

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOFEN MODİFİYE REÇİNELER SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve İSTİF

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOFEN MODİFİYE REÇİNELER SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Merve İSTİF
509091052**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nilgün KIZILCAN

19 Aralık 2011

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509091052..... numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Merve İSTİF**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TİYOFEN MODİFİYE REÇİNELER SENTEZİ**..... ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Nilgün KIZILCAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Nihal ONUL
İstanbul Üniversitesi

Teslim Tarihi : **19 Aralık 2011**
Savunma Tarihi : **23 Ocak 2012**

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, siklohekzanon formaldehit (CF) reçinesi ve polidimetilsiloksan (PDMS) modifiye CF reçineleri (CF-PDMSR), reçinelerin hidroksil grupları ile tiyofen-2-karboniklorürün (ThCCl) esterleşme reaksiyonu üzerinden modifiye edilmiş ve daha sonra FeCl_3 (demir (III) klorür) varlığında modifiye reçinelerin zincir büyütmelemleri gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmam boyunca her yönden desteğini gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Nilgün KIZILCAN' a, deneysel çalışmalarım sırasında ve tezimin oluşum aşamasında benden hiçbir yardımı esirgemeyen doktora öğrencisi arkadaşım Esin ATEŞ' e ve tezin yazım aşamasında bana yardımcı olan kardeşim Mirac İSTİF' e teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, hayatım boyunca desteğini benden esirgemeyen, her zaman yanımda olan anneme ve tüm aileme çok teşekkür ederim.

Aralık 2011

Merve İSTİF
Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı.....	1
2. TEORİK KISIM.....	3
2.1 Karbonil Grubu.....	3
2.2 α -Hidrojenlerinin Asitliği ve Reaksiyonları.....	3
2.2.1 Keto-enol tautomerisi.....	3
2.2.2 Aldol kondenzasyonları.....	4
2.2.2.1 Bazik ortamda aldol kondenzasyonu.....	5
2.2.2.2 Çapraz aldol kondenzasyonu.....	5
2.3 Keton Formaldehit Reaksiyonları.....	7
2.4 Canizzaro Reaksiyonu.....	7
2.5 Esterleşme Reaksiyonları.....	8
2.5.1 Esterlerin sentezleri (esterleşme).....	8
2.5.1.1 Açıl klorürlerden ester eldesi.....	9
2.6 Ketonik Reçineler.....	9
2.6.1 Siklohekzanon formaldehit reçinesi.....	10
2.7 Ketonik Reçinelerin Modifikasyonları.....	11
2.7.1 Ketonik reçinelerin in situ modifikasyonları.....	11
2.7.2 Ketonik reçinelerin üretildikten sonra modifikasyonları.....	14
2.7.2.1 Hidroksil grubu modifikasyonları (ester dönüşümü).....	14
2.8 İletken Polimerler.....	15
2.8.1 Doplama kavramı.....	18
2.8.2 Band kuramı.....	19
2.8.3 İletken polimerlerin kullanım alanları.....	21
2.8.4 İletken reçineler.....	22
2.9 Tiyofenin FeCl_3 ile Oksidatif Polimerizasyonu.....	23
3. DENEYSEL KISIM.....	25
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	25
3.2 Kullanılan Aletler.....	25
3.2.1 FT-IR spektrofotometresi.....	25
3.2.2 NMR spektrofotometresi.....	25
3.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	25
3.2.4 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC).....	26
3.2.5 SEM ölçümü.....	

3.3 Reçinelerin Üretimi.....	26
3.3.1 Siklohekzanon formaldehit reçinesinin (CFR) sentezi.....	26
3.3.2 PDMS ile in situ modifiye edilmiş CFR' nin (CF-PDMSR) sentezi.....	26
3.3.3 CFR ile CF-PDMSR' lerin ThCCl ile modifikasyonları..	27
3.4 Tiyofenin FeCl ₃ ile Polimerizasyonu (PTh oluşumu).....	28
3.5 CFR-Th ile CF-PDMSR-Th'lerin FeCl ₃ ile Zincir Büyütme Reaksiyonu.....	28
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	29
4.1 Siklohekzanon Formaldehit Reçinesi.....	29
4.2 CF reçinesinin PDMS ile İn Situ Modifikasyonları.....	30
4.3 CF reçinesinin ThCCl ile Modifikasyonu	33
4.4 CF-PDMSR'lerin ThCCl ile Modifikasyonu.....	37
4.5 Tiyofenin FeCl ₃ ile Polimerizasyonu.....	41
4.6 FeCl ₃ ile Tiyofen Modifiye Reçinelerin Reaksiyonları.....	42
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	53

KISALTMALAR

CF	: Siklohekzanon formaldehit
CFR	: Siklohekzanon formaldehit reçinesi
PDMS	: Polidimetilsiloksan
CF-PDMSR	: PDMS modifiye CF reçinesi
CFR-Th	: Tiyofen modifiye CF reçinesi
CF-PDMSR-Th	: PDMS modifiye CFR' nin tiyofen modifiyesi
ThCCl	: Tiyofen-2-karboniklorür
FT-IR	: Fourier Transform-Infrared
¹H-NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromatografisi
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
FeCl₃	: Demir (III) klorür
AF	: Asetofenon formaldehit
MEKF	: Metil etil keton formaldehit
MIBK	: Metil izobütil keton
IPDI	: İzofurandiizosiyanat
TDI	: Toluendiizosiyanat
HCl	: Hidroklorik asit
NaHCO₃	: Sodyumbikarbonat
CHCl₃	: Kloroform
CH₃CN	: Asetonitril
Pth	: Politiyofen

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : CF reçinesinin PDMS ile in situ modifikasyonlarında kullanılan PDMS ağırlık yüzdeleri.....	27
Çizelge 3.2 : Tiyofen modifiye reçinelerin üretiminde kullanılan reçine/ThCCl mol oranları.....	28
Çizelge 4.1 : Silikon tegomerlerle modifiye edilmiş CF reçinesinin fiziksel özellikleri.....	31
Çizelge 4.2 : PDMS modifiye reçinelerin temas açıları	32
Çizelge 4.3 : CFR ve ThCCl ile modifiye edilmiş CFR'lerin (CFR-Th) çözünürlükleri.....	34
Çizelge 4.4 : CFR ve CFR-Th'lerin molekül ağırlığı ve erime noktası değerleri.....	34
Çizelge 4.5 : PDMS modifiye reçinelerin ve ThCCl ile olan modifikasyonlarının çözünürlükleri.....	38
Çizelge 4.6 : PDMS modifiye reçinelerin ve ThCCl ile olan modifikasyonlarının molekül ağırlığı ve erime noktası değerleri.....	38

