesinin yapısı.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise sikloheksanon/formaldehit oranı değiştirilerek farklı sayıda hidroksil grubu içeren reçineler sentezlenmiştir [12]. Dolayısıyla bu oran oluşan reçinenin kimyasal fonksiyonallitesi için önem kazanmıştır. Aşağıda artan formaldehit miktarıyla birlikte değişen reçine yapıları için ileri sürülen yapılar Şekil 2.24’de gösterilmiştir.



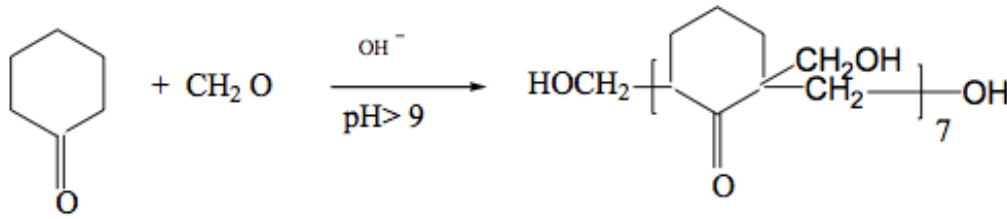
Şekil 2.24 : Artan formaldehit miktarıyla oluşan ürün.

Bu sonuçlardan da görülebileceği üzere karbonil grubuna bağlı karbon atomundaki α -hidrojenler reçineleşme sırasında yeterli formaldehit varlığında reaksiyona girebilmektedir.

2.3.2 Reçinenin tarihsel gelişimi

Reçinenin tarihsel gelişiminden bahsedecek olursak ilk çalışmalardan biri 1892 yılında Claisen'in yaptığı çalışmadır. Siyanür, potasyum karbonat gibi alkalın ajanların varlığında aseton ve asetaldehitin oda sıcaklığında bile olsa hızla birleştiğini gözlemleyip bu bileşiğe hydracetylacetone ismini vermiştir. Werner 1904 yılında ilk olarak aseton reçinesi ismini zikretmiştir. Formaldehit ile aseton karıştırıldığında reaksiyon olmadığını görmüştür. Az miktarda K_2CO_3 eklendiğinde aniden turuncu-kırmızı ürün oluşumu gözlenmiştir. Elde edilen turuncu renkli ürün asetonunda, susuz asetik asitte çözünüp suda çökmektedir. 1918 yılında C. Mannich ve W. Brose sikloheksanon – formaldehit reçinesinin patentini almıştır (DRP. 339107). 1921 yılında W. Dietrich ve H. Rath asetofenon – formaldehit reçinesinin patentini (DRP. 339107), 1951 yılında W. Grimme ve J. Wöllner etilmetil keton – formaldehit reçinesini pantentini (DRP. 881338) almıştır [13].

Sikloheksanon gibi halka yapılı alifatik ketonlardan formaldehit ile ışık haslıklı lak reçineleri elde edilir. Sikloheksanon formaldehit reçinesi (Şekil 2.25) yapıştırıcı olarak kullanım alanına sahip termoplastik reçinedir.



Şekil 2.25 : Sikloheksanon - formaldehit reçinesi oluşumu.

Sikloheksanon formaldehit reçinesi mumlarda kullanılan boyaların bağlayıcısı olarak ve dekoratif mum üretiminde yüzey direnci sağlamak için de kullanılır [14].

Otomobil sanayiinde de aşınmaya karşı direnç sağlamak için sikloheksanon-formaldehit reçinesinden elde edilen NCO– sonlu prepolimerler katkı maddesi olarak kullanılırlar [15].

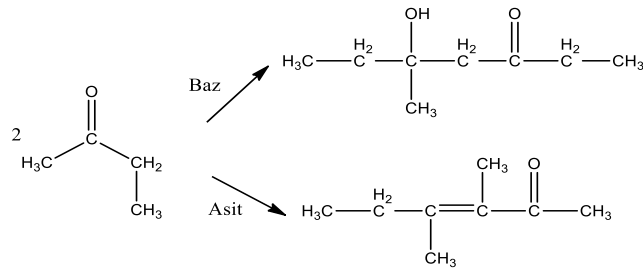
2.3.3 Asit ortamda reçine üretimi

Literatürde asit katalizle reçine yapımına dair fazla çalışma bulunmamaktadır. Asit ortamda reçine yapımı bazik ortamda gerçekleşmeyen bazı modifikasyonları mümkün kılarsa da daha meşakkatlidir.

Asit ortamda reçine yapımında ortamın susuz olması gerekmekte, bu sebeple formalin çözeltisi yerine paraformaldehit kullanmak gerekmektedir. Ayrıca bazik ortamdaki reçine yapımına göre daha yüksek sıcaklıklara çıkılarak reaksiyon süresi daha uzun tutulmaktadır.

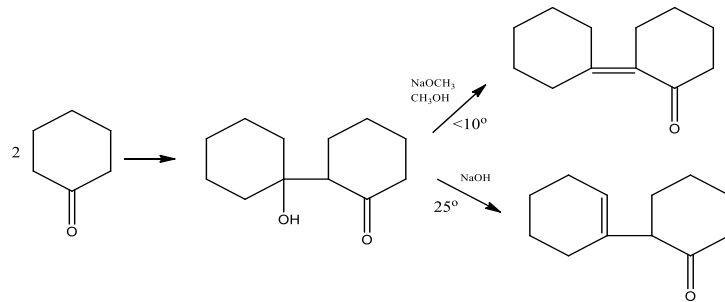
2.3.4 Self kondenzasyon

Ketonlarda kendi kendine kondenzasyon, ketollerin veya α , β -doymamış ketonların oluşmasıyla sonuçlanır. Kendi kendine kondenzasyon ürünü eldesinde simetrik ketonlardan yola çıkılabileceği gibi asimetrik ketonlarla da karbonil grubunun daha az engelli α karbonuna atak etmesi ile kondenzasyon ürünü elde edilebilir (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 : Etimetil ketonun self kondenzasyonu.

Alisiklik ketonlardan siklopentanon, sikloheksanon ve sikloheptanon da ketol veya α , β -doymamış keton oluşturur. Asit katalizli reaksiyonda sikloheksanonda çift bağ endosiklik β , γ pozisyonunda da oluşabilir. Etanolik potasyum hidroksit kataliz olarak kullanıldığında mono ve bis kondensasyon karışımı ürün elde edilir (Şekil 2.27).



Şekil 2.27 : Sikloheksanonun self kondenzasyonu.

2.3.4.1 Self kondenzasyon ile reçine oluşumu (Sikloheksanon reçinesi)

Sikloheksanonun kendi kendine kondenzasyonu bazik ortamda gerçekleşir. İlk olarak 1-sikloheksanol-2-sikloheksanon oluşur. Sonra, alfa karbonundan hidrojen

2

baz

$+ \text{H}_2\text{O}$

$n=5$

2.4 Ketonik Reçinelerin Modifikasyonu

Ketonik reçineler üretiminde, esas bileşikler keton ve formaldehittir. Ortama formaldehit ile reaksiyon veren bileşikler katılırsa bu bileşikte formaldehit ile kondenzasyona girerek metilol türü bileşikler oluşturabilir ve reaksiyon ortamında başlangıçta keton metilollerini ile karışım halinde bulunur. Reaksiyonun ileri aşamalarında bu metiloller kondenzasyona girerek kopolimer meydana gelebilir. Jeton dışındaki formaldehit ile reaksiyona giren bileşiklerin miktarı ketona kıyasla %10-20 civarında alındığı için oluşan kopolimer, ketonik reçineden farklı olması dolayısıyla ve reçinelerin molekül ağırlıkları 1000 gibi düşük değerlerde olması nedeniyle kopolimer olarak tarif edilmemiştir. Bunun yerine reçineleşme sırasında

yapı değişikliği gerçekleştirildiği için *in situ* modifiye ketonik reçine olarak tanımlanmıştır.

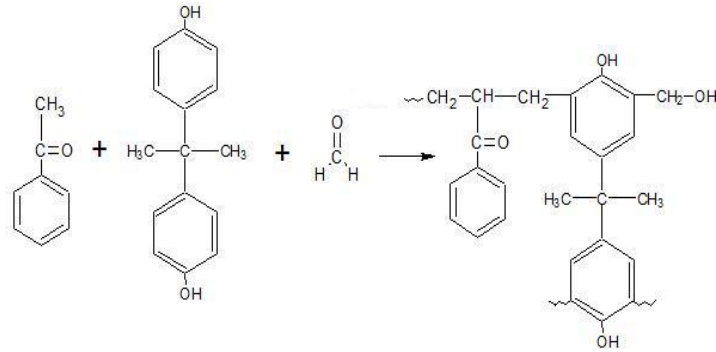
Asetofenon-formaldehit ve sikloheksanon-formaldehit reçinesi üretimleri esnasında melamin, bisfenol-A, resorsinol, *p*-toluen sülfonamid, 1,4-sikloheksandion gibi bileşiklerle modifiye edilmiştir.

Ayrıca asetofenon-formaldehit reçinesi üretim esnasında fenol, *p*-kumil fenol ve *p*-krezol ile modifiye edilmiş ve alev geciktirici, iyi ısı direncine sahip reçineler elde edilmiştir.

Sikloheksanon-formaldehit reçinesi, üretim esnasında MEK, MIBK, metil sikloheksanon, asetaldehit, anisaldehit, propanal, bütanal, akrolein, kroton aldehit, benzaldehit ve sinnamaldehit ile modifiye edilmiştir.

2.4.1.1 Asetofenon – bisfenol-A- formaldehit reçinesi (ABF)

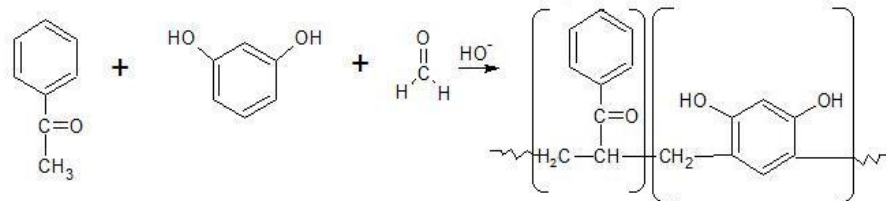
Asetofenonun, bisfenol-A ve formaldehit ile *in situ* modifikasyonu sonucu asetofenon-bisfenol-A- formaldehit reçinesi oluşmaktadır (Şekil 2.29).



Şekil 2.29 : Asetofenon – bisfenol – A – formaldehit reçinesi.

2.4.1.2 Asetofenon – resorkinol – formaldehit reçinesi (ARF)

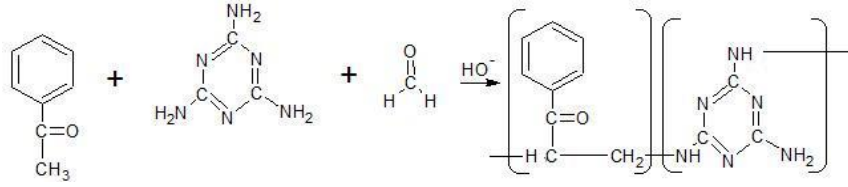
Asetofenonun resorkinol ve formaldehit ile *in situ* modifikasyonu sonucu asetofenon-resorkinol-formaldehit reçinesi (ARF) oluşmaktadır (Şekil 2.30).



Şekil 2.30 : Asetofenon-resorkinol-formaldehit reçinesi.

2.4.1.3 Asetofenon – melamin – formaldehit reçinesi (AMF)

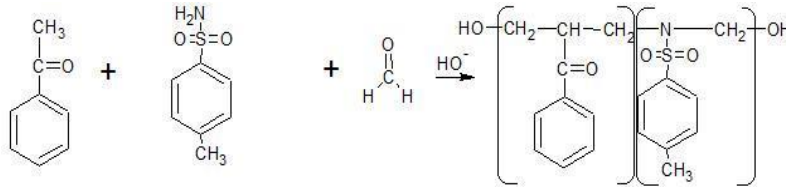
Asetofenonun melamin ve formaldehit ile *in situ* modifikasyonu sonucu asetofenon-melamin-formaldehit reçinesi (AMF) oluşmaktadır (Şekil 2.31).



Şekil 2.31 : Asetofenon-melamin-formaldehit reçinesi.

2.4.1.4 Asetofenon – p – toluen sülfonamid reçinesi (ATF)

Asetofenonun, p-toluen sülfonamid ve formaldehit ile *in situ* modifikasyonu sonucu asetofenon-p-toluen sülfonamid reçinesi (ATF) oluşmaktadır (Şekil 2.32).



Şekil 2.32 : Asetofenon-p-toluen sülfonamid reçinesi.

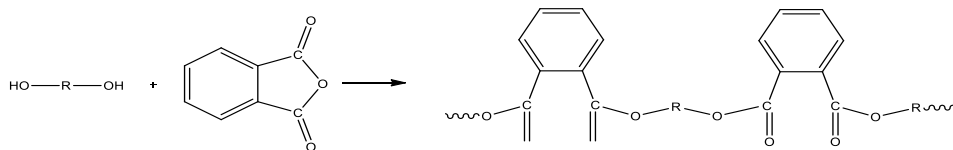
2.4.2 Sonradan modifikasyon

Ketonik reçineler içerdikleri karbonil grubu ve hidroksil grubu reaksiyonlarından yararlanılarak yeni ketonik reçine türevleri elde edilebilir.

2.4.2.1 Hidroksil grubu modifikasyonları

Estere dönüşümü

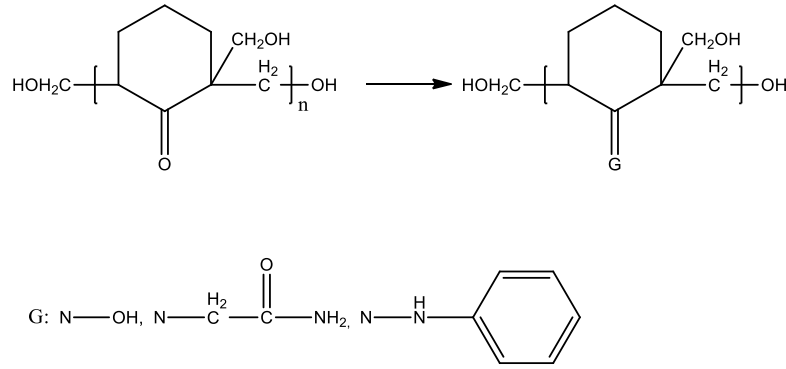
Bir hidroksil bileşiğinden ester elde etmek için kullanılan karboksil bileşiği anhidrit, asit klorür veya asidin kendisi olabilir. Asit klorürle yapılan reaksiyonda hidroklorik asit açığa çıktığı için ortama asit tutucu maddelerin katılması gerekir. Esterleşme reaksiyonunda (Şekil 2.33) reaksiyonun hızını arttırmak için komponentlerden birisi fazla alınabilir ve açığa çıkan yan ürün ortamdan uzaklaştırılır.



Şekil 2.33 : Hidroksil grubunun estere dönüşüm reaksiyonu.

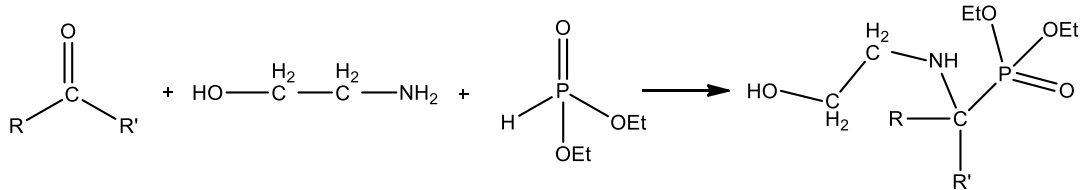
Ester değişimi; ester elde etmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden birisi de ester değişimi reaksiyonudur. Bu reaksiyona alkolizis reaksiyonu adı da verilir. Dikkat edilirse estere bağlı alkol kökü açığa ıkmaştır. Genellikle yüksek karbon sayılı alkollerin esterlerinin elde edilmesinde kullanılır. Başta alınan ester düşük karbon sayılı alkolün esteridir. Bu Reaksiyonlar poliester eldesinde kullanılır. Eğer ester değişimi reaksiyonunda oranlar uygun alınırsa çift fonksiyonlu bir dihidroksi yapısındaki bileşiğin yalnız bir tanesi esterleştirilebilir veya tam tersi ester yapısındaki bir bileşiğin bir ester grubu ester değişimine uğrayabilir [17].

Karbonil grubu reaksiyonları; ketonik reçinelerin karbonil grubuna ait tüm reaksiyonları verebilir. Bu reaksiyonlardan amonyak ve türevleri ile reaksiyona sokularak reçinenin oksimi, semikarbazonu ve hidrazonu yapılmıştır (şekil 2.34) [18].



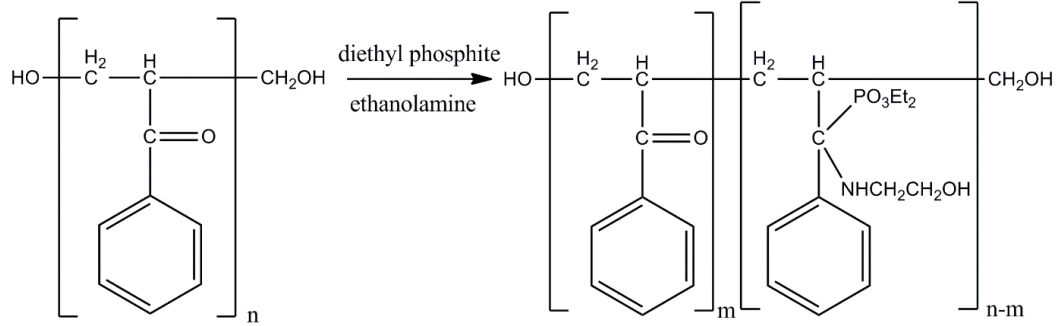
şekil 2.34 : Reçine karbonil grubundan oksim ve hidrazon oluşum reaksiyonları.

Ketonik reçinelerin karbonil grubuna ait tüm reaksiyonları verebilir. Bu reaksiyonlardan amonyak ve türevleri ile reaksiyona sokularak reçinenin oksimi, semikarbazonu ve hidrazonu yapılmıştır. Ayrıca ketonik reçinelerin karbonil grupları üzerinden Kabachnik Fields reaksiyonu ile bir taraftan azota diğer taraftan fosfor bileşiğine bağlı karbon içeren zincirler elde edilmektedir (şekil 2.35) [19].



şekil 2.35 : Genel Kabachnik Fields Reaksiyonu.

Şekil 2.36’da Kabachnik Fields Reaksiyonu üzerinden asetofenon – formaldehit reçinesinin dietil fosfit ve etanolamin ile modifikasyonu gösterilmiştir.

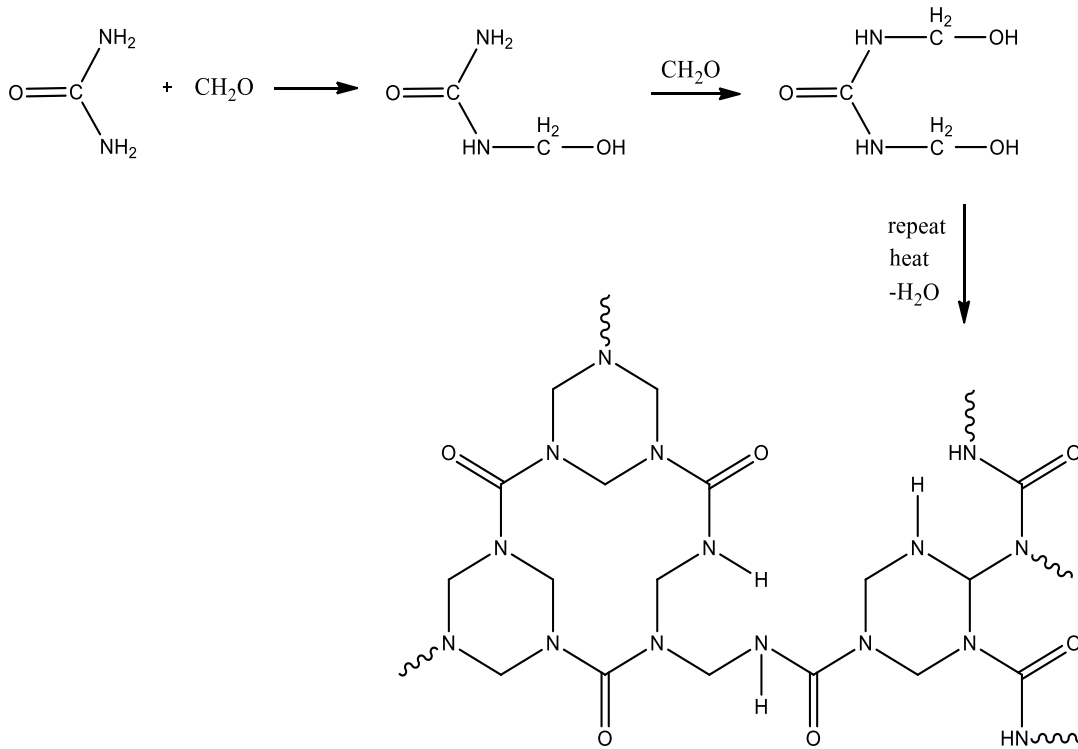


Şekil 2.36 : Asetofenon üzerinden Kabachnik Fields Reaksiyonu.