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Asetofenonun formaldehit ile reaksiyonları.....	12
Şekil 2.2 : Asetofenonun formaldehit ile reaksiyonları sonucu oluşan yapıların fenolle tepkimesi.....	13
Şekil 2.3 : Fenol modifiye asetofenon formaldehit reçinesinin oluşumu	13
Şekil 2.4 : Yaygın kullanılan bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	17
Şekil 2.5 : Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri.....	18
Şekil 2.6 : Organik ve inorganik malzemelerin 300 °K’ deki iletkenliklerinin karşılaştırılması ve doplanmanın etkisi.....	19
Şekil 2.7 : Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri.....	19
Şekil 2.8 : Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerde band aralığı.....	20
Şekil 2.9 : Sikloheksanon-formaldehit-vinil anilin reçinesi.	22
Şekil 2.10 : Sikloheksanon-asetaldehit-formaldehit reçinesi.....	22
Şekil 2.11 : Tiyofenin oksidatif polimerizasyonu	23
Şekil 4.1 : Sikloheksanon formaldehit reçinesinin ¹ H-NMR spektrumu	29
Şekil 4.2 : Sikloheksanon formaldehit reçinesinin FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 4.3 : CF-PDMSR’ nin oluşum reaksiyonu.....	30
Şekil 4.4 : (a) CF-PDMSR ₃ ve (b) CF-PDMSR ₄ ’ ün FT-IR spektrumları... ..	31
Şekil 4.5 : (a) CF-PDMSR ₃ (CDCl ₃ ile), (b) CF-PDMSR ₄ (d ₆ -DMSO ile), (c) CF-PDMSR ₂ (CDCl ₃ ile), (d) CF-PDMSR ₁ (CDCl ₃ ile) ¹ H-NMR spektrumları.....	32
Şekil 4.6 : CFR-Th reçinesinin oluşumuna ait reaksiyon mekanizması.....	33
Şekil 4.7 : CFR (1) , CFR-Th ₁ (2) ve CFR-Th ₂ (3)’ e ait FT-IR spektrumları	35
Şekil 4.8 : CFR-Th ₁ (a) ve CFR-Th ₂ (b)’ ye ait ¹ H-NMR spektrumları.....	36
Şekil 4.9 : CF-PDMSR-Th reçinesinin oluşumu.....	37
Şekil 4.10 : CF-PDMSR ₁ -Th ₃ ’ ün FT-IR spektrumu.....	39
Şekil 4.11 : CF-PDMSR ₁ -Th ₁ (a), CF-PDMSR ₁ -Th ₂ (b), CF-PDMSR ₂ -Th (c), CF-PDMSR ₃ -Th (d) ve CF-PDMSR ₄ -Th (e)’ ye ait FT-IR spektrumları.....	40
Şekil 4.12 : CF-PDMSR ₁ -Th ₃ ’ ün ¹ H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.13 : Tiyofenin oksidatif polimerizasyonu.	41
Şekil 4.14 : Politiyofene (Pth) ait FT-IR spektrumu	42
Şekil 4.15 : CFR-Th ₁ ’ in FeCl ₃ ile reaksiyonu.....	42
Şekil 4.16 : CFR-Th ₂ (a)’ nin ve CFR-Th ₂ ’nin FeCl ₃ ile zincir büyütme reaksiyonu sonucu oluşan ürünün (b) FT-IR spektrumları.....	43
Şekil 4.17 : CFR-Th ₁ (a)’ nin ve CFR-Th ₁ ’nin FeCl ₃ ile zincir büyütme reaksiyonu sonucu oluşan ürünün(b) FT-IR spektrumları.....	43
Şekil 4.18 : CFR-PDMSR ₂ -Th (a) ve CF-PDMSR ₂ -Th’nin FeCl ₃ ile zincir büyütme reaksiyonu sonucu oluşan ürünün (b) FT-IR spektrumları.....	44
Şekil 4.19 : CFR-Th ₁ (a) ve CFR-Th ₁ ’ in FeCl ₃ ile zincir büyütme reaksiyonu sonucu oluşan ürünün (b) ¹ H-NMR spektrumları.....	44

Şekil 4.20 : (a) CFR-Th ₂ , (b) FeCl ₃ ile zincir büyütmesi gerçekleştirilen CFR-Th ₂ ' ye ait DSC diyagramları.....	45
Şekil 4.21 : (a) CFR-Th ₁ , (b) FeCl ₃ ile zincir büyütmesi gerçekleştirilen CFR-Th ₁ ' e ait DSC diyagramları.....	45
Şekil 4.22 : CFR-Th ₁ ' e ait SEM görüntüleri.....	45
Şekil 4.23 : Zincir büyütmesi gerçekleştirilen CFR-Th ₁ ' e ait SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.24 : Zincir büyütmesi gerçekleştirilen CFR-Th ₂ ' ye ait SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.25 : CF-PDMSR ₂ -Th' ye ait SEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.26 : Zincir büyütmesi gerçekleştirilen CF-PDMSR ₂ -Th' ye ait SEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.27 : Politiyofen' e ait SEM görüntüleri.....	47

TİYOFEN MODİFİYE REÇİNELER SENTEZ

ÖZET

α -Hidrojeni içeren ketonlar, kendi kendilerine veya aldehitler ile aldol kondenzasyonundan daha bazik şartlarda reaksiyona girerse ketonik reçineler oluşur. Reçine oluşumunda bütün reaksiyonlar keton-keton, keton-formaldehit ve keton-aldehit kondenzasyon reaksiyonlarıdır.

Ketonik reçineler genellikle polimerik maddelerle kullanıldığında, yapışmayı artırıcı ve parlaklık verici özelliklerini kopolimerlerine taşırlar. 1920' li yıllardan beri üzerinde çalışılan ketonik reçineler ticari ürün haline dönüşmüştür. Ketonik reçinelerin kullanım alanını daha yaygınlaştırmak ve fiziksel özelliklerini daha geliştirmek amacıyla üretimleri esnasında veya üretildikten sonra içerdikleri karbonil ve hidroksil grupları üzerinden modifikasyonları çalışılmıştır.

Son yıllarda heterosiklik monomerlerden elde edilen iletken polimerler üzerinde yapılan çalışmalar artmıştır. Ketonik reçinelerin işlenebilir, çözünür ve iletken kopolimerleri sentezlenmiştir. Reçinelerin pirol ve karbazol ile iletken kopolimerleri sentezi kimyasal, elektroindüklenmiş ve elektrokimyasal yöntemlerle çalışılmıştır.

İletkenliği ve mekanik özellikleri iyi, kararlı, kolay işlenebilir polimerlerin eldesi, bu polimerlerin uygulamaya aktarımı açısından önem kazanmaktadır. Sentetik metal olarak adlandırılan iletken polimerler güneş pilleri, süperkapasitörler, katalizör destekli materyaller, elektronik kaplama, antistatik ve antiradar kaplamalar, sensörler, ve diğer elektronik alet yapımı için idealdir.

Siklohekzanon formaldehit (CF) reçinesi alifatik yapıya sahip termoplastik bir reçinedir. İn situ ve üretildikten sonra modifikasyonları yapılarak iletken kopolimerler sentezlemek için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir. Siklohekzanon formaldehit reçinesinin glioksal, benzaldehit, asetaldehit, anilin ve türevleri gibi bileşikler ile yapılan in situ modifikasyonlarında iletkenlik değerinin, konjuge bağların yapıya katılması ile arttığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, siklohekzanon formaldehit reçinesi ve polidimetilsiloksan (PDMS) modifiye CF reçineleri (CF-PDMSR), reçinelerin hidroksil grupları ile tiyofen-2-karbonilklorürün (ThCCl) esterleşme reaksiyonu üzerinden modifiye edilmiştir. ThCCl ile siklohekzanon formaldehit reçinesi arasındaki tepkime açıl klorürlerin alkollerle nükleofilik katılma-ayırılma tepkimesindeki ester oluşturmaya benzer. Açıl klorürlerin alkollerle tepkimesi hızlı bir şekilde oluşur ve asit katalizöre ihtiyaç yoktur. Genellikle tepkime ortamına piridin ilave edilerek reaksiyon sonucu açığa çıkan HCl (hidroklorik asit) ile tuz oluşturmaya sağlanır.

Reçine ve ThCCl mol oranları değiştirilerek ketonik reçineye kimyasal olarak bağlı tiyofen grupları oluşturulmuştur. Sonuç olarak alifatik bir bileşik olan siklohekzanon formaldehit reçinesinin -OH gruplarından faydalanılarak, reçineye ester bağları ile elektroaktif ve aromatik özellik taşıyan tiyofen bağlanmıştır. Böylece kimyasal ve

elektrokimyasal ketonik reçine kopolimerleri sentezinde kullanılabilecek yeni tiyofen modifiye ketonik reçineler sentezlenmiştir.

Elde edilen tiyofen modifiye reçinelerin FT-IR, ^1H -NMR spektrumu, DSC diyagramı, GPC analizi ve SEM görüntüleri ile karakterizasyonu yapılmıştır. Reçine ve ThCCl mol oranları değiştirilerek reçine özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

Yapıya giren tiyofen grupları reçinenin T_g ve T_m değerlerinde artış sağlarken, reçinelerin çözünürlüklerinde belirgin bir değişme gözlenmemiştir. FT-IR ve ^1H -NMR spektrumlarından ise modifiye reçinelerin üretiminde kullanılan ThCCl 'nin mol oranı arttırıldıkça reçineye bağlanan tiyofen grubu sayılarında artış olduğu tespit edilmiştir.

Ayrıca yükseltgen olarak FeCl_3 kullanılmasıyla tiyofenin oksidatif polimerizasyonu sağlanırken bu reaksiyondan faydalanılarak bazı modifiye reçinelerin de zincir büyütülmesi yapılmıştır. Bu reaksiyon bize reçinelerin iletken monomerlerle kopolimer yapmak için kullanılabilecek yeni bir reçine olduğunu kanıtlamıştır.

Zincir büyütmesi gerçekleştirilen reçinelerin T_g değerleri yükselmiştir. Çözünürlüklerinde ise büyük bir düşüş olmuştur. FT-IR ve ^1H -NMR spektrumlarında ise aromatik protonlara ait pik integrasyonları büyük ölçüde azalmıştır.

SYNTHESIS OF THIOPHENE MODIFIED RESINS

SUMMARY

Ketone resins are prepared by reacting ketones containing α -hydrogen with reactive aldehydes such as formaldehyde under basic conditions. During the resin formation all of the reactions are ketone-ketone, ketone-formaldehyde and ketone-aldehyde condensation reactions.

Ketone resins have been studied since 1920s and have become a commercial product.

Cyclohexanone formaldehyde (CF) and acetophenone formaldehyde (AF) resins are the most used ketonic resins.

In many cases, ketonic resins are used in order to improve drying, hardness, fullness, gloss and solid content. In coating they are used in every case only as an accompaniment to other binders, for example in alkyd/acrylic coating materials, cement paints, epoxy resin systems and marine paints. In addition to conventional printing inks, UV-curing printing inks also play an increasing role. A further principal area of application is represented by adhesives and sealing compounds. Another application which has been described is in optical recording media. The broad compability of resins based on trimethylcyclohexanone makes them ideally suited to use in pigment pastes capable of universal application.

CF resin has been previously modified via its hydroxyl and carbonyl groups during its preparation and after its preparation in order to change its chemical and physical properties and expand its area of application. Modified resins had different solubilities and melting points depending on the modifier compounds.

Conductive resins which are making from heterocyclic monomers have been the subjects of recent research. Cultivable, soluble and conductive copolymers of ketonic resins are synthesized. Conductive CF resins have been prepared by an in situ modification technique using a number of aldehydes, such as glyoxal, benzaldehyde and acetaldehyde as modifiers.

Electrically conducting polymers are the most important materials because of their distinctive electrochemical, magnetic, and optical properties, as well as their wide range of applications. Current important application areas include solar cells, supercapacitors, catalyst support materials, sensors and other electronic devices.

CF resin can be used as a beginning material for synthesizing conductive copolymers. In situ modifications of CF resin with various compounds such as glyoxal, benzaldehyde, acetaldehyde, aniline and its derivatives have higher conductive properties than CF resin because of the addition of conjugate bonds to the resin structure.

In this study CF resin and modified CF resins which are modified during their preparation with polydimethylsiloxan (PDMS) were modified via their hydroxyl groups by esterification reaction with 2 thiophenecarbonyl chloride (ThCCl).

The reaction between ThCCl and CF resin has the same mechanism with the formation of an ester from an alcohol and an acyl chloride.

Carbonyl of the acyl chloride is highly polarised and the positive carbon is attacked by the nucleophilic alcohol molecule, acting as an electron pair donor. The alcohol adds to form a highly unstable ionic intermediate via C-O bond and simultaneously the electron pair of the C=O double bond moves onto the oxygen atom to give it a full negative charge. The C-Cl bond pair moves onto the chlorine atom and leaves as a chloride ion and simultaneously one of the lone pairs of electrons from the negative oxygen atom shifts to complete (reform) the C=O carbonyl bond.

The previously formed chloride ion abstracts a proton to form hydrochloric acid (HCl) and the ester product. Generally pyridine is added to the reaction media since it traps the HCl formed during the reaction as a pyridinium salt.

The preparation of the modified resins carried out in three-necked flask equipped with a stirrer under nitrogen atmosphere at 0°C. The three-necked flask was kept in ice bath.

CF resin was modified with ThCCl in two different mol rates (1:2, 1:4), and also four different type (which have a α,ω -diamine polydimethylsiloxane content of 0.1%, 1% and 5% by weight and a α,ω -dihydroxy polydimethylsiloxane content of 10% by weight) PDMS modified CF resins were modified in four different mol rates (1:1, 1:2, 1:4, 1:8).

Production of all the modified resins was carried out in the same process. At first an appropriate amount of the corresponding resin which was solved in chloroform (CHCl_3) and an appropriate amount of pyridine were added into three-necked flask at 0°C under nitrogen atmosphere (under constant stirring). 15 minutes later an appropriate amount of CHCl_3 included ThCCl was added drop by drop to the reaction media. The reaction mixture was allowed to room temperature by allowing the ice bath to melt and warm under ambient conditions.

The solution was kept under constant rate of stirring for 24 h. After 24 h the solution washed with dilute HCl (to remove pyridine). Precipitation was made using hexane. The upper phase was decanted. Neutralization was made using NaHCO_3 (sodium bicarbonate). It was then washed several times with water and dried at 60 °C under vacuum.

The characterization of resulting thiophene modified resins was achieved by using FT-IR, ^1H -NMR spectrums, DSC diagrams, SEM images and GPC analysis.

The solubility of modified resins weren't considerably higher than the corresponding resins which they are modified from (except of the CF-PDMSR₁-Th₃ (modified in 1:8 mole rate) whose solubility is very bad). Molecular weight and T_g - T_m values of the modified resins are higher than the corresponding resins thanks to the thiophene groups linked on them.