2.5 Üre Formaldehit Reaksiyonları

2.5.1 Genel reaksiyonlar

Üre ile formaldehit reaksiyonu temel olarak iki adımdan oluşmaktadır. Bunlar alkalik metilollenme ve bunu takip eden asit kondenzasyonudur. Bir üre molekülüne formaldehit molekülünün katılması sonucu oluşan üreye metilolüre adı verilir (Şekil 2.37).



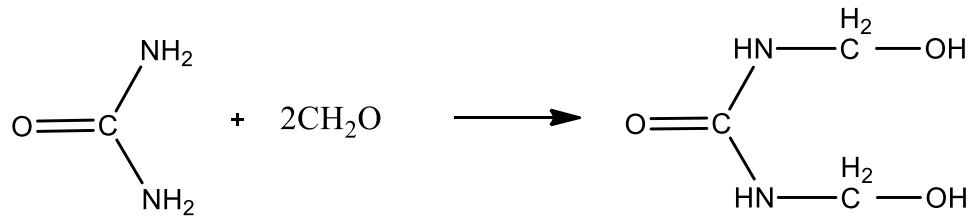
Şekil 2.37 : Üre – formaldehit reaksiyonları.

Her tepkime kademesinde metilol ürelerden bir tanesi meydana gelir. Oluşan metilol bileşikleri kristallendirilebilir olup pratikte bunların karışımı söz konusudur. Metilol gruplarının (-CH₂-OH) tahrik gücü ile metilol üreler, üre reçinelerini meydana getirecek bir tepkime mekanizmasını oluşturur. Metilen köprüleri üzerinden molekül büyümeleri meydana gelir.

Üre formaldehit reçineleri amino reçine diye geçen en sık görülen termoset reçinelerdir. Üretimi dünyada %80 civarındadır. Amino reçineler endüstride otomobil lastiklerinde kauçuktaki bağları kuvvetlendirmek için, kâğıtlarda ıslaklığa olan direnci arttırmak için amino reçineler ayrıca elektrikli cihaz ürünlerinin dökümünde, reçel kapaklarında, butonlarda, yemek takımlarında kullanılır. En geniş kullanımı ise ahşap ürünlerdedir. Bu reçinelerin dezavantajı neme karşı dayanıksızlığıdır. Özellikle de sıcaklıkla kombine olduğunda. Bu şartlar reaksiyonun geriye dönmesini ve formaldehit gazı çıkmasına sebep olur.

2.5.2 Dimetilol üre sentezi

Bir metilol grubu, diğer molekülün serbest veya substituye amino grubu ile ve su ayrılmasıyla ortaya çıkan kondenzasyon tepkimelerini verir. Bu tepkimeler sonucu; doğrusal, dallanmış ve ağlanmış yapıdaki reçineler meydana gelir. Formaldehit /Üre mol oranı (F/U) 1 ile 3,5 arasında değişebilir (Şekil 2.38).



Şekil 2.38 : Dimetilol üre sentezi.

Her metilollenme basamağının ileri ve geri yönlü reaksiyonlarını içeren kendine ait farklı bir hız sabiti vardır. Metilollenme tepkimelerinin geri dönüşlü olması, UF reçinesinin elde edilmesinde en belirleyici etkenlerden bir tanesidir ve reçine içerisindeki su veya nemin ve bunun beraberinde formaldehit yayılımının neden olduğu hidrolize karşı dirençsizliğin nedenidir. Formaldehit yayılması zayıf bağlı formaldehitin hidrolizi sonucudur. Metilol gruplarının oluşumu önemli derecede F/U mol oranına bağlıdır. Yüksek F/U mol oranlarında metilollenmeye meyil daha fazladır. Metilol grupları, zayıf alkali ortamlarda daha kararlı durumda bulunurlar.

Alkali ortam aynı zamanda metilol gruplarının birbirlerine eklenerek zincir oluşturmalarına engel olur.

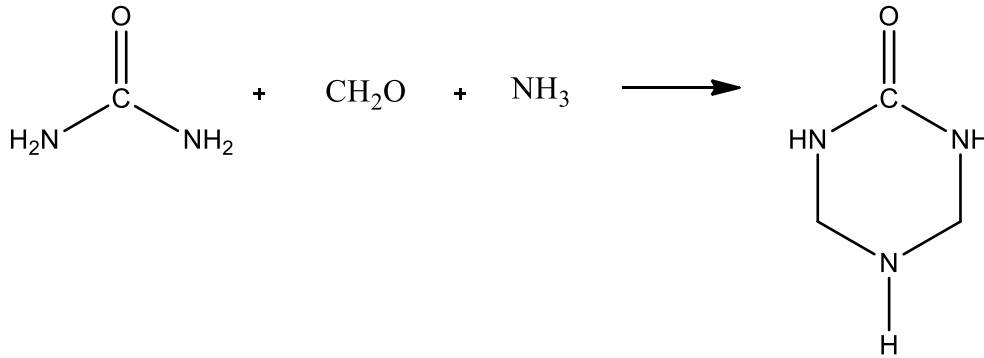
Üre ve formaldehitin tepkimeye girmeleri sonucunda oluşan metilolüre ve metilolüre türevlerini içeren karışımın elde edilebilmesi için tepkimenin herhangi bir alkali pH'da gerçekleştirilmesi gerekir. Ancak en iyi sonucun 7-9 pH aralığında çalışıldığı durumlarda elde edildiği görülmüştür. Tepkime sonucunda metilolüre ve metilolüre türevlerinin dışında az miktarda da kondenzasyon ürünü oluşur.

F/U mol oranı 2,5-2,7 aralığında seçilerek çalışılabilir. Bu basamakta tepkimeye girmeyen fazla formaldehit damıtma ile alınır. Fazla formaldehit kullanmanın bir zararı olmamakla birlikte 1 mol üre için 6 mol formaldehitten fazla kullanılmasının bir yararı olmadığı bilinmektedir [20].

Metilolüreler düşük moleküler kütleye sahip polimerler ile kondense olurlar. Bu reaksiyonda denge tamamen pH'a bağlıdır. Üre formaldehit reçinesinin molekül kütlesinin asit koşulda artması aşağıdaki formların oluşmasına sebep olur.

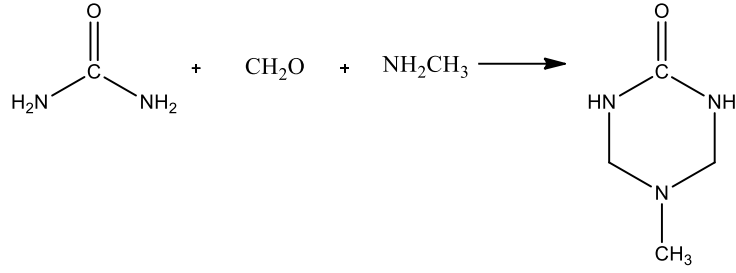
2.5.3 s-Triazon sentezleri

Sikloüre, bazı reçinelere katılan ve fonksiyonelite sağlayan bir bileşiktir. Suda çözünen sikloürelerin elde edilmesinde üç reaktan kullanılır. Bunlar üre içeren reaktan, aldehit ve amonyaktır (Şekil 2.39).



Şekil 2.39 : Amonyak ile s-Triazon sentezi.

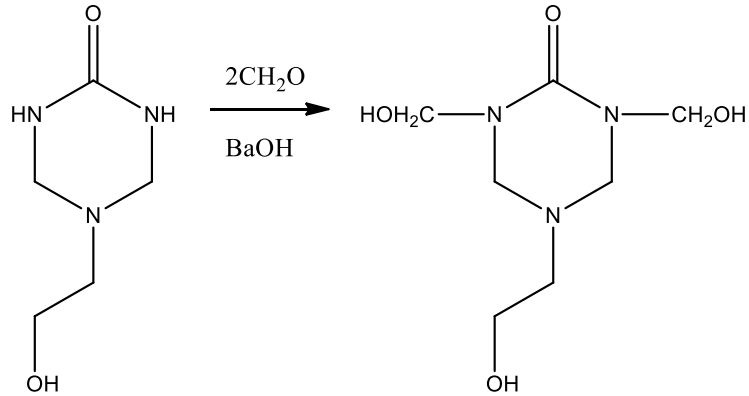
Üre ve formaldehit diğer amin kaynakları ile de reaksiyon verebilir. Primer amin kaynağı olarak metilamin, monoetanol amin, izopropanol amin vs. kullanılabilir (Şekil 2.40) [21].



Şekil 2.40 : Metilamin ile s-Triazon sentezi.

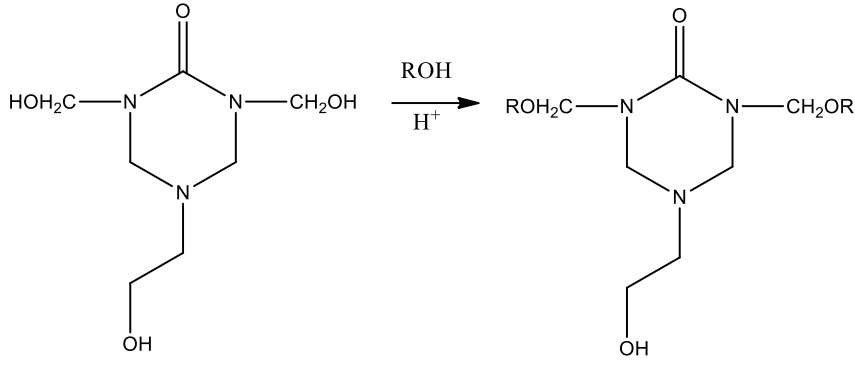
Reaksiyon 85-90°C’de 1 saatte gerçekleşmektedir. Bu amaçla reaksiyon esnasında potasyum hidroksit kullanılır. Potasyum hidroksit miktarı kritik olup toplam reaktanın yüzde 0.5 i ile 1.8 i arasında olmalıdır. Yapılan denemeler pH’ın ürün verimine direk etkisi olduğunu göstermektedir. Üre olarak suda daha düşük çözünürlüğe fakat yüksek stabiliteye sahip monometilol üre, dimetilol üre ve metilen diüre kullanılabilir. Suda çözünür sikloürelerde en iyi sonuçlar üre içeren bileşik olarak tiyoüre, aldehit olarak formaldehit ve monoetanol amin kullanılarak elde edilmiştir. pH reaksiyon boyunca 8,5 ile 9,5 arasında kalmalıdır [22].

s-Triazonlar formaldehit fazlasında tercihen bazik ortamda metilol türevleri oluştururlar. Bu amaçla trietilamin, piridin, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kullanılabilir. BaOH ve formaldehit eşliğinde dimetilol s-Triazon elde edilmiş reaksiyonu gösterilmiştir (Şekil 2.41).



Şekil 2.41 : s-Triazonun metilollenmesi.

s-Triazon metilol türevleri ortamda bulunan herhangi bir alkol türevi ile asitli ortamda eterleşir. Asit katalizatörü olarak HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , formik asit, sitrik asit vs. kullanılabilir [23]. Şekil 2.42’de dimetilol s-Triazonunun eterleşme reaksiyonu gösterilmiştir.



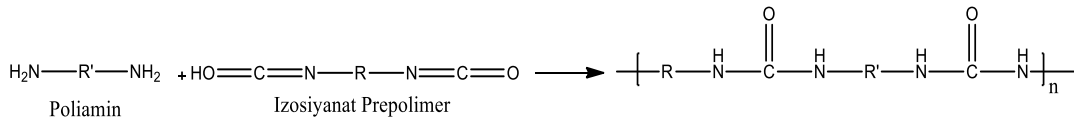
Şekil 2.42 : s-Triazon metilolünün eterleşmesi.

s-Triazon bileşiğinin dimetilol türevi iki aşamada elde edilebileceği gibi, s-Triazonun elde edilmesi esnasında tek aşamada formaldehit fazlası kullanılarak da s-Triazon dimetilolü ele geçer [21].

2.6 Poliüre

Poliüreler, polimer zincirinde ürelen grubu(NHCONH) içeren polimerlerdir. İlk olarak 1892 yılında Wöhler tarafından sentezlendi. Erime noktası 50-100°C arasındadır.

Poliüre diamin ile diizosiyanatın kondenzasyonu sonucu elde edilir (Şekil 2.43).



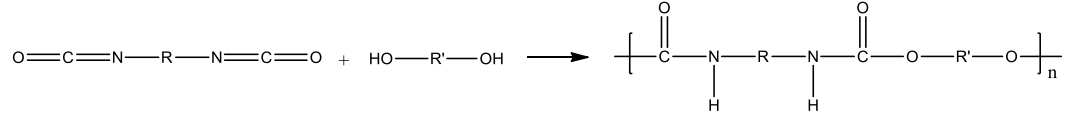
Şekil 2.43 : Poliüre eldesi.

Sistemin dezavantajı viskoziteyi azaltmak için fazla miktarda organik solvent gerektirmesidir. UV dirençleri iyidir. Üretimi ucuzdur. Mukavemeti iyidir. Bu sebeple günümüzde endüstriyel alandaki talep gittikçe artmıştır. Mürekkepte, verniklerde ve kaplamada kullanılmaktadır [25].

2.7 Poliüretan

Poliüretanın ticari gelişimi ilk olarak 1937'de Otto Bayer'in polyol ile diizosiyanatın reaksiyonu sonucunda ele geçirdiği ürünü incelemesiyle başlamıştır. Polyüretan oldukça büyük ve kompleks bir polimerdir.

Poliüretan diizosiyanat ve poliol grubu haricinde katkı malzemesi de içermektedir. Bu katkı malzemeleri, şişirici ve yanmazlık vericilerdir. Poliüretanda yanmazlık verici katkı malzemesi olarak en sık kullanılanlar alifatik ve aromatik fosfatlardır. Poliüretan oluşumu izosiyanat grubu ile alkol grubu arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu üretan bağının oluşmasıyla gerçekleşir (Şekil 2.44).



Şekil 2.44 : Poliüretan oluşum denklemi.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Deneyisel Malzemeler

Sikloheksanon	: Merck
Formaldehit	: Merck (%37)
Metanol	: Lab – Scan
Sodyum hidroksit	: Carlo Erba Reagents
Hidroklorik asit	: Merck (%37)
Tetrabutilamonyum klorür	: Fluka
Dietanolamin	: Tekkim
Monoetanolamin	: Merck
Diklorometan	: J. T. Baker
Aseton	: J. T. Baker
Tetrahidroguran	: VWR Prolab
Döterokloroform	: Merck
PMDI	: Flokser
Creosol	: Flokser

3.2 Cihazlar

Mekanik karıştırıcı	: IKA RW 20
Terazi	: Ohaus Adventurer Pro
Isıtıcı	: Human Lab
Etüv	: Binder
Vakum Etüv	: MMM Medcenter

3.2.1 FTIR

FTIR spektrumları Bruker cihazıyla çekilmiştir. Bazı fonksiyonel grupların dalga sayısı tabloda gösterilmiştir. FTIR çalışma prensibi şu şekildedir; ışık kaynağından ayrıldıktan sonra bir ışın ayırıcı'ya (beamsplitter) gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli aynaya gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansiyarak ışın ayırıcıya geri gelir. Buradan da örneğin bulunduğu yere gider. Örnek ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. IR spektroskopisinde monokromatörden geçirilen bu ışın tek dalga boyuna indirilir, yani ışın monokromatik yapıdadır. Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 : FTIR Fonksiyonel gruplara karşılık gelen dalga sayıları.

Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı(cm^{-1})
-OH	3200 – 3600
-CH	2800 – 3000
$\text{R}_2\text{C}=\text{O}$	1690 – 1710
-NH (gerilme)	3300
-NH (esneme)	1630
-C-O	1100
$(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{O}$	1550 - 1640
C-N	1180 - 1360

3.2.2 NMR

Reçinelerin ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR spektrumları, Agilent VNMRs (500 MHz) cihazıyla, d-DMSO, d-Kloroform ve d-Su çözücüleri içerisinde çözülerek ölçülmüştür. Elde edilen ölçümler ACD Labs ve MestRenova programları kullanılarak çıktı alınmış ve yorumlanmıştır.

3.3 Deney Sistemi

Reçinenin üretilmesinde kullanılan sistemde 3 boyunlu balon, bu balona adapte edilmiş şekilde bulunan damlatma hunisi, geri soğutucu ve mekanik karıştırıcı bulunur. Reçinenin üretilmesinde aşağıdaki düzenek kullanılmıştır (Şekil 3.1).

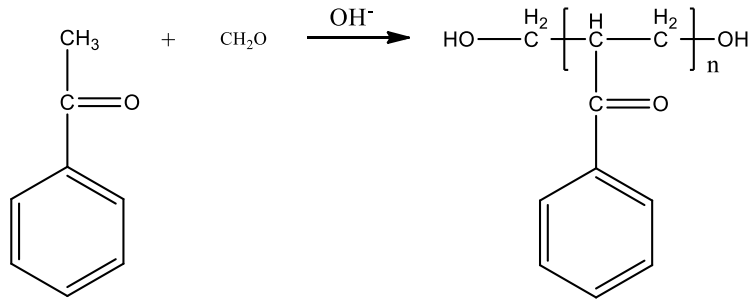


Şekil 3.1 : Reçine yapımı deney düzeneği.

3.4 Başlangıç Maddeleri ve Reçinelerin Sentezi

3.4.1 Asetofenon-formaldehit reçinesinin üretimi (bazık ortamda)

Asetofenon – formaldehit reçinesi oluşum reaksiyonu aşağıda Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

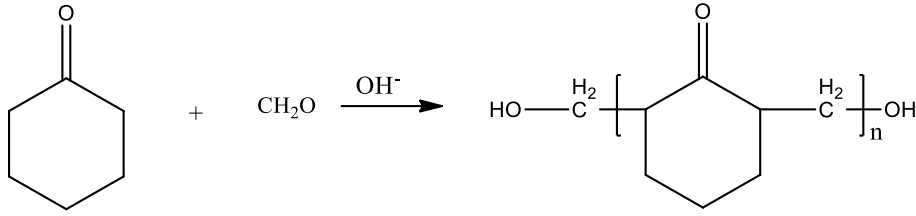


Şekil 3.2 : Asetofenon – formaldehit reçinesi üretimi.

0,5 mol asetofenon, çözücü olarak 17 mL metanol, 0,19 mL sulu ağırlıkça %30 luk formalin çözeltisi ve 0,15 g benzil trietil amonyum klorit balonda birleştirilir. Karışım karıştırılarak 50°C’de ısıtılır. Ağırlıkça %50’lik sulu KOH çözeltisi (7g:7g) 25-30 dakika boyunca ilave edilir. Sıcaklık rifleks sıcaklığı olan 84°C’ye çıkartılır. 0,325 mol sulu %30’luk formalin çözeltisi 1,5 saat boyunca damla damla ilave edilir. Arkasından karışım 2 saat boyunca rifleksa bırakılır. Soğutulduktan sonra reçinenin üzerinde oluşan su fazı ayrılır. Reçine sıcak su ile birkaç defa yıkandıktan sonra önce etüvde 105°C’de sonra vakum etüvünde 120°C’de kurutulur.

3.4.2 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin üretimi (bazik ortamda)

Sikloheksanon – formaldehit reçinesi oluşum reaksiyonunun oluşum mekanizması Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

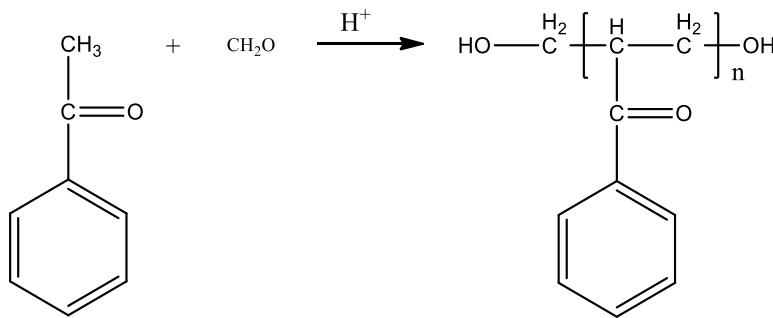


Şekil 3.3 : Sikloheksanon – formaldehit reçinesi üretimi.