The FT-IR spectra of thiophene-modified CF resins are almost same, with difference in peak ratios. FT-IR spectrum of the modified resins contained peaks due to both CF resin and aromatic thiophene groups that linked on CF resin. The 3030 cm^{-1} and 750 cm^{-1} peaks are due to the aromatic protons of the thiophene groups and these peaks doesn't exist in the CF resin's spectrum. The broad peak at around 3400 cm^{-1} is due to the hydroxyl groups and the intensity of these peaks are decreasing depending on

the increasing ThCCl/resin mole rates used in the preparation of the modified resins. The peak at around 1709 cm^{-1} is due to both ester and ketone carbonyl groups.

The ^1H -NMR spectra of the thiophene-modified CF resins contained peaks between 7-8 ppm due to aromatic protons. The peaks between 1-2,5 ppm are due to aliphatic $-\text{CH}_2-$ and $-\text{CH}-$ groups. The amount of linked thiophene groups determined by calculating peaks integration concerning aromatic protons and aliphatic protons.

Furthermore chemical oxidative polymerization of thiophene have been studied by using iron (III) chloride (FeCl_3) as an oxidizing agent.

In typical mechanism for chemical oxidative polymerization of thiophene, initially; radical cations are produced by oxidation of thiophene monomer. And then, two radical cations are coupled to a dimer with deprotonation. After that, the thiophene dimers are re-oxidized and coupled with other radical cations. The oxidation and coupling process continues to produce PTh (polythiophene) during propagation step.

Chain extension of thiophene modified CF resins was also studied and the same mechanism is valid for the reaction.

In the experimental part the same process was carried out for both polymerization of thiophene and chain extension of resins.

Thiophene modified resin (0.001 mol) was solved in CHCl_3 (10ml) and a fresh solution of anhydrous FeCl_3 (0.005 mol) in 25 ml CH_3CN (acetonitrile) was added to this solution at room temperature. The polymerization was allowed to proceed for 24 h with stirring. Then the precipitate was filtered and washed with fresh CH_3CN and dried at $60\text{ }^\circ\text{C}$ in vacuum.

Chain extended resins had much higher melting points. The solubilities of these resins decreased considerably.

FT-IR and ^1H -NMR spectra of the chain extended resins showed that the amount of the aromatic protons were also decreased considerably.

In conclusion CF resin and PDMS modified CF resins were modified with ThCCl and eight new modified resins have been synthesized with this reaction.

CF resin which is an aliphatic compound showed aromatic character due to aromatic and electroactive thiophene groups that linked on CF resin as a result of modification.

Modified resins' Tg and Tm values and molecular weights were increased.

Additionally thiophene and three of modified resins' oxidation reactions were studied and chain extension of the resins were provided using FeCl_3 as an oxidizing agent. Resulting products were slightly soluble in various organic solvents and their melting points increased. Aromatic protons of the products are decreased as can be seen in FT-IR and ^1H -NMR spectra.

This chain extension reaction proved that synthesized new thiophene modified resins can be used as a new resin for making copolymer with conductive monomers.

1. GİRİŞ

Ketonik reçineler genellikle polimerik maddelerle kullanıldığında, yapışmayı arttırıcı ve parlaklık verici özelliklerini kopolimerlerine taşırlar. Bu konuda birçok patent ve yayınlar vardır. Ketonik reçinelerin kullanım alanını daha yaygınlaştırmak ve fiziksel özelliklerini daha geliştirmek amacıyla üretimleri esnasında veya üretildikten sonra içerdikleri karbonil ve hidroksil grupları üzerinden modifikasyonları çalışılmıştır [1,2]. Modifiye ketonik reçinelerin çözücülerdeki çözünürlük özelliği ve erime noktaları değişmektedir. Ayrıca modifikasyon ile reçinede fonksiyonlu gruplar oluşturularak reçinenin diğer reçinelerle uyuşması arttırılabilir ve reaktif bir ketonik reçine ortaya çıkarılabilir.

Son yıllarda heterosiklik monomerlerden elde edilen iletken polimerler üzerinde yapılan çalışmalar artmıştır. Reçinelerin pirol ve karbazol ile iletken kopolimerleri sentezi kimyasal, elektroindüklenmiş ve elektrokimyasal yöntemlerle çalışılmıştır [3,4]. Sentetik metal olarak adlandırılan iletken polimerler şarj edilebilen piller, elektronik kaplama, antistatik ve antiradar kaplamalar, elektrokromik alet yapımı için idealdir. Yakın yıllarda iletkenliği ve mekanik özellikleri iyi, kararlı, kolay işlenebilir polimerlerin eldesi, bu polimerlerin uygulamaya aktarımı açısından önem kazanmaktadır. Ketonik reçinelerin işlenebilir, çözünür ve iletken kopolimerleri sentezlenmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmada, sikloheksanon formaldehit (CF) ve polidimetilsiloksan (PDMS) modifiye CF reçinelerinin hidroksil grupları ile tiyofen-2-karbonil klorürün (ThCCl) esterleşme reaksiyonu çalışılmıştır. Reçine ve ThCCl mol oranları değiştirilerek ketonik reçineye kimyasal olarak bağlı tiyofen grupları oluşturulmuştur. Kimyasal ve elektrokimyasal ketonik reçine kopolimerleri sentezinde kullanılabilecek yeni tiyofen modifiye ketonik reçineler sentezlenmesi hedeflenmiştir. Reçine ve ThCCl mol oranları değiştirilerek reçine özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Tiyofen modifiye CF reçinelerinin demir (III) klorür (FeCl_3) ile zincir büyütme reaksiyonu da

alışılmıştır. Elde edilen tiyofen modifiye reçinelerin FT-IR, ¹H-NMR spektrumu, SEM, DSC ve GPC ile karakterizasyonu yapılmıştır.

2. TEORİK KISIM

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

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

2.1 Karbonil Grubu

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

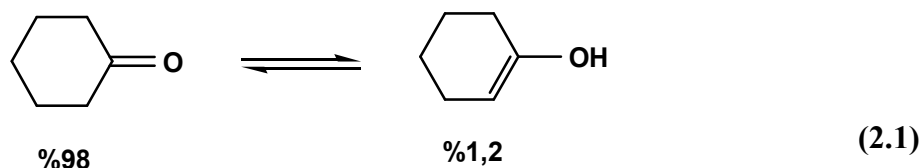
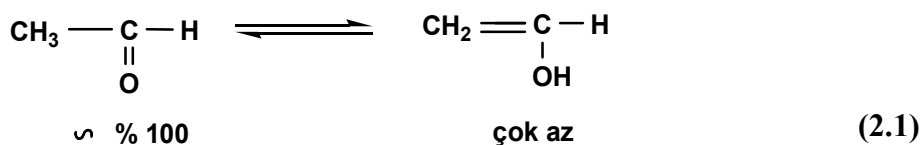
2.2 α -Hidrojenlerinin Asitliği ve Reaksiyonları

Karbonil grubuna komşu, karbon atomuna bağlı hidrojenlerin asitliği, asetilen hidrojeninin 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.

2.2.1 Keto-enol tautomerisi

Molekül içinde hidrojenin bağlandığı yerin farklı olmasıyla ortaya çıkar. Keto yapısı ile enol yapısı arasındaki denge, çok az miktarda asit ve bazın etkisiyle kolayca

gerçekleşir. Basit bir karbonil bileşiğinde, dengedeki enol oranı çok azdır. Bunun nedeni karbon–oksijen π bağının karbon-karbon π bağından daha kuvvetli olmasıdır. Molekül içinde, diğer elektronik etkilerle enol yapısı oranı artabilir (β –diketonlarda olduğu gibi).



2.2.2 Aldol kondenzasyonları

α –Hidrojeni içeren bir karbonil bileşiği, asitli ya da bazik ortamda aldol kondenzasyonuna girerek bir aldol oluşturur. İlk kondenzasyon 1872 yılında Wurtz tarafından iki asetaldehit molekülünün asit katalizör yanında 3-hidroksi bütanal (β – hidroksi aldehit) vermesiyle gerçekleştirilmiştir. Aldol kondenzasyonu oldukça önemli bir reaksiyondur. Hem yeni karbon–karbon bağı oluşumunu sağlar, hem de reaksiyonda meydana gelen ürün, hidroksil ve karbonil gibi iki fonksiyonlu grup taşıdığından, bir dizi başka reaksiyonlar için çıkış maddesi olarak kullanılır.

Bir aldehit veya ketonun R_2CHX , RCHXY ($\text{X}, \text{Y} = -\text{COOR}$, $-\text{CONHR}$, $-\text{CN}$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $-\text{NO}_2$) gibi aktif gruplar taşıyan maddelerle verdiği reaksiyonlara da “aldol tipi ” kondenzasyonlar adı verilir. Bu tür reaksiyonların sonunda da ya bir hidroksil bileşiği ya da doymamış bir bileşik elde edilir ki, Claisen, Knoevenagel, Doebner, Perkin, Stobbe, Reformatsky reaksiyonları da aldol tipi kondenzasyon reaksiyonları olarak tanımlanabilir [5]. Aldol kondenzasyonunun mekanizması, karbonil karbonunun iki önemli özelliği ile açıklanır :

1) α –Hidrojeninin asitliği

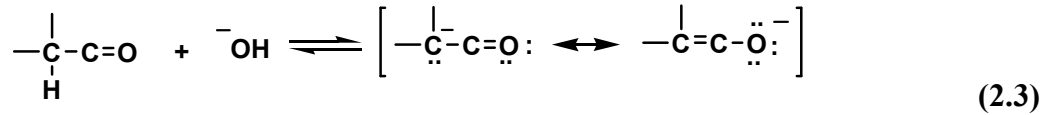
2) Karbonil gruplarının nükleofilik katılmaya eğilimi.

α –hidrojeni içeren ketonlar, kendi kendilerine veya aldehitler ile aldol kondenzasyonundan daha bazik şartlarda reaksiyona girerse ketonik reçineler oluşur.

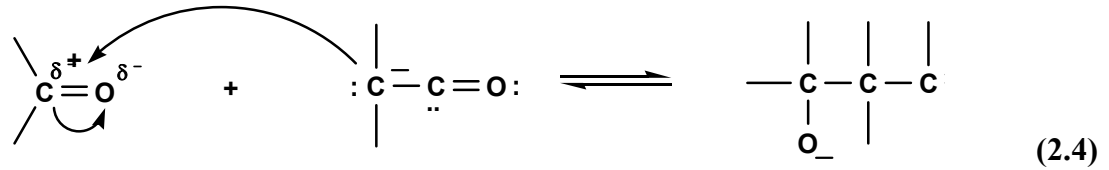
2.2.2.1 Bazık ortamda aldol kondenzasyonu

Katalizörün cinsi ve konsantrasyonu aldol kondenzasyonunun verimi açısından önemlidir. Bazık 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 değıştirici reçineler kullanılmaktadır [6]. Uygun katalizör ve katalizör konsantrasyonu kullanılarak istenilen ürünün cins ve miktarını arttırmak mümkündür. Düşük pH değerlerinde reaksiyon yavaş olmakta, yüksek pH değerlerinde ise reçineleşme ve yan ürün oluşumu artmaktadır. Bazık ortamda aldol kondenzasyonu da üç aşamadan oluşur:

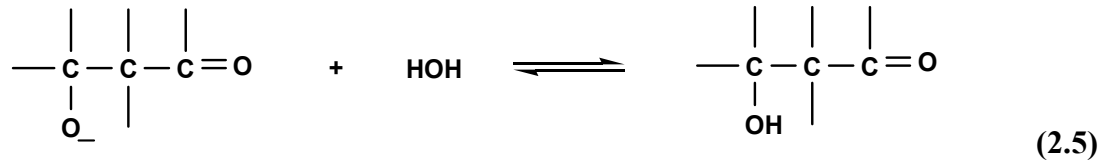
1. Aşama : α–hidrojeni baz tarafından koparılır ve enolat anyonu meydana getirir.



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



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

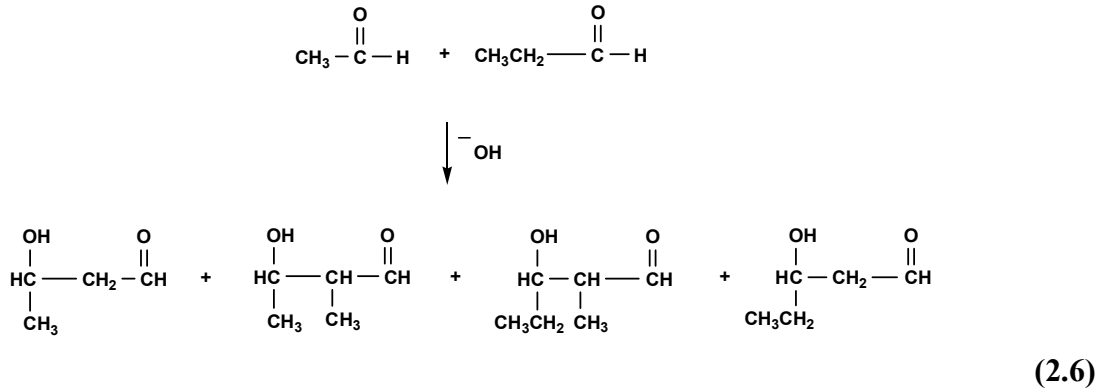


Aldol kondenzasyonu ile ele geçen β–hidroksi aldehit ya da β–hidroksi ketonlar kolaylıkla su kaybederek, α,β–doymamış aldehit veya ketonlara dönüştürülebilirler.

2.2.2.2 Çapraz aldol kondenzasyonu

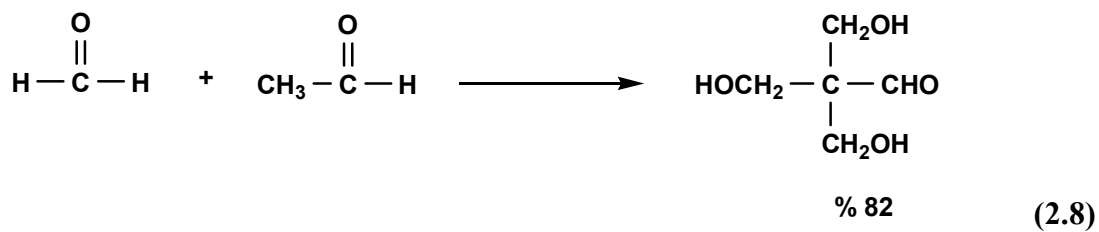
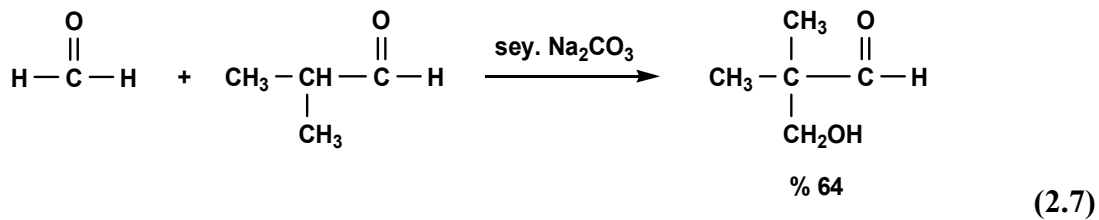
Eğer her ikisi de α–hidrojeni içeren iki farklı karbonil bileşiğialdol kondenzasyonuna girerse dört ürün elde edilir. Bunlar her iki karbonilin kendi molekülleri arasında ve karşılıklı olarak yaptıkları aldol kondenzasyonlarıdır.