0,5 mol sikloheksanon, çözücü olarak 17 mL metanol, 0,19 mL sulu ağırlıkça %30 luk formalin çözeltisi ve 0,15 g benzil trietil amonyum klorit balonda birleştirilir. Karışım karıştırılarak 50°C'de ısıtılır. Ağırlıkça %50'lik sulu KOH çözeltisi (7g:7g) 25-30 dakika boyunca ilave edilir. Sıcaklık riflaks sıcaklığı olan 84°C'ye çıkartılır. 0,325 mol sulu %30'luk formalin çözeltisi 1,5 saat boyunca damla damla ilave edilir. Arkasından karışım 2 saat boyunca riflaks bırakılır. Soğutulduktan sonra reçinenin üzerinde oluşan su fazı ayrılır. Reçine sıcak su ile birkaç defa yıkandıktan sonra önce etüvde 105°C'de sonra vakum etüvünde 120°C'de kurutulur.

3.4.3 Asetofenon formaldehit reçinesinin üretimi (asit ortamda)

Asit katalizli sikloheksanon – formaldehit reçinesi üretim mekanizması Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



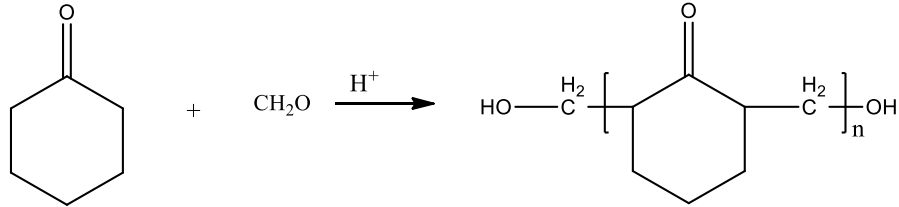
Şekil 3.4 : Asetofenon – formaldehit reçinesinin üretimi (asit ortamda)

0,25 mol asetofenon, 0,25 mol paraformaldehit 12,5 g NMP, toluen karışımı (1:1) karıştırılarak 80°C'de ısıtılır. Reaksiyon sıcaklığı 30 dakika sonra 95°C'ye çıkartılarak 3 kademede asit katalizörü eklenir. 1,5 saat riflaks edilir. Soğutucuyla balon arasına Dean-Stark aparatı konulur, soğutucunun tepesinden vakum

uygulanarak Dean-Stark aparatında reaksiyon sonucu açığa çıkan su toplanır. 1,5 saat su toplandıktan sonra reaksiyon sonlandırılarak reçine ele geçirilir.

3.4.4 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin üretimi (asit ortamda)

Asit katalizli sikloheksanon – formaldehit reçinesinin oluşum mekanizması Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



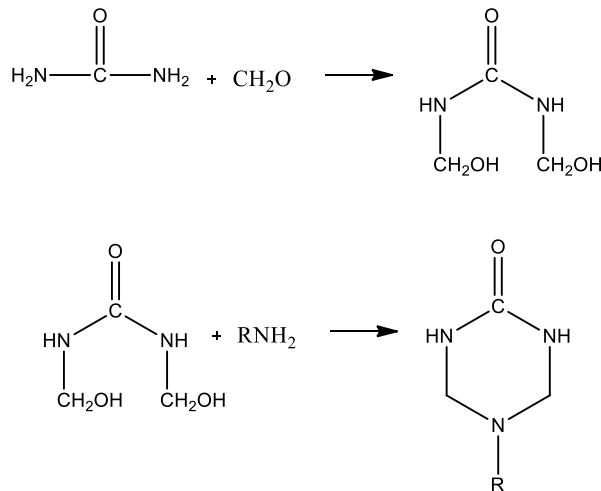
Şekil 3.5 : Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin üretimi (asit ortamda).

0,25 mol sikloheksanon, 0,25 mol paraformaldehit 12,5 g NMP, toluen karışımı (1:1) karıştırılarak 80°C’de ısıtılır. Reaksiyon sıcaklığı 30 dakika sonra 95°C’ye çıkartılarak 3 kademe asit katalizörü eklenir. 1,5 saat riflaks edilir. Soğutucuyla balon arasına Dean-Stark aparatı konulur, soğutucunun tepesinden vakum uygulanarak Dean-Stark aparatında reaksiyon sonucu açığa çıkan su toplanır. 1,5 saat su toplandıktan sonra reaksiyon sonlandırılarak reçine ele geçirilir.

3.4.5 Sikloüre (s-triazon) denemeleri

3.4.5.1 Dimetilol üre sentezi ve takiben aminle reaksiyonu

Dimetilol ürenin sentezi ve arkasından aminle reaksiyonu Şekil 3.6’da gösterilmiştir.



Şekil 3.6 : s-Triazon bileşiğinin eldesi.

Dimetilol üre sentezi ve takiben aminle reaksiyonu iki farklı yolla gerçekleştirilmiştir. İlk yöntem; üre ve pH'ı 7'ye getirilmiş %37 lik formalin 110°C'de ısıtılır. Bu sıcaklıkta NaOH eklenir ve 4 saat boyunca reflaksa bırakılır [26].

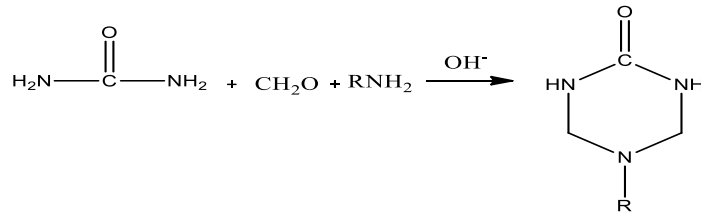
İkinci yöntem; %37 lik formalin NaOH ile nötrleştirilir. Sıcaklık 30°C'ye getirilerek hızlıca 9 g üre eklenir. Sıcaklık 25°C'ye getirilerek 4 saat reaksiyona devam edilir [27].

Dimetilol üre, amin reaksiyonu ile Siklo üre(s-triazon) üretimi

Dimetilol üre ve aminli bileşik karıştırılır sonra 90°C'de 2 saatte oda sıcaklığında su ortamında reflaks edilir. 1 gece oda sıcaklığında bekletilen ürün rotary evaporatörde konsantre edilip %95'lik etanolden kristallendirilir [28].

3.4.5.2 Üre, formaldehit ve amin karışımı ile s-triazon eldesi (3 bileşik önce karıştırılır)

Üç komponentin birden karıştırılıp s-triazon elde edilme mekanizması Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 : s-Triazon bileşiğinin sentezi.

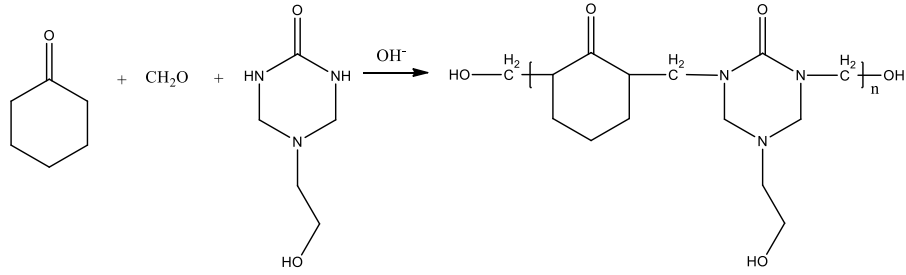
%37'lik formalin çözeltisi, üre ve aminli bileşik balonda birleştirilerek sıcaklık 90°C'ye getirilir. 4 saat boyunca reflaks edilir. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün rotary evaporatörde konsantre edilerek formaldehit ve sudan uzaklaştırılır.

3.5 Reçinelerin Modifikasyonu

3.5.1 Reçinenin s-triazon bileşiği ile modifikasyonları

3.5.1.1 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin etanolamin s-triazonu ile bazik ortamda *in situ* modifikasyonu

Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin etanolamin s-triazonu ile modifiye edilmesi Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



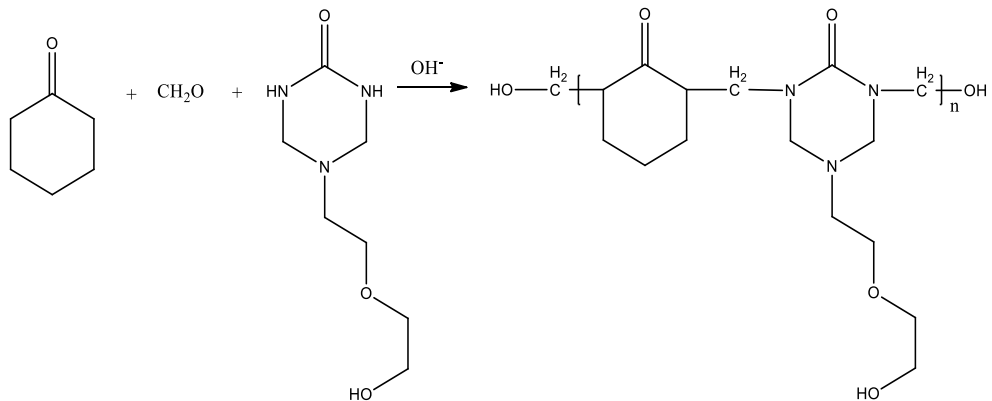
Şekil 3.8 : Etanolamin s-triazonunun sikloheksanon – formaldehit reçinesi ile bazik ortamda *in situ* modifikasyonu.

0,1 mol üre, 0,3 mol %37'lik formalin çözeltisi ve 0,1 mol etanol amin karışımı pH 8'e getirilip 90°C'de 4 saat riflaks edilir. Reaksiyon sonunda rotari evaporatörde uçurulup konsantre edilerek 0,1 mol etanol amin sikloüre ele geçirilir.

0,25 mol Sikloheksanon, 10 mL metanol, 0,15 g Benziltriethylamonyum klorit ve 0,12 mol %37'lik formalin çözeltisi 50°C'de ısıtılır. Ağırlıkça 5 g KOH 5 mL suyun içinde çözülerek 25-30 dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Sıcaklık 85°C'ye çıkartılır. Bu sıcaklıkta 0,32 mol formalin ve 0,1mol glikol amin sikloüre 30 dakika içerisinde eklenir. Ve 2 saat riflaksa devam edilir. Reaksiyon sonunda ele geçen ürün nötrleştirilir, su uzaklaştırılır sonra vakum etüvünde kurutulur. E.n.: 109°C.

3.5.1.2 Sikloheksanon – formaldehit bileşiğinin glikolamin s-triazonu ile bazik ortamda *in situ* modifikasyonu

Sikloheksanon – formaldehit bileşiğinin glikolamin s-triazonu ile modifiye edilme mekanizması Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9 : Glikolamin s-triazonunun sikloheksanon – formaldehit reçinesi ile bazik ortamda *in situ* modifikasyonu.

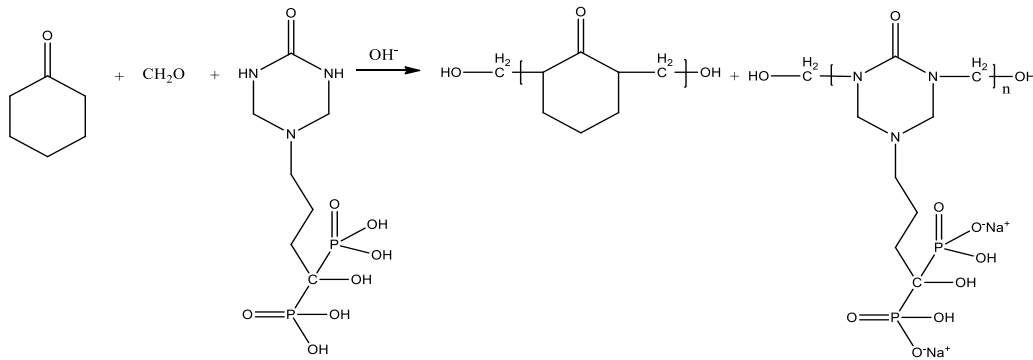
0,1 mol üre, 0,3 mol %37'lik formalin çözeltisi ve 0,1 mol glikol amin karışımı pH 8'e getirilip 90°C'de 4 saat riflaks edilir. Reaksiyon sonunda rotari evaporatörde

uçurulup konsantre edilerek 0,1 mol glikol amin sikloüre ele geçirilir. Ele kıvamlı s-triazon bileşiği geçer.

0,25 mol Sikloheksanon, 10 mL metanol, 0,15 g Benziltriethylamonyum klorit ve 0,12 mol %37'lik formalin çözeltisi 50°C'de ısıtılır. Ağırlıkça 5 g KOH 5 mL suyun içinde çözülerek 25-30 dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Sıcaklık 85°C'ye çıkartılır. Bu sıcaklıkta 0,32 mol formalin ve 0,1mol glikol amin sikloüre 30 dakika içerisinde eklenir. Ve 2 saat riflaks devam edilir. Reaksiyon sonunda ele geçen ürün nötrleştirilip su uzaklaştırıldıktan sonra vakum etüvünde kurutulup öğütülür.

3.5.1.3 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin alendronik asit s-triazonu ile bazik ortamda *in situ* modifikasyonu

Sikloheksanon formaldehit reçinesinin *in situ* olarak modifikasyonu Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



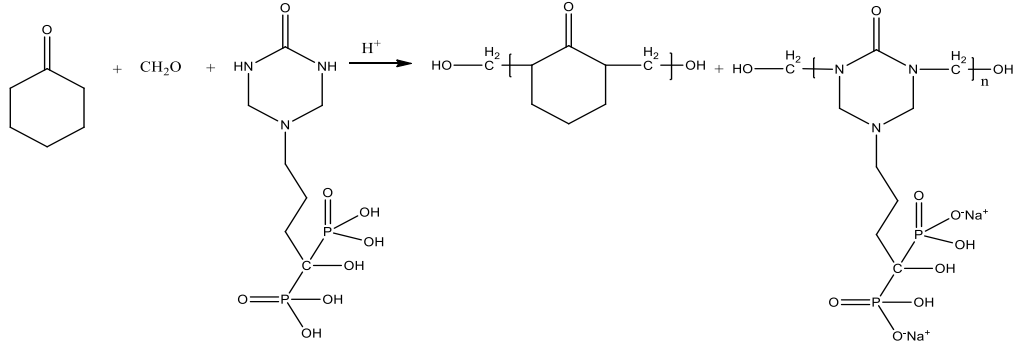
Şekil 3.10 : Alendronik asit s-triazonunun sikloheksanon – formaldehit reçinesi ile bazik ortamda *in situ* modifikasyonu.

0,05 mol üre, 0,15 mol %37'lik formalin çözeltisi ve 0,05 mol Alendronat sodyum trihidrat karışımı pH 8'e getirilip 90°C'de 4 saat riflaks edilir. Reaksiyon sonunda rotari evaporatörde uçurulup konsantre edilerek 0,05 mol Alendronik asit sikloüre ele geçirilir.

0,125 mol Sikloheksanon, 8 mL metanol, 0,1 g Benziltriethylamonyum klorit ve 0,06 mol %37'lik formalin çözeltisi 50°C'de ısıtılır. Ağırlıkça 3 g KOH 3 mL suyun içinde çözülerek 25-30 dakika içerisinde damla damla ilave edilir. Sıcaklık 85°C'ye çıkartılır. Bu sıcaklıkta 0,16 mol formalin ve 0,05 mol alendronik asit sikloüre eklenir. Ve 2 saat riflaks devam edilir. Reaksiyon sonunda ele geçen ürün nötrleştirilip su uzaklaştırıldıktan sonra gözlenen 2 ayrı faz farklı bir balona alınarak 130°C'de 3 mL HCl eklenip 4-5 saat boyunca reaksiyona devam ettirilir.

3.5.1.4 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin alendronik asit s-triazonu ile asit ortamda *in situ* modifikasyonu

Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin alendronik asit s-triazonu ile asit ortamdaki modifikasyonu Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



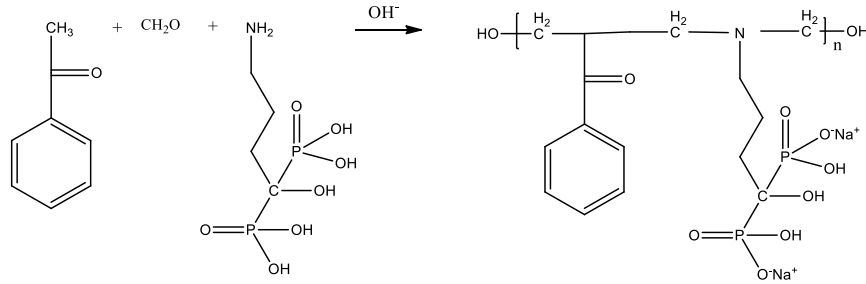
Şekil 3.11 : Alendronik asit s-triazonunun sikloheksanon – formaldehit reçinesi ile asit ortamda *in situ* modifikasyonu.

24 g (0,25 mol) sikloheksanon, 7,5 g paraformaldehit(0,25 mol) ve 20 mL NMP – Toluen (1:1 v/v) 3 boyunlu balonda birleştirilerek 80°C’de 1,5 mL HCl damla damla ilave edilir sıcaklık 95°C’ye çıkar. Bu süreçte 9 g alendronat sodyum trihidrat ortama parça parça eklenir daha sonra reaksiyon sıcaklığı 130°C ye getirilerek 3 saat boyunca rifaksa bırakılır. Reaksiyon sonunda ele geçirilen reçine nötr hale getirilir. Yıkanır ve vakum etüvünde kurutulup öğütülür.

3.5.2 Reçinelerin doğrudan amin ile *in situ* modifikasyonları

3.5.2.1 Asetofenon-formaldehit reçinesinin doğrudan amin (alendronik asit) ile modifikasyonu

Asetofenon formaldehit reçinesinin alendronik asit ile bazik ortamdaki *in situ* modifikasyonu Şekil 3.12’de gösterilmiştir.

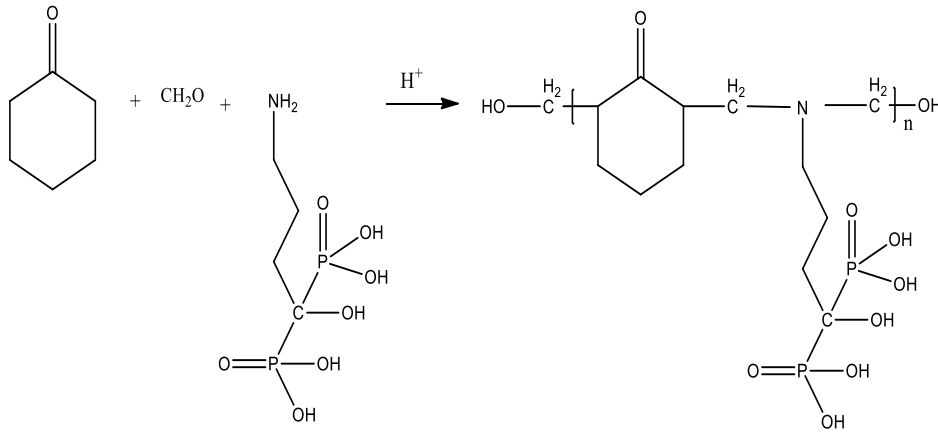


Şekil 3.12 : Asetofenon – formaldehit reçinesinin alendronik asit ile bazik ortamda modifikasyonu.

0,25 mol asetofenon, 10 mL metanol 0,12 mol %37'lik formalin çözeltisi, 0,08 g benziltriethylamonyum klorit, 6 gram alendronik asit bir araya getirilerek 50°C'de ısıtılır. Bu sıcaklıkta ağırlıkça %50'lik 14 g sulu KOH çözeltisi 25-30 dk içinde ilave edilir. Sıcaklık 84°C'ye çıkartılarak 1 saat içinde 0,2 mol %37 lik formalin çözeltisi damla damla eklenir. 2 saat riflaks edilir.

3.5.2.2 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin doğrudan amin (alendronik asit) ile asit ortamda *in situ* modifikasyonu

Sikloheksanon – formaldehit reçinesine *in situ* olarak doğrudan alendronik asit katılmasıyla gerçekleşen tepkime Şekil 3.13'te gösterilmiştir.

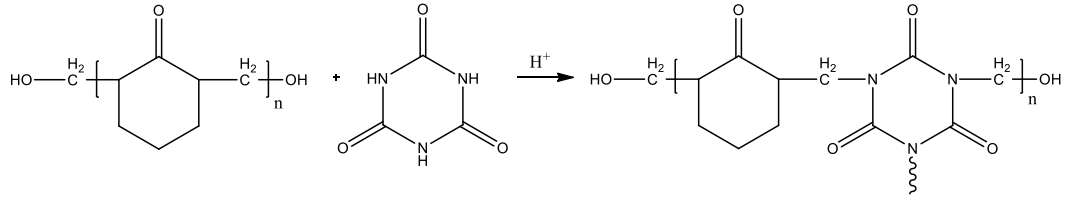


Şekil 3.13 : CFR'nin asitli ortamda alendronik asit ile modifikasyonu.

24 g (0,25 mol) sikloheksanon, 7,5 g paraformaldehit(0,25 mol) ve 20 mL NMP – Toluen (1:1 v/v) 3 boyunlu balonda birleştirilerek 80°C'de 1,5 mL HCl damla damla ilave edilir sıcaklık 95°C'ye çıkar. Bu süreçte 9 g alendronat sodyum trihidrat ortama parça parça eklenir daha sonra reaksiyon sıcaklığı 130°C ye getirilerek 3 saat boyunca riflaksa bırakılır. Reaksiyon sonunda ele geçirilen reçine nötr hale getirilir. Yıkanır ve vakum etüvünde kurutulup öğütülür.

3.5.2.3 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin siyanürik asit ile asit ortamda *in situ* modifikasyonu

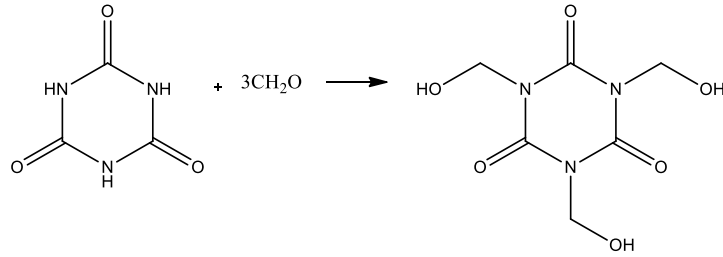
Baştan ekleme yönteminde; sikloheksanon – formaldehit reçinesine, *in situ* olarak asit ortamda siyanürik asitin eklenmesiyle oluşan reaksiyon Şekil 3.14'te gösterilmiştir.



Şekil 3.14 : Sikloheksanon – Formaldehit reçinesinin siyanürik asit ile modifikasyonu.

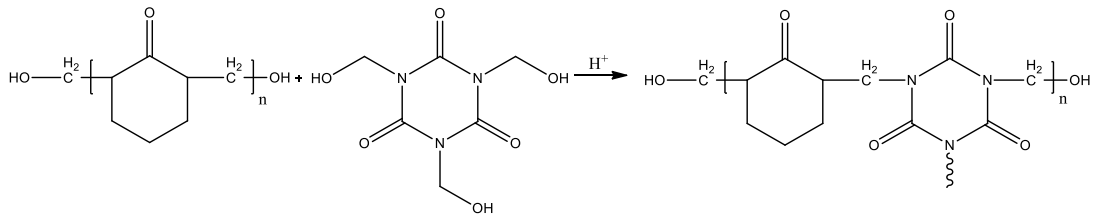
49 g (0,5 mol) sikloheksanon, 24 g paraformaldehit (0,8 mol) ve 15,5 g siyanürik asit (0,125 mol), 20 mL NMP – Toluen (1:1 v/v) 3 boyunlu balonda birleştirilerek 80°C’de 7,71 mL HCl damla damla ilave edilir sıcaklık 95°C’ye çıkar daha sonra reaksiyon sıcaklığı 130°C ye getirilerek 3 saat boyunca riflaksa bırakılır. Reaksiyon sonunda ele geçirilen reçine nötr hale getirilir. Yıkılır ve vakum etüvünde kurutulup öğütülür.

Trimetilol oluşturup ekleme yöntemimde; siyanürik asit önce 3 mol formaldehitte reaksiyona sokulup trimetilol oluşturulur Şekil 3.15’te gösterilmiştir.



Şekil 3.15 : Siyanürik asit trimetilolünün sentezi.

30g (0,3 mol) %30 formalin çözeltisi ile 14 g (0,1 mol) siyanürik asitin 90oC’de 3 saat boyunca reaksiyonu sonucu siyanürik asit trimetilölü ele geçirilir. Bu ürün sikloheksanon – formaldehit reçinesi ile asit ortamda reaksiyona sokulur Şekil 3.16’da gösterilmiştir.



Şekil 3.16 : Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin siyanürik asit trimetilölü ile modifikasyonu.

0,05 mol sikloheksanon ve 0,05 mol paraformaldehit, 10 mL NMP – tolüen karışımı içinde (1:1 v/v) 80°C’ye ısıtılır. Bir süre sonra 95°C’de önce siyanürik asit

trimetilolü, hemen arkasından 3 defada toplam 0,195 g pTSA suda çözüldükten sonra reaksiyon ortamına damla damla ilave edilir. 1,5 saat riflaks edildikten sonra sıcaklık 130°C'ye çıkartılır, Dean-Stark aparatı kullanılarak 1,5 saat boyunca su toplanır. Reaksiyon sonunda ele geçirilen reçine nötr hale getirilir. Yıkanır ve vakum etüvünde kurutulup öğütülür.

3.6 Poliüretan Köpük Yapımı

Poliüretan oluşturulan reçineler, doğrudan alendronik asit ile modifiye edilmiş asetofenon – formaldehit reçinesi, etanolaminden elde edilen sikloüre ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesi, glikol aminden elde edilen sikloüre ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesi ve siyanürik asit trimetilolü ile asit ortamda modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesidir.

Tüm köpüklerin hazırlanmasında kullanılan karışım oranı birbiriyle aynı olup kağıt bardakta birleştirildikten sonra mekanik karıştırıcı ile hızlı bir şekilde ürünlerin birbirine karışması sağlanmıştır. Ortama 1-2 damla katalizatör ilave edilmiştir.;

6,25 g reçine

6,25 mL DCM

12,5 g poliol

36 g izosiyanattır.

Poliüretan yapımı esnasında poliol olarak creosol, izosiyanat olarak PMDI kullanılmıştır. Önce 6,25 g reçine, 6,25 gram DCM ile çözünmüştür. Elde edilen reçine çözeltisi 12,5 g poliol ile iyice karıştırılmış, içerisine bir miktar katalizör ve 36 g izosiyanat hızlı bir şekilde eklenmiştir. Elde edilen karışım mekanik karıştırıcıda hızlı bir biçimde karıştırılarak poliüretan köpüğün şişip katılaşması beklenmiştir.

4. SONUÇLAR

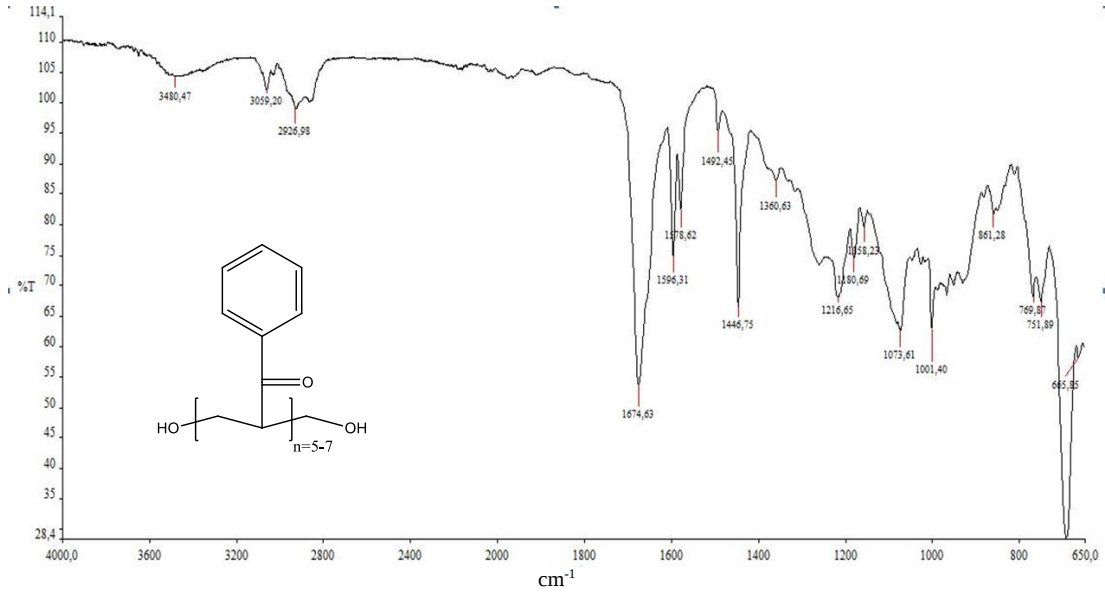
4.1 Asetofenon – Formaldehit Reçinesinin Üretimi (Bazık Ortamda)

Asetofenon – formaldehit reçinesi üretimi için farklı parametreler kullanılmıştır. Değişen parametreler Çizelge 4.1’deki gibidir.

Çizelge 4.1 : Asetofenon Formaldehit reçinesi eldesinde kullanılan parametreler.

	AF:CH ₂ O	Çözücü	Sıcaklık	Süre	Kataliz	Aktivatör
Eski 1	1:2	Yok	95°C	16 saat	NaOH	Yok
Eski 2	1:1,6	Yok	95°C	16 saat	NaOH	Yok
Yeni 1	1:1	Metanol	85°C	4 saat	KOH	Benziltriethylamonyum klorit
Yeni 2	1:1,3	Metanol	85°C	4 saat	KOH	Benziltriethylamonyum klorit

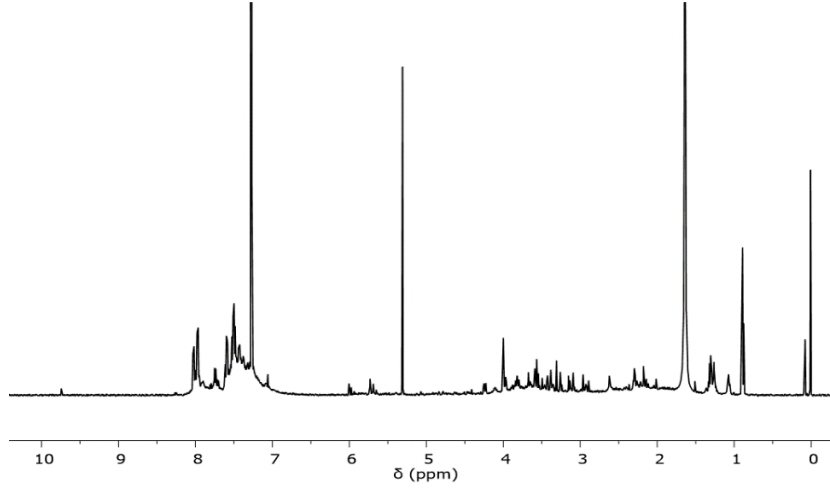
Asetofenon – formaldehit reçinesinin FTIR spektrometresi alınarak incelenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 : Asetofenon – Formaldehit reçinesinin FTIR spektrumu.

Asetofenon – Formaldehit reçinesinin FTIR spektrumuna bakıldığında 3069 cm⁻¹’de doymamış hidrokarbona ait C-H bağları, 2926 cm⁻¹’de alifatik C-H bağları, 1674 cm⁻¹’de asetofenon reçinesine ait karbonil, 1578 ve 1596 cm⁻¹’de ise fenil halkasına ait gerilme bantları gözlenmektedir.

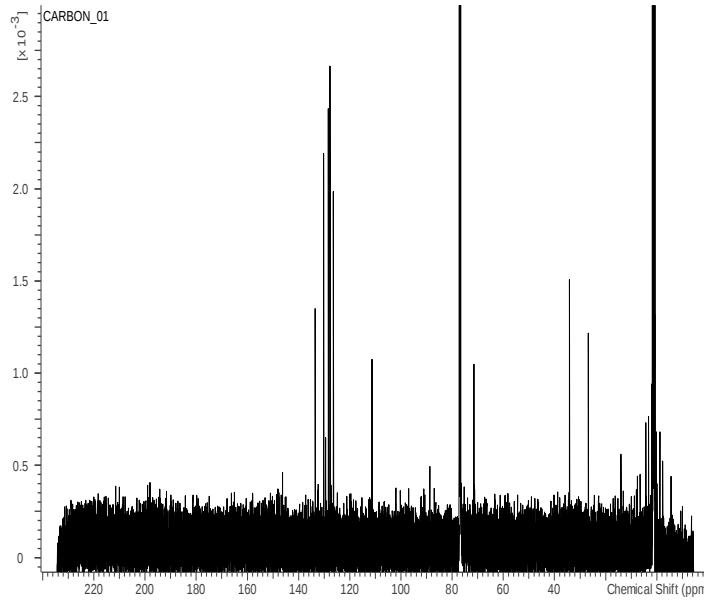
Asetofenon – formaldehit reçinesinin ^1H -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 : Asetofenon - Formaldehit reçinesinin ^1H -NMR spektrumu.

Reçinenin CDCl_3 'te alınan proton NMR'ı incelendiğinde fenil grubu üzerindeki hidrojenler 7-8 ppm arasında, alifatik gruba ait hidrojenler ise karbonil grubuna veya OH gruplarına olan yakınlığına göre 3-4 ppm arasında gözlenmektedir.

Asetofenon – formaldehit reçinesinin ^{13}C -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 : Asetofenon – Formaldehit reçinesinin ^{13}C -NMR spektrumu.

CDCl_3 'te alınan ^{13}C -NMRda görüldüğü gibi 120-140 ppm arasındaki bölgede fenil grubuna ait karbonlar, 60-80 ppm arasında ise alifatik bölge karbonları gözlenmektedir.

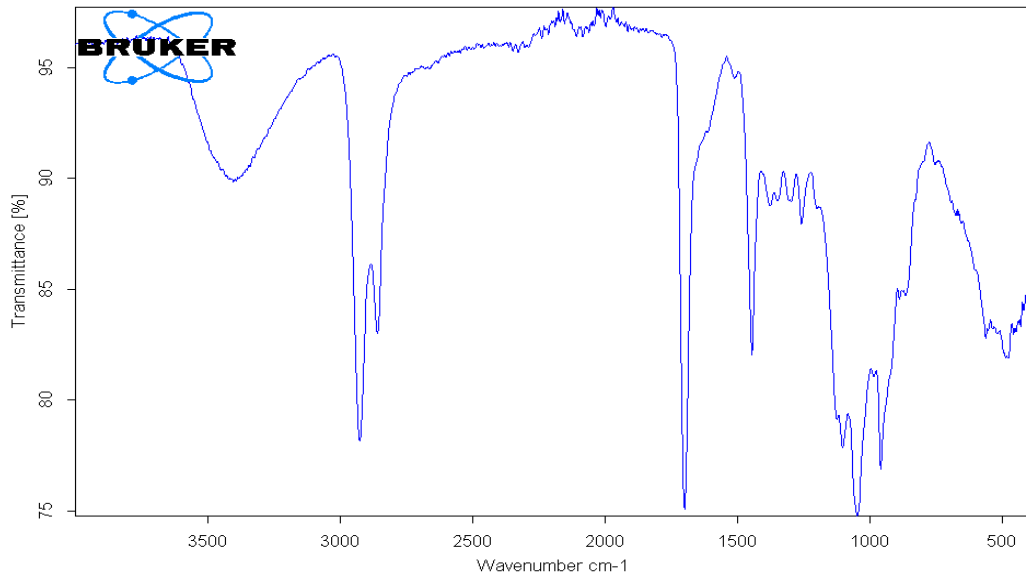
4.2 Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesinin Üretimi (Bazık Ortamda)

Modifikasyon sonucu oluşan ürünün çözünürlüğündeki değişim tabloda verilmiştir (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 : Sikloheksanon – Formaldehit reçinesinin çözünürlük grafiği.

	DCM	THF	Hekzan	Aseton	Etanol	Metanol	Su	DMSO
Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi (bazık ortam)	+	+	-	+	S+	S+	-	S+

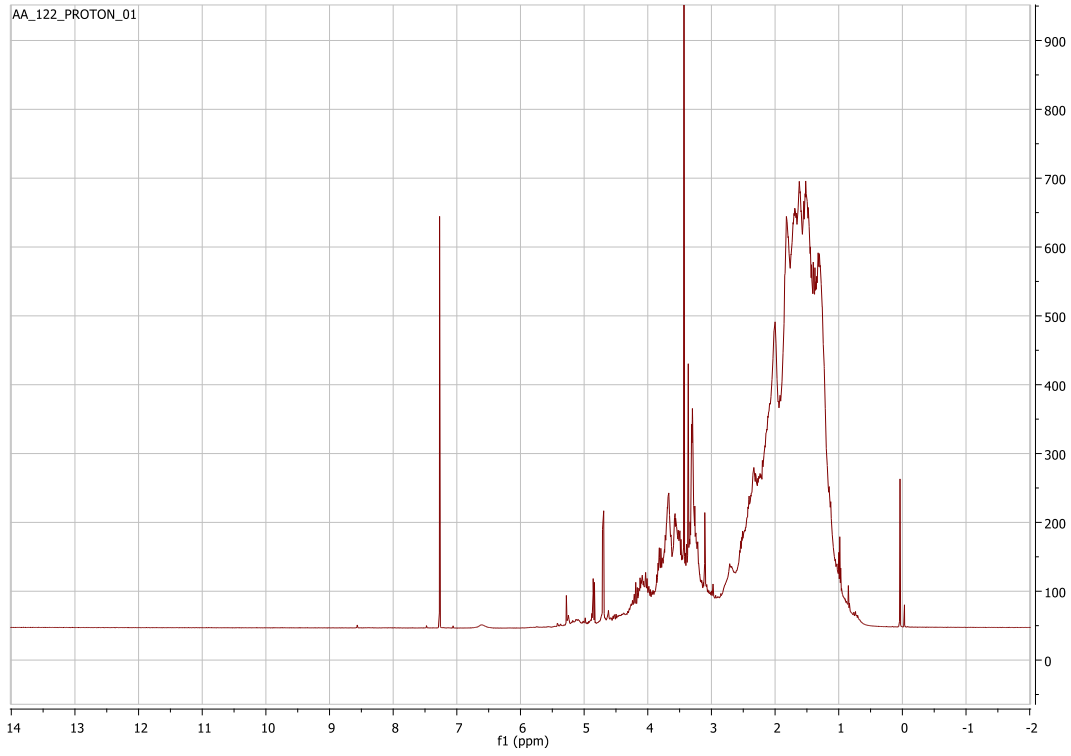
Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin FTIR spektrometresi alınarak incelenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 : Sikloheksanon – Formaldehit reçinesinin FTIR spektrumu.

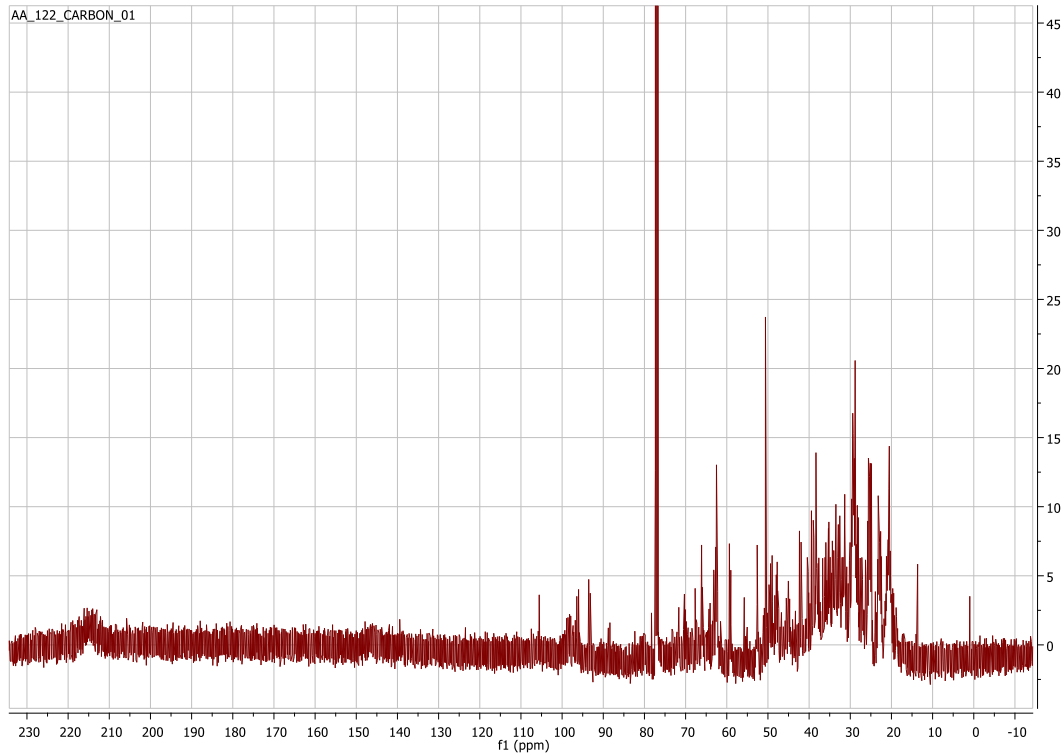
Reçinenin FTIR spektrumu incelendiğinde, 2800-3000 cm^{-1} arasında alifatik C-H bağları, 3200-3600 cm^{-1} arasında O-H bağı, 1700 cm^{-1} 'de ise sikloheksanon – formaldehit reçinesine ait karbonil bağı gözlenmektedir. Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^1H -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.5).