Örneğin 1 mol asetaldehit ile 1 mol propanol bazik ortamda aşağıdaki bileşiklerin karışımını verir :



Bu tür kondenzasyonlara çapraz aldol kondenzasyonu denir. Bu konuda Lieben bir seri çalışma yaparak reaksiyonlarda elde edilen ürün karışımlarını belirli bir kuralla açıklamaya çalışmıştır. Lieben'e göre iki karbonil bileşiği α -hidrojeni taşıyorsa, aldol reaksiyonlarından sonra oluşan ürün karışımlarındaki ana ürün α -karbonunda en az dallanmayı içeren aldol ürünüdür [7].

İlk kez 1980'de baz katalizör kullanılarak aseton veya asetaldehit, furfural ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon Claisen Schmidt reaksiyonu olarak da bilinmektedir [8]. Genellikle ürünler karışımı istenmediğinden, bileşiklerden bir tanesi α -hidrojeni içermeyecek şekilde seçilir. Bu durumda çoğu kez tek ürün oluşur. α -hidrojeni içermeyen bileşik olarak, formaldehit, benzaldehit, glioksal alınabilir. Çapraz aldol kondenzasyonu, aldehitlerden biri α -hidrojeni içermediği zaman önem kazanır. Reaksiyon Tollens reaksiyonu olarak bilinir [9].



2.3 Keton Formaldehit Reaksiyonları

Keton formaldehit ile önce monometilol bileşikleri verir. Bu monometilol bileşikleri daha sonra, formaldehit/keton mol oranına, ortamın sıcaklığına, katalizörün cinsine ve konsantrasyonuna göre;

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

Formaldehit ortama yavaş yavaş ilave edilirse aldehitin kendisi ile reaksiyona girmesini en az düzeye indirmektedir. Formaldehit/keton mol oranı, ortamın sıcaklığı, katalizatörün cinsi ve konsantrasyonuna göre metilol bileşikleri veya reçine elde edilir.

Küçük moleküllü ketonların formaldehit ile kondenzasyonunda reçineleşme tercihen iki kademedeyi yürütülür. Reaksiyonun birinci basamağı, ekseriya suda çözünen katılma ürünlerinin elde edilmesidir ve en iyi pH = 9–10’ da sağlanır.

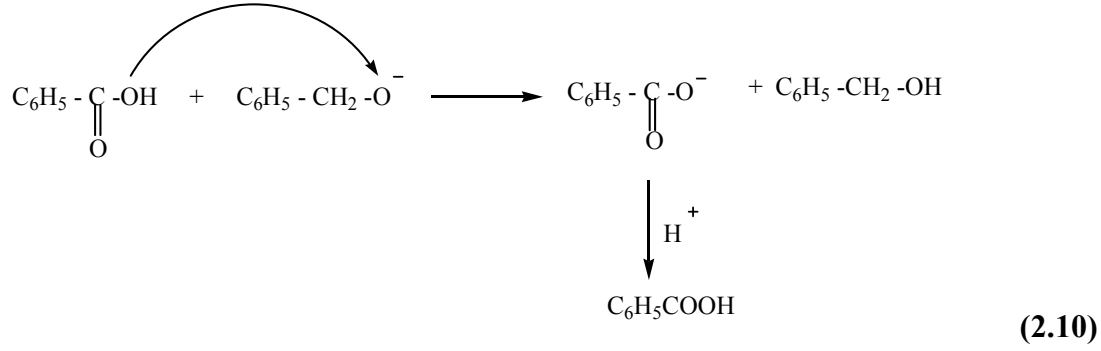
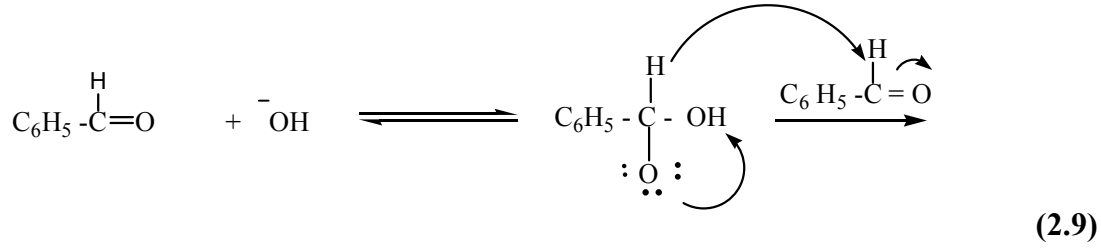
Baz olarak NaOH (sodyum hidroksit) katıldığında kolayca çözünmeyen karışık yapı ve ekseriya renkli ürünler ele geçer.

Formaldehit ile yapılan tüm kondenzasyonlarda alkali çözeltinin pH değeri sürekli kontrol edilmelidir zira yan reaksiyon olan Canizzaro reaksiyonu ile formaldehit sürekli alkali kaybeder. Birinci basamakta oluşan katılma ürünlerini takip eden kondenzasyon, çoğu kez zayıf alkali çözeltide sıcakta yapılır.

2.4 Canizzaro Reaksiyonu

α -hidrojeni içermeyen aldehitler, derişik alkali hidroksiller ile kendi molekülleri arasında redoks reaksiyonuna uğrayarak bir alkol ve bir karboksilik asit oluştururlar. α -hidrojeni içerenler aynı koşullarda aldol tipi kondenzasyon verirler.

Canizzaro reaksiyonunun 1. basamağında OH grubu aldehit molekülüne nükleofilik olarak katılır ve bir ara ürün iyonu oluşur. Bu iyondan bir :H (hidrür) iyonu ayrılarak ikinci aldehit molekülüne katılır ve alkol oluşur. Diğer molekül ise karboksilli aside yükseltgenmiştir. Canizzaro reaksiyonu α -hidrojeni içermeyen iki farklı aldehit arasında da oluşabilir. Bu aldehitlerden birinin formaldehit olması halinde reaksiyon formaldehitin yükseltgenmesi ve diğer aldehitin indirgenmesi ile sonuçlanır.

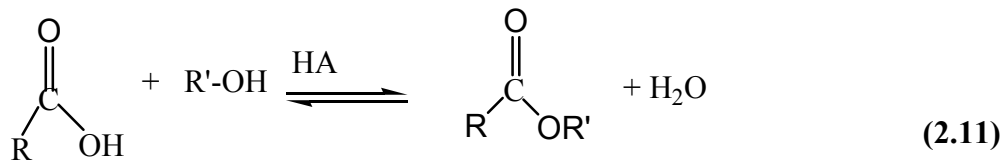


2.5 Esterleşme Reaksiyonları

2.5.1 Esterlerin sentezleri (esterleşme)

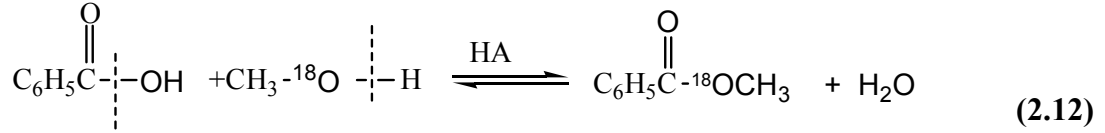
Karboksilik asitler alkollerle tepkimeye girerek , **esterleşme** olarak bilinen bir kondensasyon tepkimesi üzerinden esterleri verirler.