CDCl_3 'te alınan proton NMR incelendiğinde, 1-3 ppm arasında sikloheksanon halkası üzerinde, karbonile uzak olan hidrojenler, 3-4 ppm arasında ise halka üzerinde karbonile yakın olan hidrojenler gözlenmektedir.



Şekil 4.5 : Sikloheksanon – Formaldehit reçinesinin ^1H -NMR spektrumu.

Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^{13}C -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 : Sikloheksanon – Formaldehit reçinesinin ^{13}C - NMR spektrumu.

CDCl₃'te alınan ¹³C-NMR spektrumuna bakıldığında 220 ppm'de sikloheksanon karbonil karbonu, 20-40 ppm arasında da karbonil grubuna yakınlığına göre sıralanmış alifatik karbonlar gözlenmektedir.

4.3 Asetofenon – Formaldehit Reçinesi (Asit Ortamda)

Asit ortamda reçine çalışması yapılmasının sebebi siyanürik asit gibi bazı bileşiklerin reçineyle modifikasyonlarının bazik ortamda gerçekleşmemesidir. Siyanürik asitin bazik ortamda reaksiyona girmeme sebebinden siyanürik asit ile modifikasyon kısmında bahsedilmiştir.

Asit ortamda reçine üretimine literatürde az rastlanmaktadır. Bu literatürlerin hepsi sikloheksanon – formaldehit reçinesine aittir. Asetofenon formaldehit reçinesine ait asit ortamda bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada elde edilen asetofenon – formaldehit reçinesi cıvık bir kıvamda ele geçmiştir ve katılaşmamaktadır. Ayrıca verim de düşüktür.

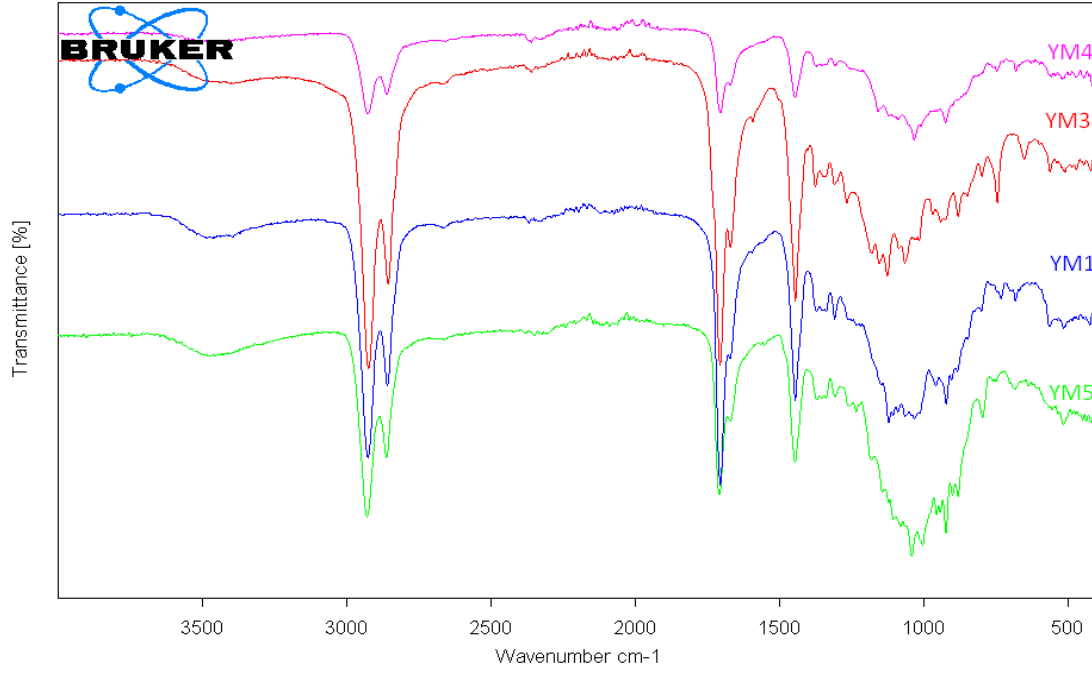
4.4 Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi Üretimi (Asit Ortamda)

Değişen parametrelere göre elde edilen sonuçlar tabloda gösterilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 : Asit ortamda Sikloheksanon – Formaldehit reçinesi üretiminde kullanılan parametreler.

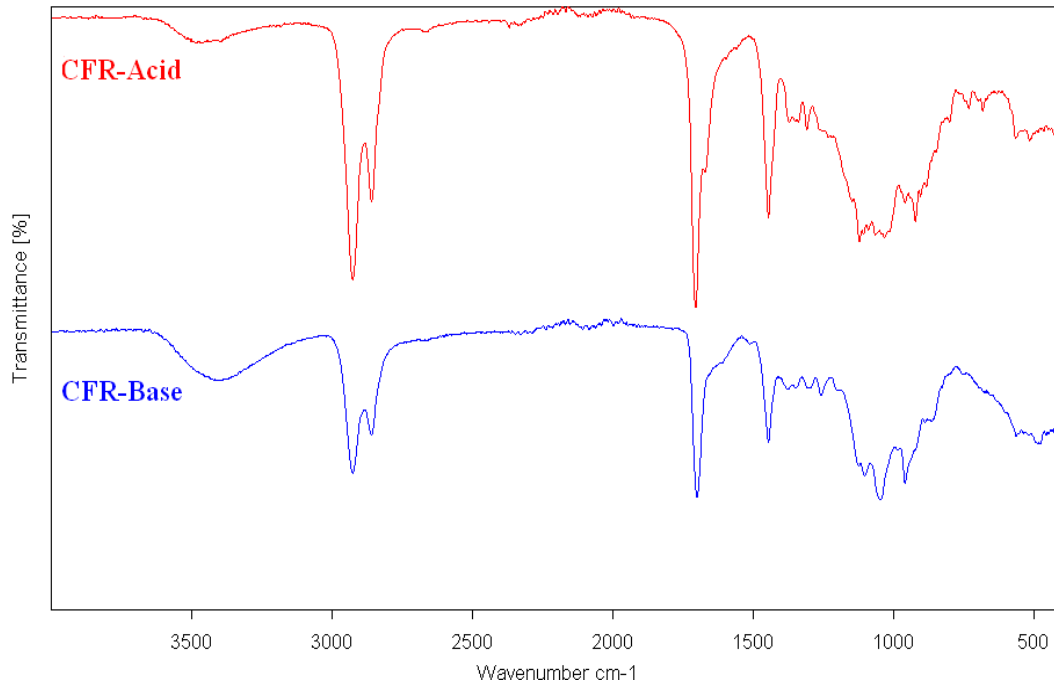
	Sikloheksanon:CH ₂ O	Asit	Renk	Çözücü	Aktivatör
YM1	1	pTSA	Red-Brown	Toluene – NMP (1:1)	-
YM3	1	HCl	Red-Brown	Toluene – NMP (1:1)	-
YM4	0,5	pTSA	Red-Brown	Toluene – NMP (1:1)	-
YM5	1	pTSA (aq)	Red-Brown	Metanol	Benziltriethylamonyum klorit

Asit ortamda üretilen sikloheksanon – formaldehit reçinesinin FTIR spektrometresi alınarak incelenmiştir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7 : Asit ortamda üretilen reçinelerin çakıştırılmış FTIR spektrumları.

Elde edilen reçinelerin FTIR spektrumları Şekil 4.8’de görüldüğü gibi birbiriyle aynıdır.



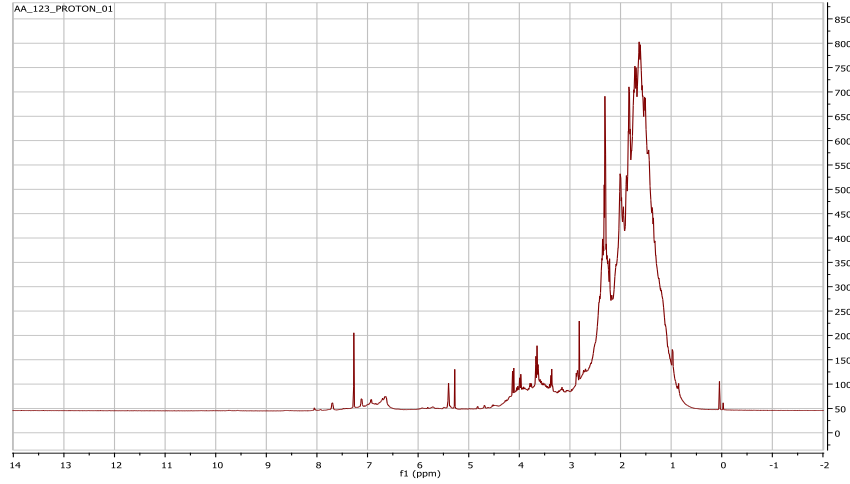
Şekil 4.8 : Asit ve baz ortamlarda üretilen sikloheksanon – formaldehit reçinelerinin çakıştırılmış FTIR spektrumu.

Asit ortamda elde edilen reçine ile bazik ortamda elde edilen reçinenin FTIR spektrumlarının birbirleriyle aynı olduğu gözlenmektedir. Elde edilen ürünlerin çözünürlüklerindeki fark tabloda gösterilmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 : Asit ve bazik ortamda üretilen reçinelerin çözünürlük grafikleri.

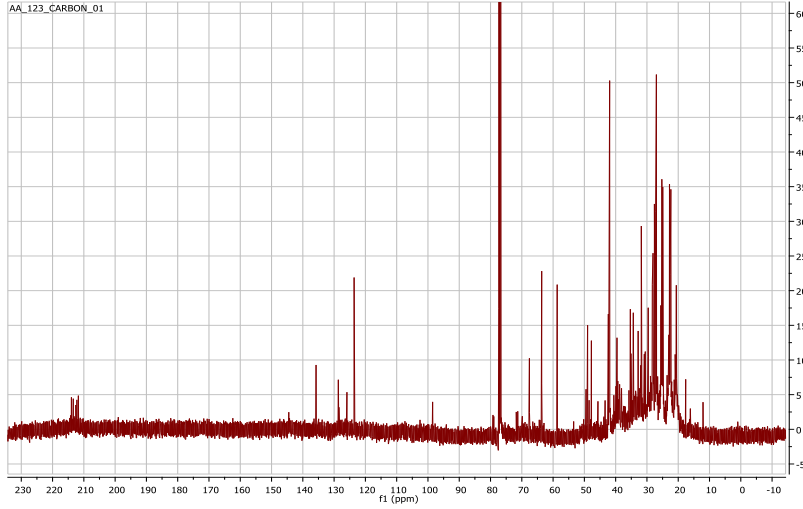
	DCM	THF	Hekzan	Aseton	Etanol	Metanol	Su	DMSO
CFR (asit ortam)	+	+	-	+	+	-	-	S+
CFR (bazik ortam)	+	+	-	+	S+	S+	-	S+

Asit ortamda elde edilen Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^1H -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 : Asit ortamda elde edilen Sikloheksanon – Formaldehit reçinesinin ^1H -NMR spektrumu.

Asit ortamda elde edilen sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^{13}C -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.10).



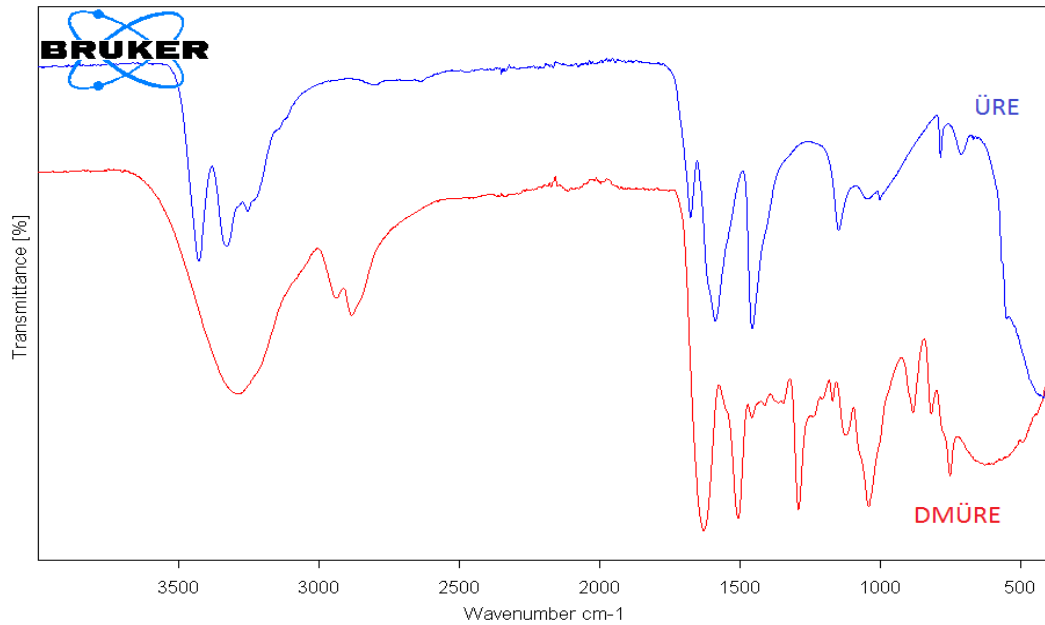
Şekil 4.10 : Asit ortamda elde edilen Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesinin ^{13}C -NMR spektrumu.

CDCl_3 'te alınan proton ve karbon ^{13}C -NMR sonuçlarına bakıldığında asit ortamda elde edilen reçinenin, bazık ortamda elde edilen Sikloheksanon – Formaldehit reçinesiyle çok benzer olduğu gözlenmektedir.

4.5 Sikloüre (s-Triazon) Denemeleri

4.5.1 Dimetilol üre sentezi ve takiben aminle reaksiyonu

Üreden elde edilen dimetilol ürenin FTIR spektrometresi alınarak incelenmiştir (Şekil 4.11).

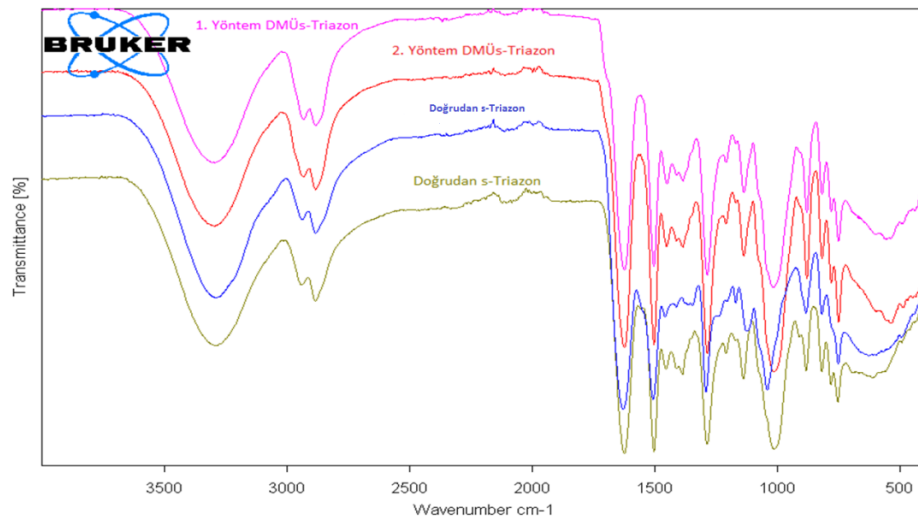


Şekil 4.11 : Üreden elde edilen dimetilol üreye ait FTIR spektrumu.

FTIR spektrumuna bakıldığında $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ aralığında dimetilol ürede dimetilole ait O-H pikleri gözükürken, Üreye ait 3300 cm^{-1} N-H pikinin kaybolduğu ve 1630 cm^{-1} civarındaki karbonil pikininde değiştiği gözlenmiştir.

4.5.2 Üre, formaldehit ve amin karışımı ile s-triazon eldesi (3 bileşik önce karıştırılır)

Dimetilol üreden elde edilen etanolamin s-triazonların FTIR spektrometresi alınarak incelenmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 : Farklı şekillerde elde edilen s-triazonların FTIR spektrumu.

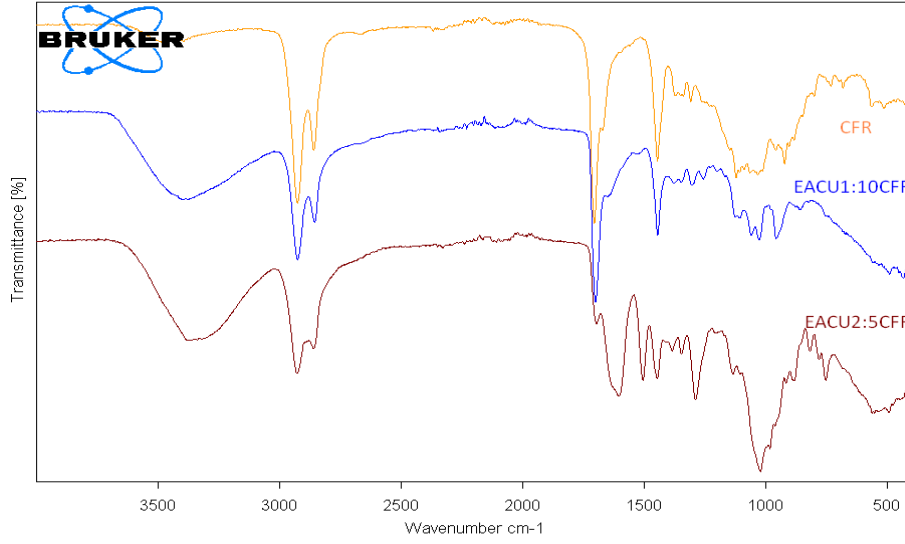
Farklı yöntemlerle elde edilen s-triazon bileşiklerinin aynı FTIR spektrumuna ait olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.12’de FTIR spektrumları, farklı şekillerde elde edilen etanolamin s-triazonuna aittir.

4.6 Reçinelerin Modifikasyonu

4.6.1 Reçinenin s-triazon bileşiği ile modifikasyonları

4.6.1.1 Siklohekzanon – formaldehit reçinesinin etanolamin s-triazonu ile bazik ortamda *in situ* modifikasyonu

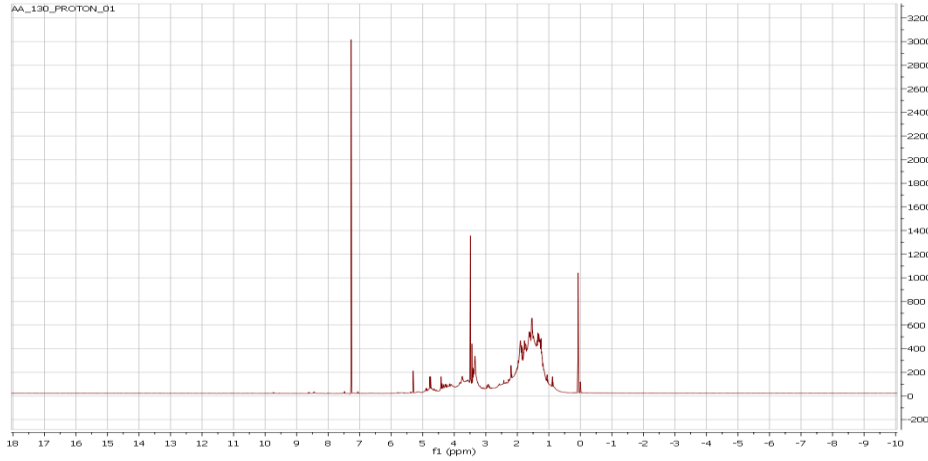
Modifiye reçinenin FTIR spektrometresi alınarak aynı tabloda karşılaştırılarak incelenmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13 : Etanolamin s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.