Genel Tepkime:



Esterleşme tepkimeleri asit katalizlidir. Bu süreç kuvvetli asitlerin yokluğunda oldukça yavaş gerçekleşir, fakat bir asit ve bir alkol az miktarda derişik sülfirik asit veya hidrojen klorür varlığında geri soğutucu altında kaynatıldığında birkaç saat içinde dengeye ulaşır. Oluşan esterlerin miktarı dengenin yönüne bağlıdır. Bu bakımdan karboksilik asit veya alkolün daha fazlasını kullanmak ürünün verimini arttırır. Hangi reaktanın daha fazla kullanılacağı onların bulunabilirliğine ve fiyatına bağlıdır. Esterleşme tepkimesinin verimi tepkime ortamında oluşan suyun uzaklaştırılması ile de arttırılabilir.

Benzoik asit ^{18}O ile etiketlenmiş metanolle tepkimeye girdiğinde etiketlenmiş oksijenin ester oksijeni olduğu görülür. Bu sonuç esterleşme tepkimesinde hangi bağın kırıldığını gösterir.



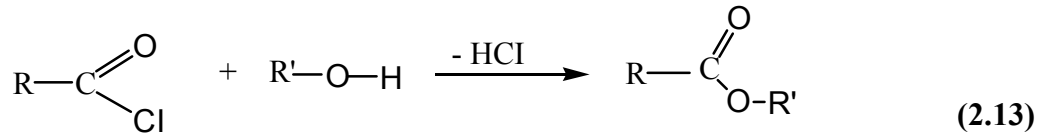
Bir asidi esterleştirmek istediğimizde alkolün fazlasını kullanmalıyız ve oluşan suyu mümkünse uzaklaştırmalıyız. Eğer esteri hidroliz etmek istersek suyun fazlasını kullanmalıyız, yani esteri seyreltik sulu HCl veya seyreltik sulu sülfürik asit ile geri soğutucu altında kaynatmalıyız.

Sterik etkiler esterin asit katalizli hidroliz tepkimesinin hızını kuvvetli bir şekilde etkiler. Alkol veya asitlerdeki tepkime merkezine yakın bölgelerdeki büyük gruplar tepkime hızını oldukça yavaşlatırlar.

2.5.1.1 Açıl klorürlerden ester eldesi

Esterler aynı zamanda açıl klorürler ile alkollerin tepkimeleriyle de sentezlenebilirler. Çünkü açıl klorürler nükleofilik katılma – ayrılma tepkimelerinde karboksilik asitlerden daha etkindirler. Açıl klorürlerin alkollerle tepkimesi hızlı bir şekilde oluşur ve asit katalizöre ihtiyaç yoktur. Genellikle tepkime ortamına piridin ilave edilerek oluşan HCl ile tuz oluşturması sağlanır. (Piridin aynı zamanda açıl klorürlerle tepkimeye girerek açilpiridinyum iyonunu oluşturabilir, ancak oluşan ara ürün nükleofillere karşı açıl klorürlerden bile daha etkindir.)

Genel tepkime :



2.6 Ketonik Reçineler

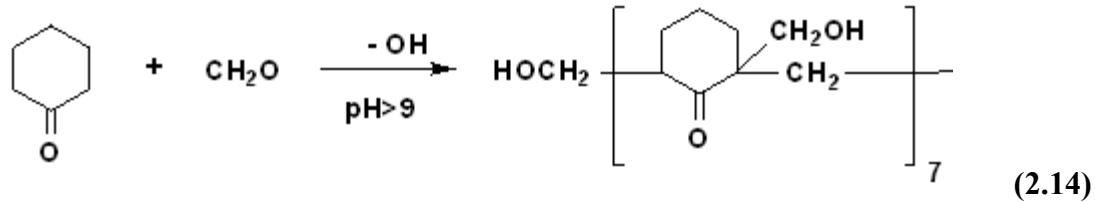
Ketonik reçineler α -hidrojeni içeren ketonlar ve formaldehit gibi aldehyitlerin reaksiyonundan elde edilir. Keton reçineleri 1920 başlarından beri ticari olarak vardır. En çok kullanılan ketonik reçineler sikloheksanon-formaldehit, asetofenon-formaldehit, metiletilketon-formaldehit gibi termoplastik reçinelerdir. Yapay

reçineler termoplastik ve termoset reçineleri olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Termoplastik reçineler ısı ile yumuşar, kolay şekil alır ve yapışır. Isı ile sertleşen reçinelerin çoğu polikondenzasyonla elde edilir. Termoset reçineler tekrar ısıtma ile yumuşamazlar.

Ticari bakımdan ilgi gören reçineler, çoğunlukla düşük molekül ağırlıklı, kolayca ufalanabilen katı termoplastiklerdir. Termoplastik ketonik reçineler, kaplama endüstrisinde, yapışkan hazırlamada katkı maddesi olarak kullanılırlar, tek başlarına kullanılmazlar. Çoğu kez nitro selüloz, alkid reçinesi gibi diğer polimerik maddelerle karıştırılarak yüzey kaplamada parlaklık kazandırılması amacıyla ve bağlayıcı olarak kullanılırlar. Ayrıca ışığa dayanımı arttırıcı özelliklerin geliştirilmesine yardımcı olurlar. Kullanım alanı olarak yüzey kaplamadan başka, vernik, mürekkep, tekstil, kağıt sektörleri gösterilebilir.

2.6.1 Sikloheksanon formaldehit reçinesi (CFR) [10]

Sikloheksanon gibi halka yapılı alifatik ketonlardan formaldehit ile yapıştırıcı olarak kullanılan termoplastik reçine elde edilir. Sikloheksanon formaldehit reçinesinin oluşumuna ait reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



Sikloheksanon formaldehit reçinesi mumlarda kullanılan boyaların bağlayıcısı olarak ve dekoratif mum üretiminde yüzey direnci sağlamak için de kullanılır [11].

Otomobil sanayiinde de aşınmaya karşı direnç sağlamak için sikloheksanon-formaldehit reçinesinden elde edilen NCO– sonlu prepolimerler katkı maddesi olarak kullanılırlar [12].

2.7 Ketonik Reçinelerin Modifikasyonları

Ketonik reçinelerin farklı monomerler ile kopolimerleri elde edilebilir. Ketonik reçine olarak en çok kullanılanlar sikloheksanon formaldehit (CF) reçinesi ile metiletilketon formaldehit (MEKF) reçinesidir. Ketonik reçine kopolimeri iki şekilde elde edilebilir.