Etanolamin s-triazonunun oranı arttıkça etanolaminden gelen OH grubuna ait 3200 – 3600 cm^{-1} 'deki bant ve 1630 cm^{-1} 'deki s-triazon karbonil pikinin derinliğinin arttığı gözlenmektedir.

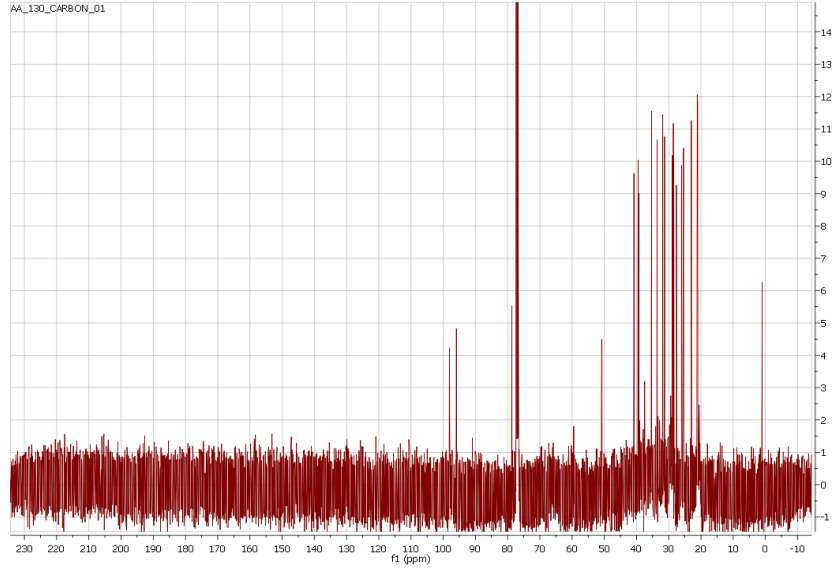
Etanolamin s-triazonu ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^1H -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.14).



Şekil 4.14 : Etanolamin s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^1H -NMR spektrumu.

CDCl_3 'te alınan proton NMR'da s-Triazonda iki azot arasındaki karbona ait hidrojenler 4.2 ppm'de alifatik hidrojenler ise 1-3 ppm arasında bulunmaktadır.

Etanolamin s-triazonu ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^{13}C -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15 : Etanolamin s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^{13}C -NMR spektrumu.

CDCl_3 'te alınan karbon 13 NMR'da sikloheksanon karbonili 215 ppm'de gürültüye karışmış, s-triazon karbonili 159 ppm'de gürültüye karışmış bir şekilde bulunmaktadır. S-triazon'da iki azot arasındaki karbon 78 ppm'de, sikloheksanon ile s-triazon arasında kalan karbon 60 ppm'de ve diğer alifatik karbonlar 20-40 ppm arasına dağılmış şekilde bulunmaktadır.

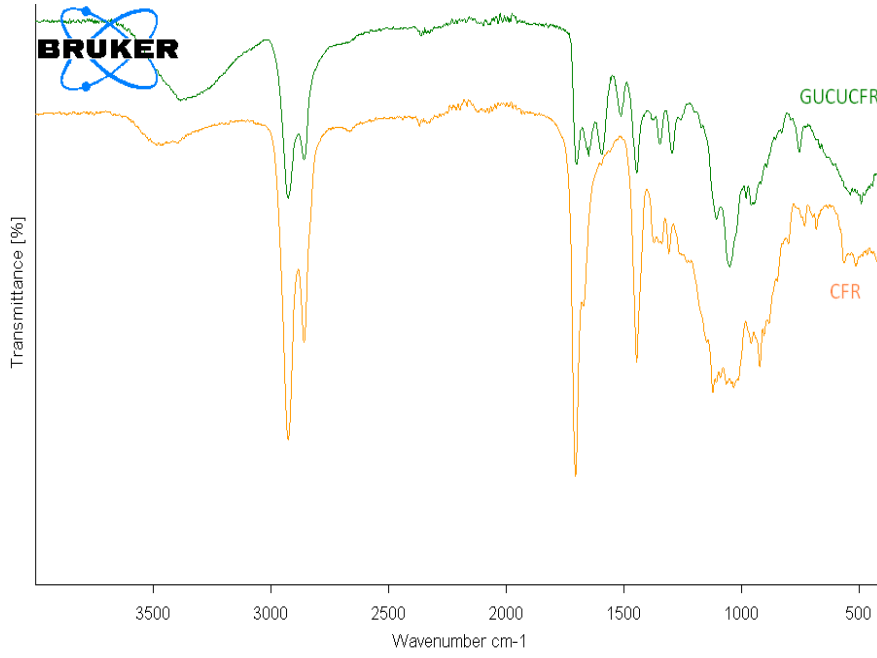
Modifikasyon sonucu oluşan ürünün çözünürlüğündeki değişim tabloda gösterilmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5 : Etanolamin s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesinin çözünürlük tablosu.

	DCM	THF	Hekzan	Aseton	Etanol	Metanol	Su	DMSO
EACUCFR	+	+	-	-	+	S+	-	+
CFR (baz)	+	+	-	+	S+	S+	-	S+

4.6.1.2 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin glikolamin s-triazonu ile bazik ortamda *in situ* modifikasyonu

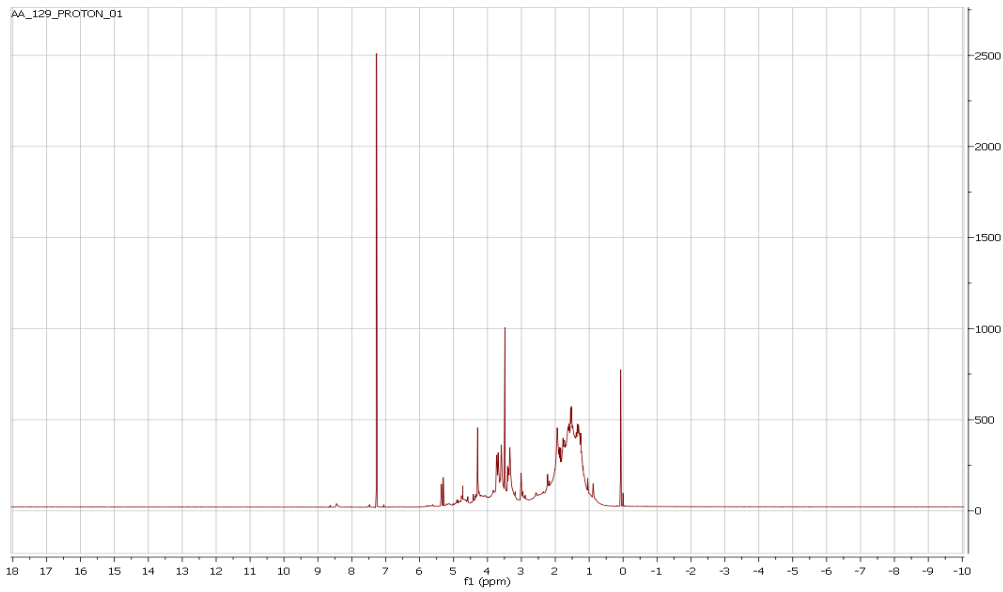
Modifiye reçinenin FTIR spektrometresi alınarak üstüste karşılaştırılıp incelenmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 : Glikolamin s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.

Modifiye reçine, 1700 cm^{-1} 'de siklohekzanon – formaldehit reçinesinin karbonil pikinin yanı sıra glikolamin s-triazonuna ait karbonil pikinide içerdiği 1630 cm^{-1} 'de görülmektedir.

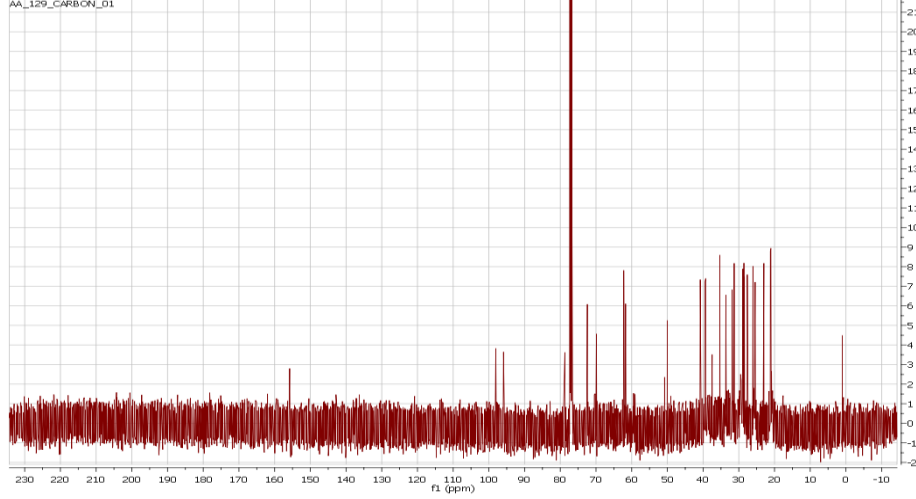
Glikolamin s-triazonu ile modifiye edilmiş siklohekzanon – formaldehit reçinesinin ^1H -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 : Glikolamin s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi ^1H -NMR spektrumu.

CDCl₃'te alınan proton NMR'da s-Triazona iki azot arasındaki karbona ait hidrojenler 4.2 ppm'de alifatik hidrojenler ise 1-3 ppm arasında bulunmaktadır. Glikol amin oksijenine yakın olan hidrojenler 3,5 – 4 ppm arasında bulunmaktadır.

Glikolamin s-triazonu ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ¹³C-NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18 : Glikolamin s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi ¹³C-NMR spektrumu.

CDCl₃'te alınan karbon 13 NMR'da sikloheksanon karbonili 215 ppm'de, s-triazon karbonili 159 ppm'de bulunmaktadır. S-triazon'da iki azot arasındaki karbon 78 ppm'de, sikloheksanon ile s-triazon arasında kalan karbon 60 ppm'de ve diğer alifatik karbonlar 20-40 ppm arasına dağılmış şekilde bulunmaktadır. Glikol amin oksijenine yakın olan karbonlar 60 – 70 ppm'de bulunmaktadır.

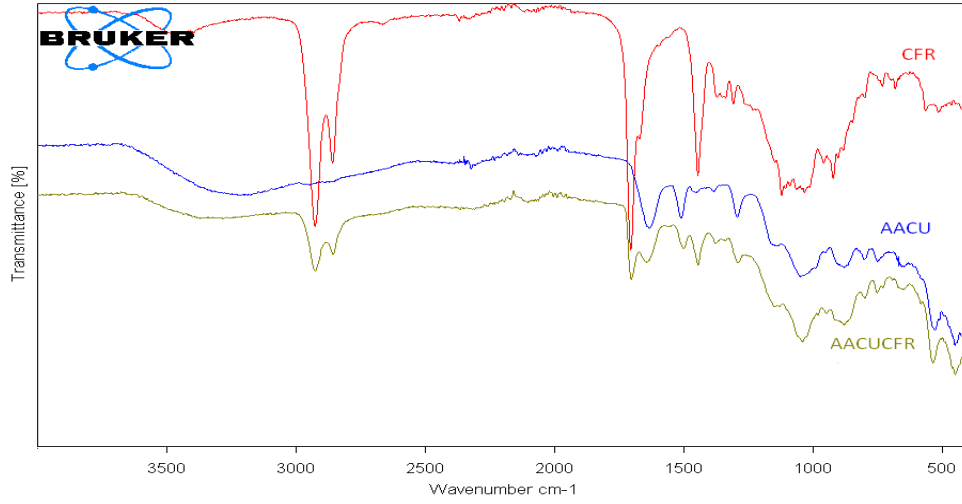
Modifikasyon sonucu oluşan ürünün çözünürlüğündeki değişim tabloda gösterilmiştir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6 : Glikolamin s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.

	DCM	THF	Hekzan	Aseton	Etanol	Metanol	Su	DMSO
GACUCFR	+	+	-	-	+	+	-	+
CFR (baz)	+	+	-	+	S+	S+	-	S+

4.6.1.3 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin alendronik asit s-triazonu ile bazik ortamda *in situ* modifikasyonu

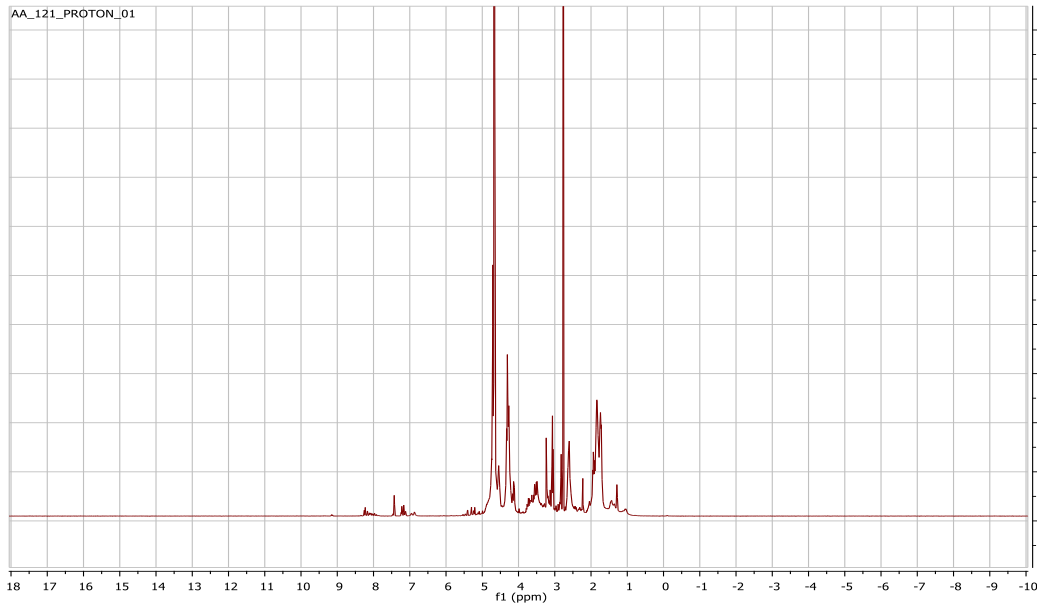
Modifiye reçinenin FTIR spektrometresi alınarak üstüste karşılaştırılıp incelenmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 : Alendronik asit s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.

AACUCFR kodlu modifiye reçine, hem CFR kodlu siklohekzanon – formaldehit reçinesine ait 1700cm^{-1} 'deki karbonil pikini, hem de AACU kodlu alendronik asit s-triazonuna ait 1630cm^{-1} 'deki karbonil pikini içermektedir.

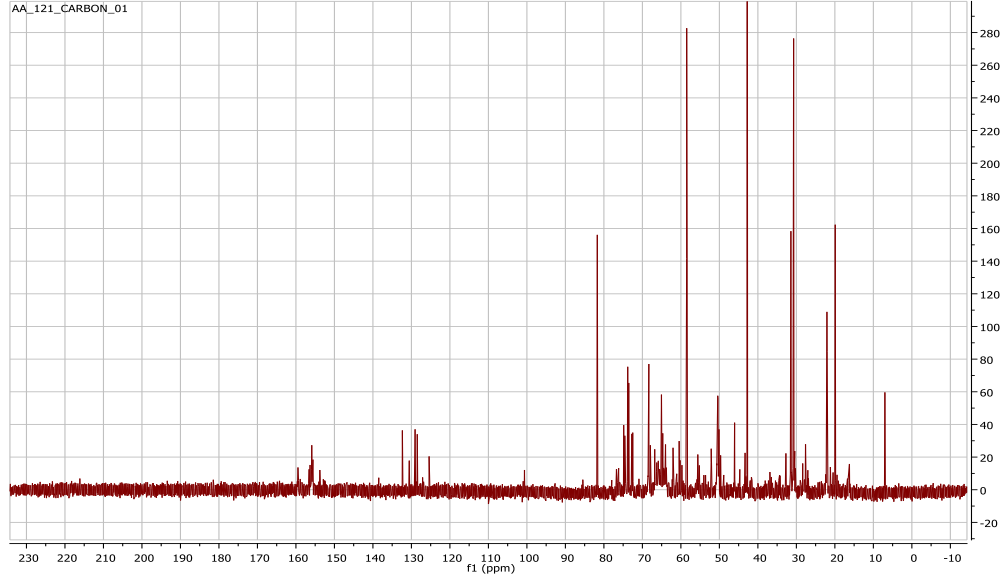
Bazık ortamda alendronik asit s-triazonu ile modifiye edilmiş siklohekzanon – formaldehit reçinesinin ^1H -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20 : Alendronik asit s-triazonu ile modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi ^1H -NMR spektrumu.

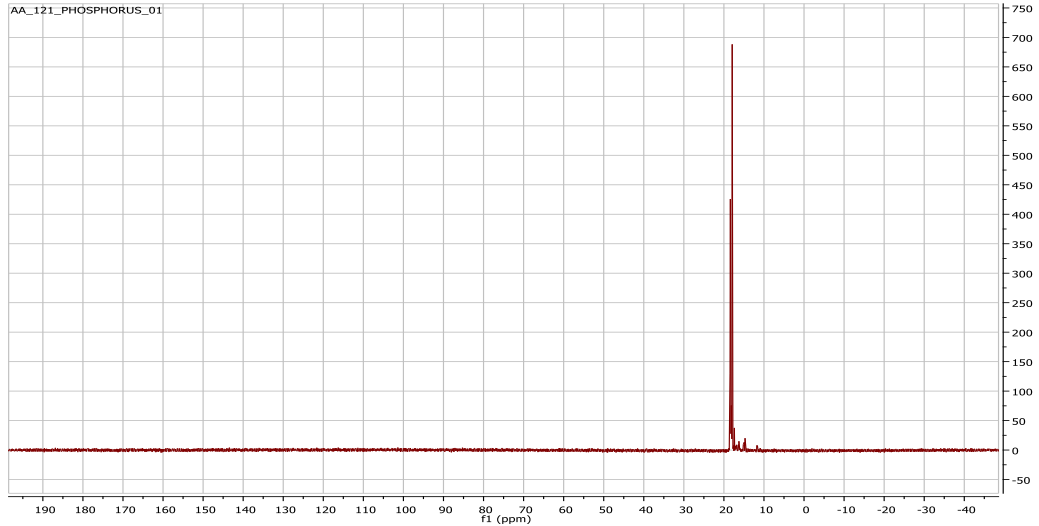
D_2O 'te alınan proton NMR'da s-Triazonda iki azot arasındaki karbona ait hidrojenler 4.2 ppm'de alifatik hidrojenler ise 1-3 ppm arasında bulunmaktadır. Alendronik asit

s-triazonu ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^{13}C -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.21).



Şekil 4.21 : Alendronik asit s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi ^{13}C -NMR spektrumu.

D_2O 'da alınan karbon 13 NMR'da sikloheksanon karbonili 215 ppm'de ufak bi pik olarak, s-triazon karbonili 159 ppm'de bulunmaktadır. S-triazon'da iki azot arasındaki karbon 78 ppm'de, sikloheksanon ile s-triazon arasında kalan karbon 60 ppm'de ve diğer alifatik karbonlar 20-40 ppm arasına dağılmış şekilde bulunmaktadır. Modifiye reçinenin ^{31}P -NMR spektrumu incelenmiştir (Şekil 4.22).



Şekil 4.22 : Alendronik asit s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi ^{31}P -NMR spektrumu.

D₂O'da alınan P31 NMR'ına göre 15 – 20 ppm'de R-PO₃H₂ grubuna ait pik gözlenmektedir.

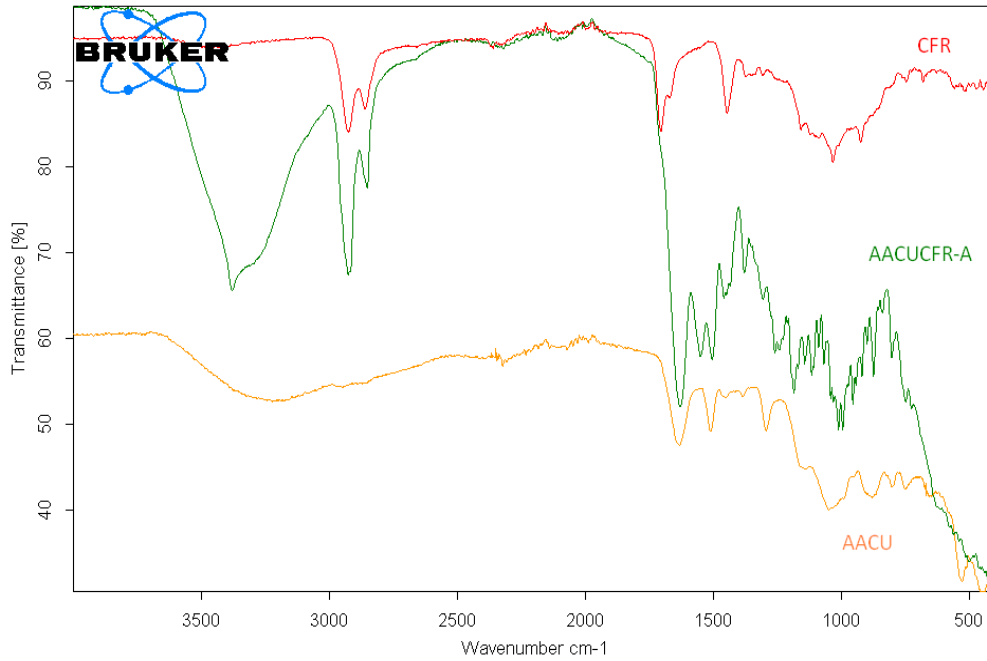
Modifikasyon sonucu oluşan ürünün çözünürlüğündeki değişim tabloda gösterilmiştir (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7 : Alendronik asit s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.

	DCM	THF	Hekzan	Aseton	Etanol	Metanol	Su	DMSO
AACUCFR	-	-	-	-	-	-	+	-
CFR (baz)	+	+	-	+	S+	S+	-	S+

4.6.1.4 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin alendronik asit s-triazonu ile asit ortamda *in situ* modifikasyonu

Modifiye reçinenin FTIR spektrometresi alınarak spektrumlar karşılaştırılıp incelenmiştir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23 : Asit ortamda Alendronik asit s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.

AACUCFR-A kodlu ürün modifiye reçineye, AACU kodlu ürün alendronik asit s-triazonuna, CFR kodlu ürün sikloheksanon – formaldehit reçinesine aittir. Modifiye reçine 2800 – 3000 cm⁻¹'deki sikloheksanondan gelen spesifik piklerin yanında alendronik asit s-triazonundan gelen karbonil pikinde taşımaktadır.

Modifikasyon sonucu oluşan ürünün çözünürlüğündeki değişim tabloda gösterilmiştir (Çizelge 4.8).

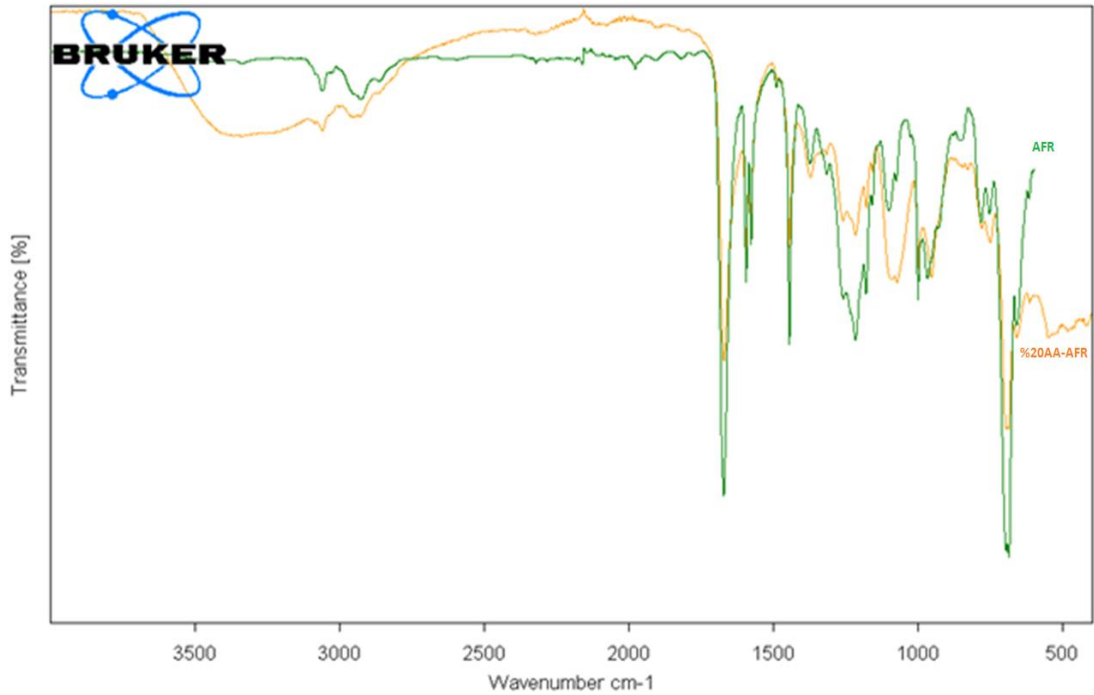
Çizelge 4.8 : Asit ortamda Alendronik asit s-triazonu ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.

	DCM	THF	Hekzan	Aseton	Etanol	Metanol	Su	DMSO
AACUCFR	-	-	-	-	-	-	+	-
CFR (asit)	+	+	-	+	+	-	-	S+

4.6.2 Reçinelerin doğrudan amin ile *in situ* modifikasyonları

4.6.2.1 Asetofenon-formaldehit reçinesinin doğrudan amin (alendronik asit) ile modifikasyonu

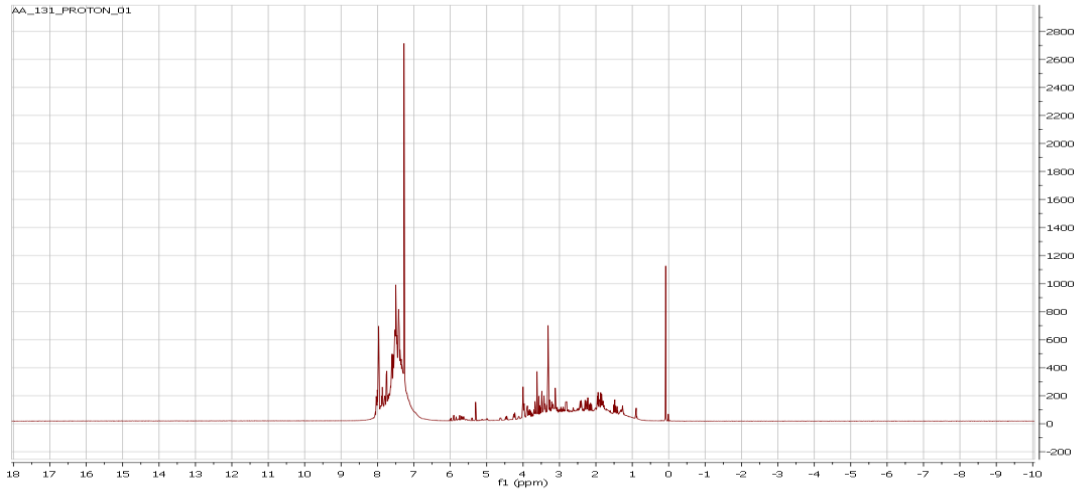
Modifiye reçinenin FTIR spektrometresi alınarak spektrumlar karşılaştırılarak incelenmiştir (Şekil 4.24).



Şekil 4.24 : Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.

Modifiye reçinede 3200 – 3600 cm^{-1} aralığında alendronik asit OH gruplarından gelen derin pik ve 1100 cm^{-1} civarında yine alendronik asitten gelen C-P, P-O bağları gözlenmektedir.

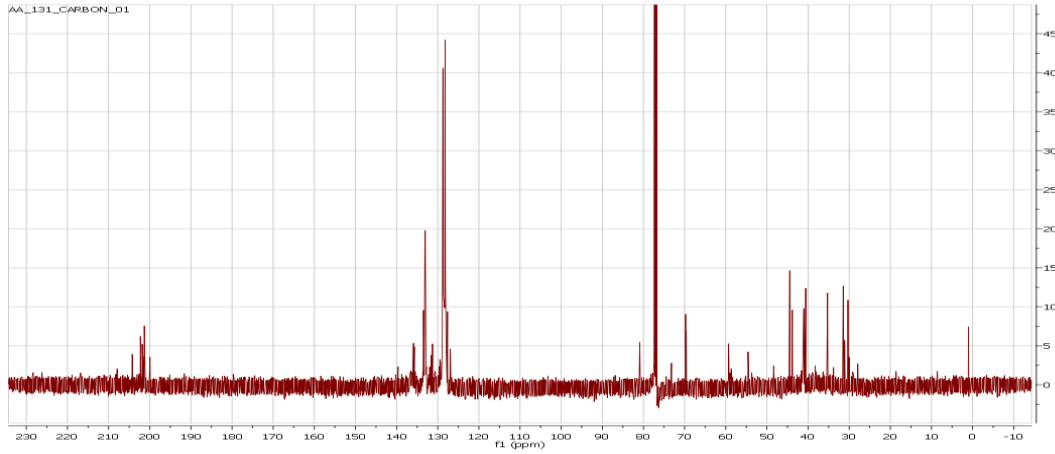
Alendronik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^1H -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.25).



Şekil 4.25 : Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesi ^1H -NMR spektrumu.

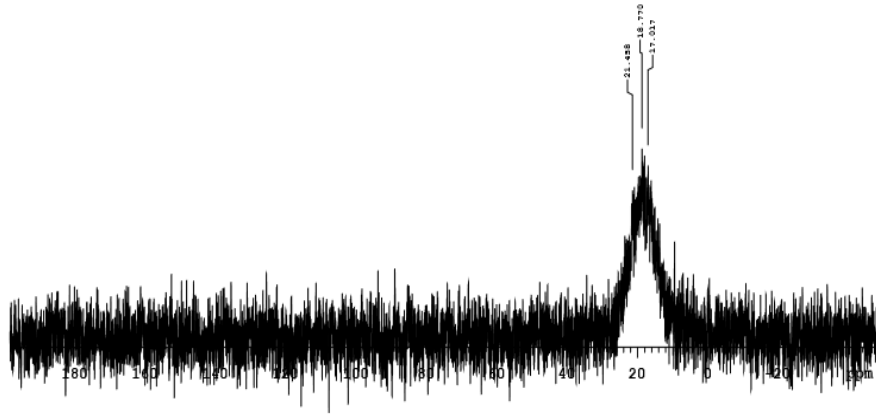
CDCl_3 'te alınan HNMR'a göre 7 – 8 ppm arasında aromatik gruba ait hidrojenler, 0-4 ppm arasında ise alifatik hidrojenler fonksiyonel gruba yakınlığına göre dağılmış bir şekilde bulunmaktadır.

Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesinin ^{13}C -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26 : Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesi ^{13}C -NMR spektrumu.

CDCl_3 'te alınan karbon 13 NMR'a göre aromatik gruba ait karbonlar 120 – 140 ppm arasında, asetofenon karboniline ait karbon 210 ppm'de, alendronik asitte iki fosfor arasında kalan karbona ait pik 80 ppm'de ve diğer alifatik karbonlar 30 – 45 ppm arasında bulunmaktadır. Modifiye reçinenin ^{31}P -NMR spektrumu incelenmiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27 : Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesi ^{31}P -NMR spektrumu.

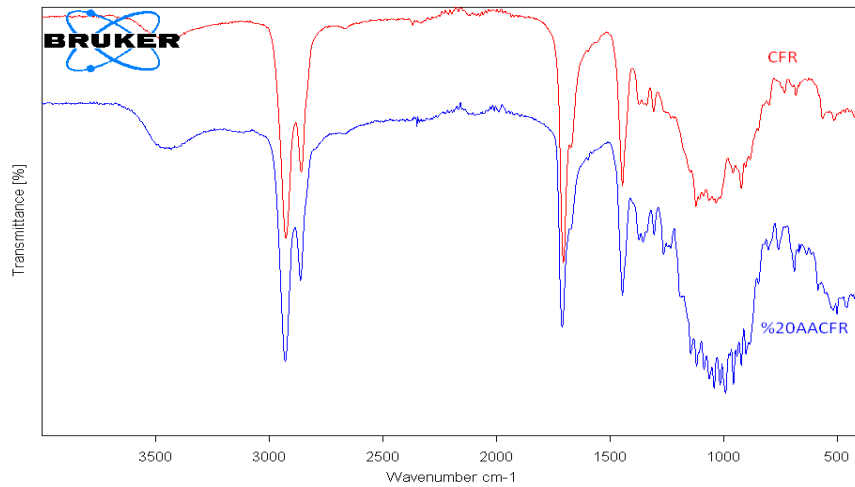
CDCl_3 'te alınan ^{31}P NMR'a göre RPO_3H_2 grubuna ait pik 15 – 20 ppm arasında bulunmaktadır. Modifikasyon sonucu oluşan ürünün çözünürlüğündeki değişim tabloda gösterilmiştir (Çizelge 4.9).

Çizelge 4.9 : Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.

	DCM	THF	Hekzan	Aseton	Etanol	Metanol	Su	DMSO
AAAFR	+	+	-	S+	-	-	-	+
AFR	+	+	-	+	-	-	-	S+

4.6.2.2 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin doğrudan amin (alendronik asit) ile asit ortamda *in situ* modifikasyonu

Modifiye reçinenin FTIR spektrometresi alınarak üstüste çakıştırılıp incelenmiştir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28 : Alendronik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.

Modifiye reçinenin FTIR spektrumunda parmak izi bölgesinde alendronik asitten gelen spesifik pikler gözükmemektedir.

Modifikasyon sonucu oluşan ürünün çözünürlüğündeki değişim tabloda gösterilmiştir (Çizelge 4.10).

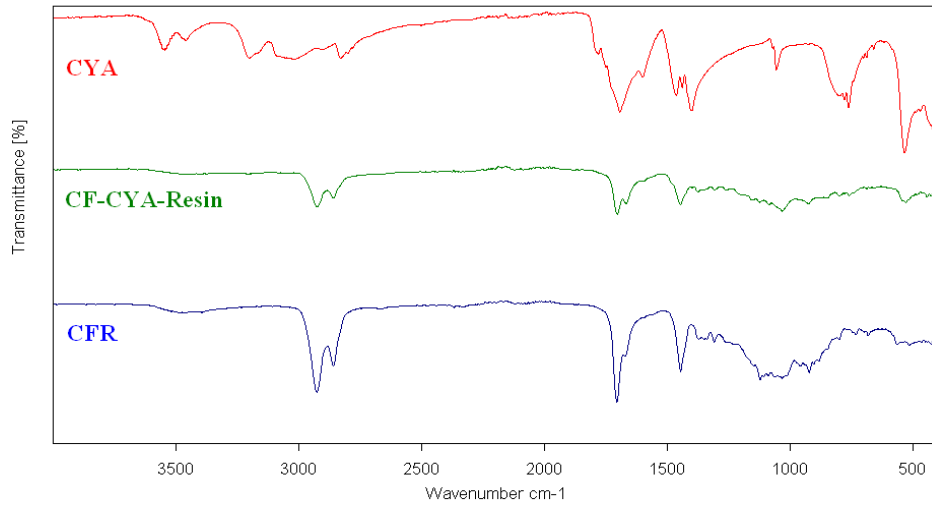
Çizelge 4.10 : Alendronik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.

	DCM	THF	Hekzan	Aseton	Etanol	Metanol	Su	DMSO
AACFR	-	-	-	-	-	-	+	-
CFR (asit)	+	+	-	+	+	-	-	S+

4.6.2.3 Sikloheksanon – formaldehit reçinesinin siyanürik asit ile asit ortamda *in situ* modifikasyonu

Baştan ekleme yöntemi

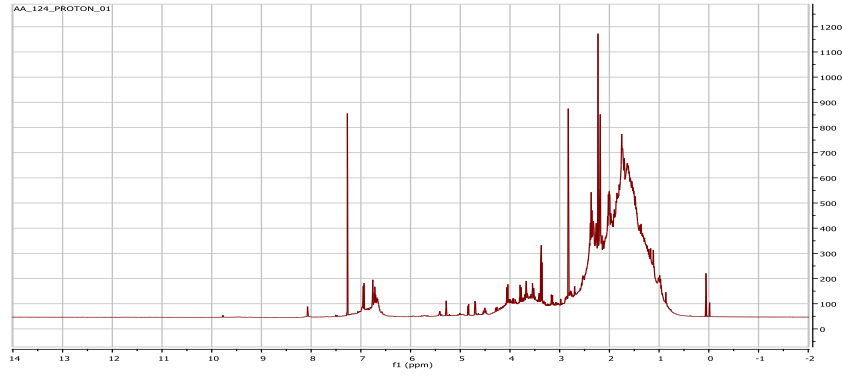
Modifiye reçinenin FTIR spektrometresi alınarak spektrumlar üstüste çakıştırılıp incelenmiştir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29 : Siyanürik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.

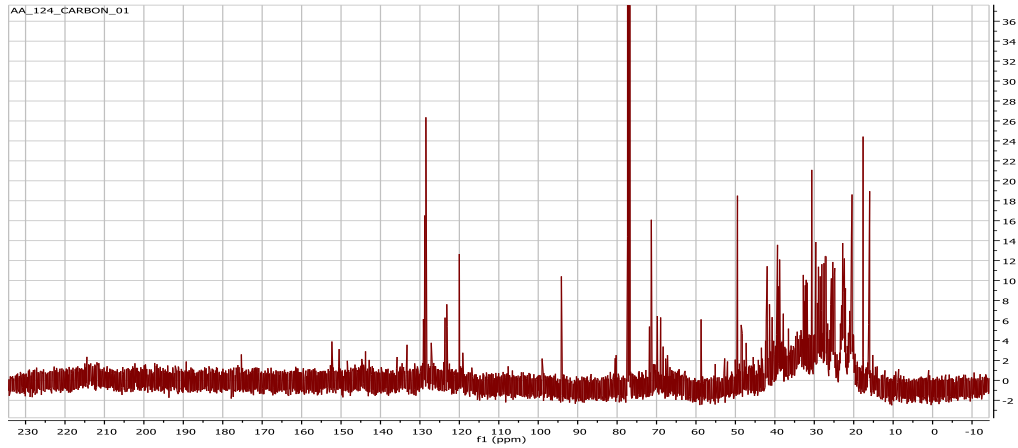
CF-CYA-Resin kodlu modifiye reçine hem CYA kodlu siyanürik asitten gelme karbonil pikini hem de CFR kodlu sikloheksanon – formaldehit reçinesinden gelme karbonil pikini içermektedir.

Siyanürik asit ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^1H -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30 : Siyanürik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi ^1H -NMR spektrumu.

Siyanürik asit ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^{13}C -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.31).



Şekil 4.31 : Siyanürik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi ^{13}C -NMR spektrumu.

CDCl_3 'te alınan karbon 13 NMR'a göre 175 ppm'de siyanürik asite ait karbonil karbonları, 210 ppm'de sikloheksanon karbonili, 20-30 ppm arasında alifatik karbonlar gözlenmektedir.

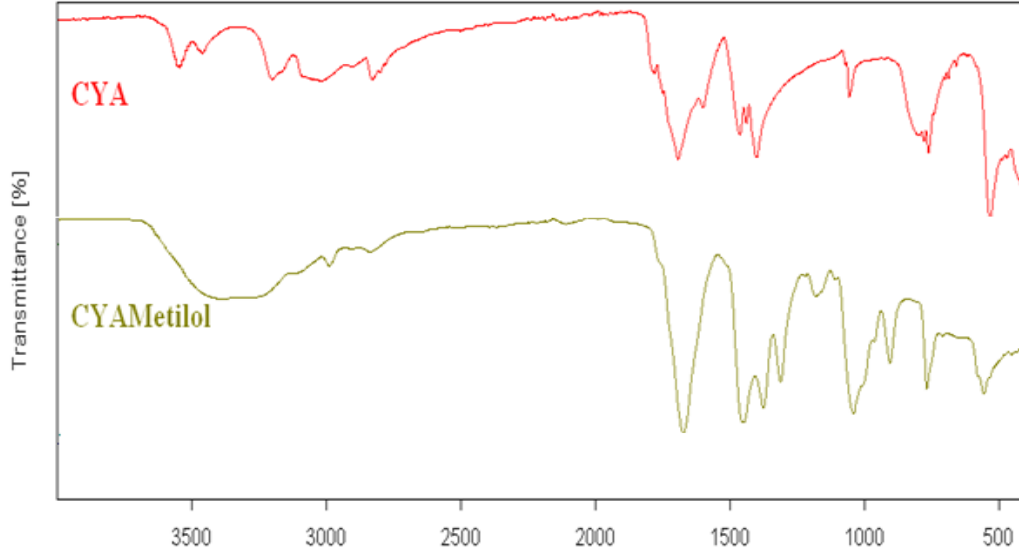
Modifikasyon sonucu oluşan ürünün çözünürlüğündeki değişim tabloda gösterilmiştir (Çizelge 4.11).

Çizelge 4.11 : Siyanürik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.

	DCM	THF	Hekzan	Aseton	Etanol	Metanol	Su	DMSO
CYACFR	+	+	-	+	+	+	-	+
CFR (asit)	+	+	-	+	+	-	-	S+

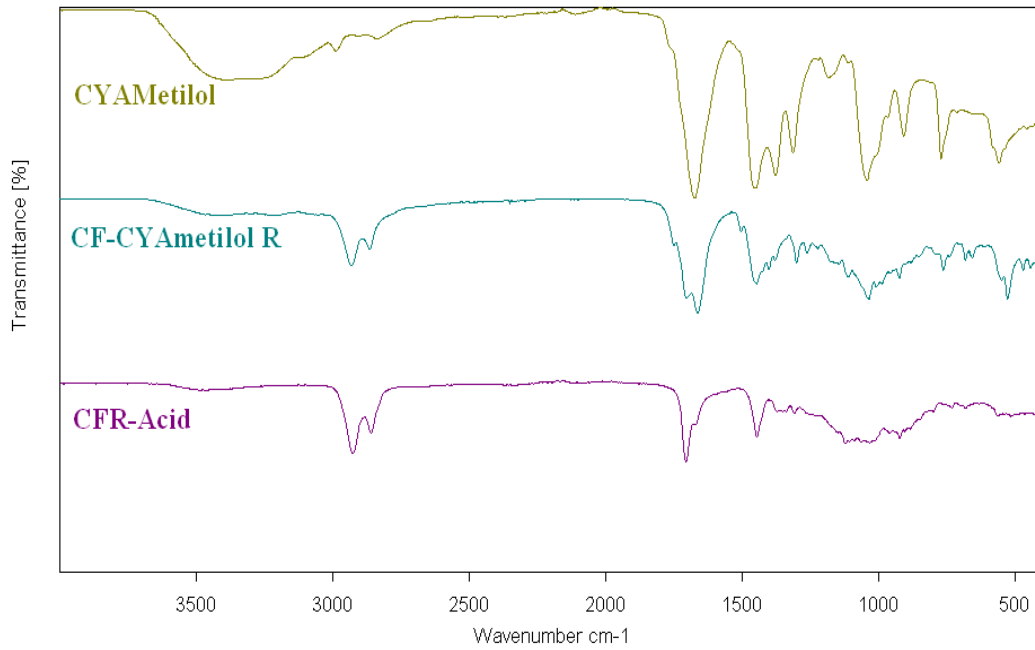
Trimetilol oluşturup ekleme yönteminde ise siyanürik asitten elde edilen siyanürik asit trimetilolünün FTIR spektrometresi alınarak incelenmiştir (şekil 4.32).

Siyanürik asitten trimetilol elde edildiğinde. Elde edilen trimetilol artık 3300 cm^{-1} 'deki sivri N-H piklerinin yerine 3200 – 3600 cm^{-1} arasında OH pikine ait bantlar taşımaktadır. Ayrıca karbonil pikinin karakteride değişmiştir.



şekil 4.32 : Siyanürik asit ile siyanürik asit trimetiloln FTIR spektrumları.

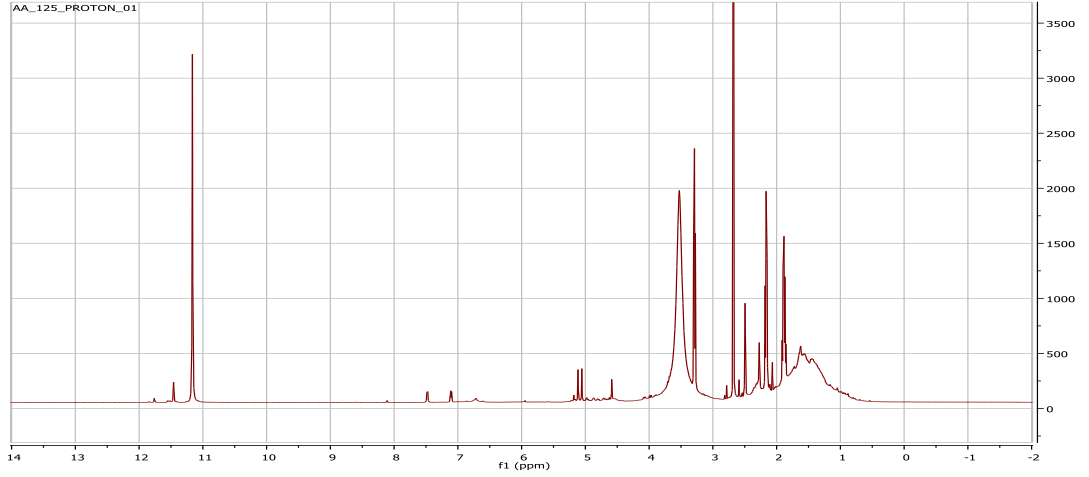
Modifiye reçinenin FTIR spektrometresi alınarak incelenmiştir (şekil 4.33).



şekil 4.33 : Siyanürik asit trimetilolü ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesi FTIR spektrumu.

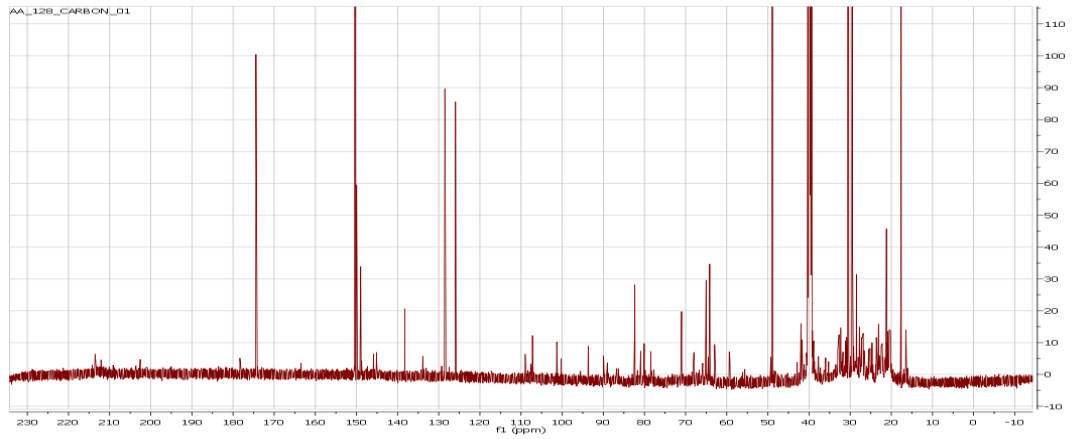
Modifiye reçine hem siyanürik asitten gelen derin karbonil pikini hemde reçineden gelen 1700 cm^{-1} 'deki karbonil pikini taşımaktadır.

Siyanürik asit trimetilolü ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^1H -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.34).



Şekil 4.34 : Siyanürik asit trimetilolü ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesi ^1H -NMR spektrumu.

Siyanürik asit trimetilolü ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesinin ^{13}C -NMR analizi yapılarak elde edilen spektrum incelemiştir (Şekil 4.35).



Şekil 4.35 : Siyanürik asit trimetilolü ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesi ^{13}C -NMR spektrumu.

d-DMSO'da alınan karbon 13 NMR'a bakıldığında 215 ppm'de sikloheksanona, 175 ppm'de siyanürik asite ait karbonil pikleri, 20 – 40 ppm arasında alifatik karbonlar gözlenmektedir.

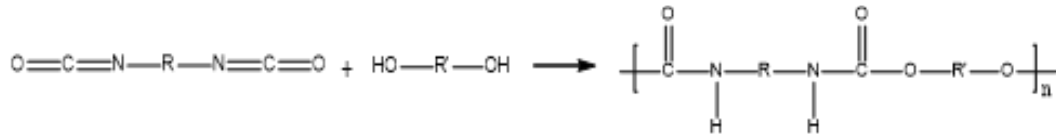
Modifikasyon sonucu oluşan ürünün çözünürlüğündeki değişim tabloda gösterilmiştir (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12 : Siyanürik asit trimetilolü ile modifiye edilmiş sikloheksanon – formaldehit reçinesi çözünürlük tablosu.

	DCM	THF	Hekzan	Aseton	Etanol	Metanol	Su	DMSO
CYATMCFR	-	+	-	+	+	+	-	+
CFR (asit)	+	+	-	+	+	-	-	S+

4.7 Poliüretan Yapımı

Poliüretan elde etmek için kullanılan poliol ve izosiyanat ikiden çok fonksiyonludur. Şekil 4.36’da gösterilen temel bir poliüretan oluşum reaksiyondur.



Şekil 4.36 : Temel poliüretan oluşum reaksiyonu.

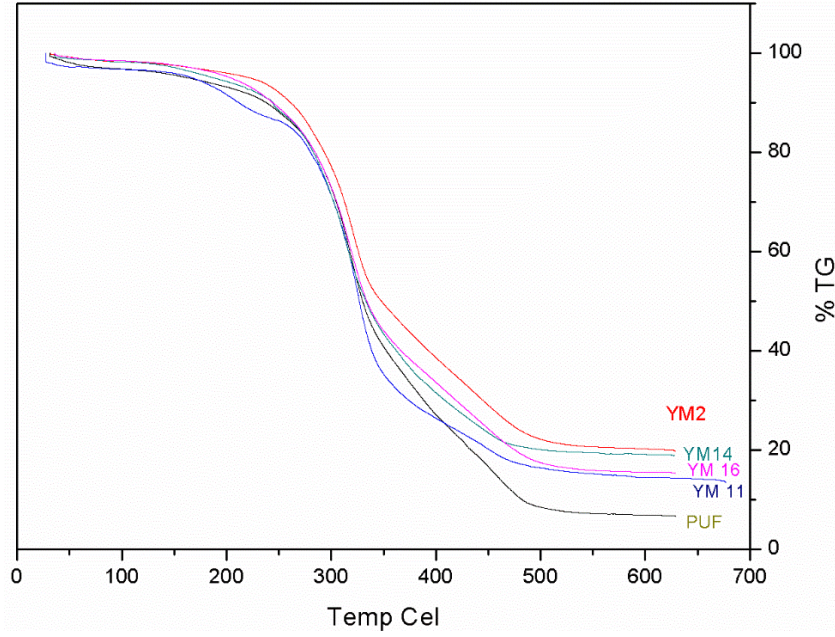
Poliüretan üretiminde kullanılan reçinelerden köpüğe yanmazlık vereceği düşünülen Alendronik asit ile doğrudan modifiye edilmiş AFR, s-triazon (etanol amin) ile modifiye edilmiş CFR, s-triazon (diglikol amin) ile modifiye edilmiş CFR ve siyanürik asit trimetilolü ile modifiye edilmiş CFR’nin TGA ve UL94 testleri yapılmıştır. Alendronik asit üzerinde taşıdığı fazla OH grupları sayesinde köpükteki rijitliği arttırmıştır.

TGA analizi çekmek için 5 farklı içerikte poliüretan köpük numunesi hazırlanarak kodlanmıştır. Kodlanan ürünlerin yüzdece içerikleri Çizelge 4.13’te belirtilmektedir.

Çizelge 4.13 : TGA analizinde kullanılan 25g poliol + 36g PMDI’den oluşan numunelerdeki “poliol” bileşeninin ağırlıkça % içerikleri.

Kod	Poliol İçeriği
YM2	%25 Alendronik asit modifiye asetofenon – formaldehit reçinesi, %25 DCM, %50 creosol
YM11	%25 2:5 etanolamin s-triazon modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi, %25 DCM, %50 creosol
YM14	%25 2:5 glikolamin s-triazon modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi, %25 DCM, %50 creosol
YM16	%25 siyanürik asit modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi, %25 DCM, %50 creosol
PUF	%25 sikloheksanon – formaldehit reçinesi, %25 DCM, %50 creosol

Şekil 4.37’de modifiye reçineler kullanılarak elde edilen poliüretan köpük numunelerinin TGA spektrumları gösterilmiştir.



Şekil 4.37 : Elde edilen köpüklerin TGA spektrumu.

TGA analizi sonucuna göre, artan sıcaklıklarda modifiye edilmiş reçineden elde edilen poliüretan köpükler, modifiye edilmemiş reçineden elde edilen poliüretan köpüğe göre daha fazla kalıntı bırakmıştır.

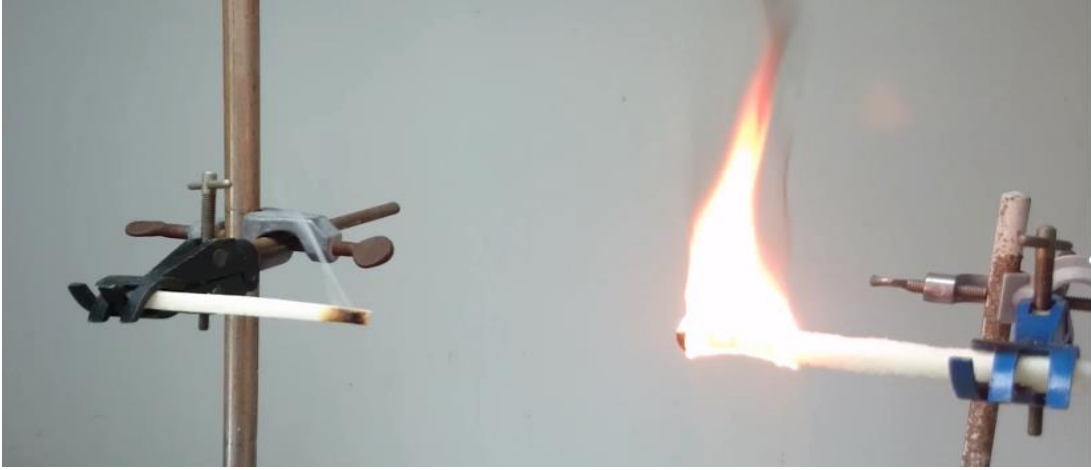
Şekil 4.38’de YM 11 kodlu ürünün, Şekil 4.39’da YM14 kodlu ürünün, Şekil 4.40’ta YM2 kodlu ürünün ve Şekil 4.41’de YM16 kodlu ürünün yanma filmlerinin çekimi esnasında modifiye ketonik reçineden elde edilen ürünün sönüp, düz reçineden elde edilen poliüretan köpüğün yanmaya devam ettiği anın fotoğrafları gösterilmiştir.



Şekil 4.38 : YM11 yanma testi.



Şekil 4.39 : YM14 yanma testi.



Şekil 4.40 : YM2 yanma testi.



Şekil 4.41 : YM16 yanma testi.

Şekil 4.37, 4.38, 4.39 ve 4.40'ta görülen yanma testlerinde sağ taraftaki modifiye edilmemiş reçineden elde edilen poliüretan köpük (PUF) köpük tamamen karbonize olana kadar yanmaya devam ederken modifiye edilmiş reçinelerden yapılan

köpüklerden YM11 kodlu ürün 5 saniye, YM14 kodlu ürün 11 saniye, YM2 kodlu ürün 3 saniye ve YYM16 kodlu ürün 12 saniye sonra sönmüştür. Ayrıca modifiye reçinelerden elde edilen köpükler rijit bir yapıya sahiptir. Özellikle YM16 kodlu ürünün rijitliğinin fazla olduğu gözlenmiştir.

4.8 Sonuç

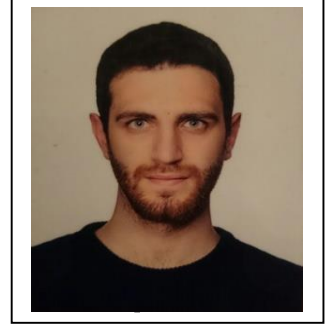
CFR hem asitli hem bazik katalizle verimli olarak üretilabilmektedir, AFR bazik ortamda KOH varlığında verimli olarak sentezlenebilir. CFR çeşitli amin ve s-triazonlarla *in situ* olarak modifiye edilmiştir. Reçinenin modifikasyonunda kullanılan bileşikler üre, formaldehit ve siyanürik asit gibi kolay bulunabilen ve ucuz malzemelerdir. Modifikasyonda kullanılan bileşiğin cinsine göre çözünürlük, yanmazlık gibi fiziksel özellikler değişmiştir. Böylece reçinenin kullanım sahası genişletilebilme olanağı ortaya çıkmıştır. Modifiye bileşiklerin poliüretan yanmazlığı üzerinde olumlu etkiler yaptığı ortaya çıkarılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Mark, H. F.** (1964). *Encyclopedia of polymer science and technology: plastics, resins, rubber, fibres* (Vol. 2). Interscience publishers.
- [2] **Sando, T. & Tanno, T. & Kamio, K.** (1975). *J.P. Patent No. 75 13,415. Chem. Abstr. 83:61889g.*
- [3] **Dee, A. H., & Miller Jr William, J.** (1951). *U.S. Patent No. 2,540,886.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [4] **Cotting, J. A., & Renner, A.** (1990). *U.S. Patent No. 4,960,840.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [5] **Morrison, R. T., & Boyd, R. N.** (1987). Aldehydes and ketones. *Organic Chemistry*, 759-800.
- [6] **Rzepa, H.** (2012). *Oxime Formation From Hydroxylamine and Ketone*, The Winnower. Retrieved April 02, 2015, from <https://thewinnower.com/papers/oxime-formation-from-hydroxylamine-and-ketone-a-computational-reality-check-on-stage-one-of-the-mechanism>.
- [7] **Yıldırım, Y.** (2014). *Organik Kimya “Yaşamın Kalbi”*. Sıhhiye, Ankara.
- [8] **Tahınlı, E.N.** (1986). *Hidroksi Ketonların Fenolik Bileşiklerle Reaksiyonu* (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, İstanbul.
- [9] **Tramontini, M.** (1973). Advances in the chemistry of Mannich bases. *Synthesis*, 1973(12), 703-775.
- [10] **Kızılcan, N., & Akar, A.** (1999). In situ modified reactive cyclohexanone-formaldehyde resins. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 266(1), 1-6.
- [11] **Gloeckner, P., Andrejewski, W., Bergmann, H. P., Brueckner, I., Denking, P., Ewald, M., & Weber, T.** (2006). *U.S. Patent No. 7,101,958.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [12] **İstif, M.** (2013). *Tiyofen Modifiye Reçineler Sentezi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- [13] **Ellis, C.** (1935). Chemistry of synthetic resins.
- [14] **Matthaei, S. S., & Holger, G.** (1990). Dekorative Coating for Candles.
- [15] **Vu, C., & Blank, N. E.** (1991). *U.S. Patent No. 5,021,535.* Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [16] **Nielsen, A. T., & Houlihan, W. J.** (1968). The aldol condensation. *Organic reactions*.
- [17] **Kızılcan, N.** (1995). *Modifiye keton/aldehit reçineleri* (Doktora tezi).

- [18] **Akar, A., & Öztürk, T.** (1988). Modification of cyclohexanone-formaldehyde-resin. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 156(1), 49-58.
- [19] **Yıldız, B.** (2016). *New Functional Poliols* (Doktora Tezi).
- [20] **İlgen, O., Arca, E.** (2012). *Çözücü Temelli Üre-Formaldehit Reçinesinin Elde Edilmesi Ve Performansının Saptanması* (Doktora tezi).
- [21] **Martone, J. T. A.** (1953). *U.S. Patent No. 2,641,584*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [22] **Hawkins, E. F., & Clapp Jr, J. G.** (1988). *U.S. Patent No. 4,776,879*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [23] **James, B. W.** (1943). *U.S. Patent No. 2,321,989*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [24] **Chiriac, C. I., & Tanasă, F.** (2000). Polyureas. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [25] **Leonard, M. S. S., & Leonard, W. C.** (1939). *U.S. Patent No. 2,174,012*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [26] **Matthias, S.** (1935). *U.S. Patent No. 1,989,628*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [27] **Burke, W. J.** (1947). Synthesis of Tetrahydro-5-substituted-2 (1)-s-Triazones. *Journal of the American Chemical Society*, 69(9), 2136-2137.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Lütfullah Yusuf Yivlik

Doğum Tarihi ve Yeri : 10.06.1990 İstanbul

E-posta : yivlik@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya Programı