1. In situ modifikasyon yöntemiyle
2. Reçine üretildikten sonra oksidasyon veya radikal polimerizasyonu yöntemiyle

2.7.1 Ketonik reçinelerin in situ modifikasyonları

Ketonik reçine üretiminde esas bileşikler keton ve formaldehittir. Ortama formaldehit ile reaksiyon veren bileşikler katılırsa bu bileşik de formaldehit ile kondenzasyona girerek metilol türü bileşikler oluşturabilir ve reaksiyon ortamında başlangıçta keton metilollerini ile karışım halinde bulunur. Reaksiyonun ileri aşamalarında bu metiloller kondenzasyona girerek kopolimer meydana gelebilir. Formaldehit ile reaksiyona giren bileşik olarak bisfenol A' yı ele alırsak ; reçineleşmenin başlangıcında oluşacak metiloller hem sikloheksanon metilolu hem de bisfenol A' nın metilolüdür. Kondenzasyon sonunda meydana gelen reçine yapısında hem keton hem bisfenol A molekülleri bulunur. Keton dışındaki formaldehit ile reaksiyona giren bileşiklerin miktarı ketona kıyasla % 10–20 civarında alındığı için oluşan kopolimer, ketonik-reçineden farklı ve reçinelerin molekül ağırlıkları 1000 gibi düşük değerlerde olması nedeni ile kopolimer olarak tanımlanmamıştır. Ortama katılan modifiye edici bileşiğin formaldehit ile reaksiyon hızı, kullanılan ketona yakınsa reçineleşmenin başında, daha hızlı olduğu durumlarda, ketonik reçine oluşumu başladıktan belli bir süre sonra ortama katılır.

Önemli ketonik reçinelerden olan sikloheksanon-formaldehit, asetofenon-formaldehit ve etil metil keton formaldehit reçinesinin çeşitli bileşiklerle in situ modifikasyonları daha önce de çalışılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [13,14].

Asetofenon-formaldehit (AF) ve CF reçinesi üretimleri esnasında melamin, bisfenol-A, resorsinol, p-toluen sülfonamid, 1,4-sikloheksandion gibi bileşiklerle modifiye edilmiştir [15].

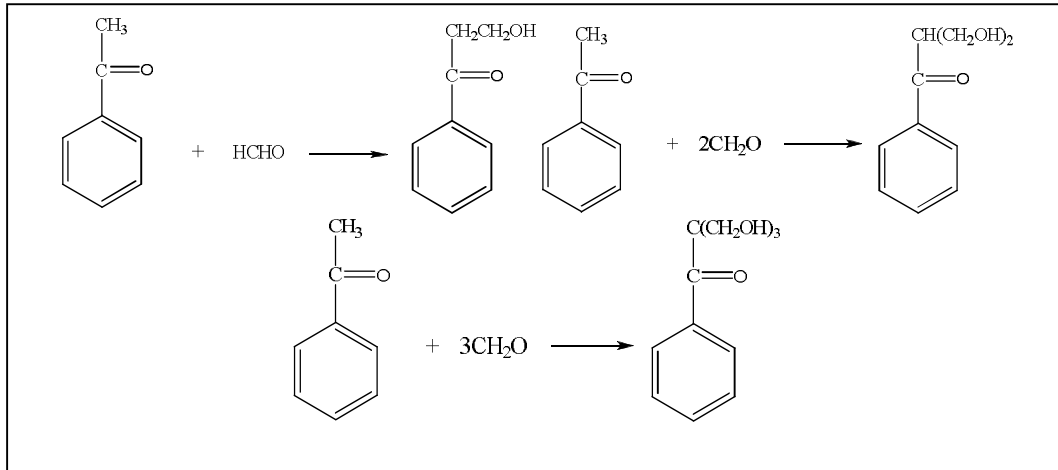
Ayrıca AF reçinesi üretim esnasında fenol ile modifiye edilerek inşaat malzemeleri ve kontroplak sanayinde kullanılmak üzere yapıştırıcı ve bağlayıcı üretiminde

kullanılmıştır [16]. Reçineleşme ile ilgili reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibi (şekil 2.1-2.3) önerilmiştir. Bu reaksiyon denklemlerinden asetofenonun metil grubunun sahip olduğu 3 hidrojeninden de metilollerin oluştuğu anlaşılmıştır.

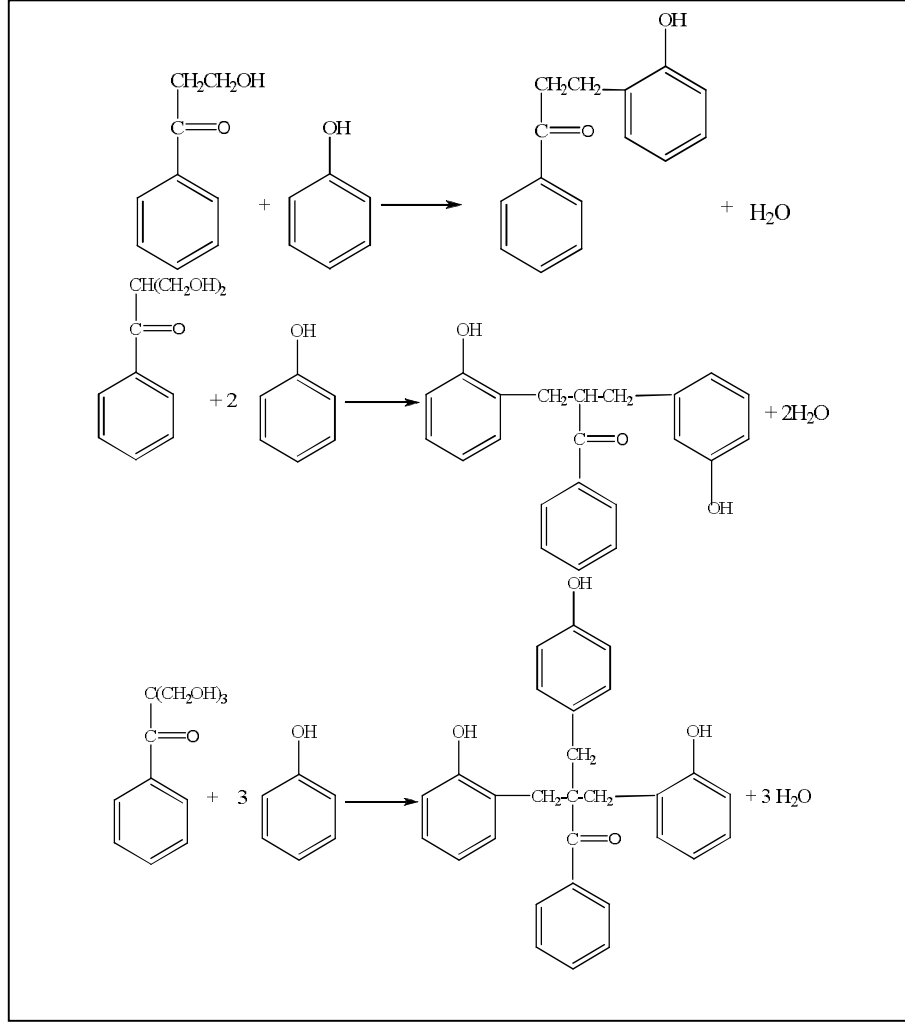
AF reçinesi üretim esnasında p-kumil fenol (fenol-formaldehit oligomeri) ile modifiye edilerek bütadien-isopren kauçuk harmanında yanma geciktiricileri olarak kullanılır [17]. AF reçinesi p-krezol ile modifiye edilmiş ve alev geciktirici, iyi bir ısı direncine sahip molekül ağırlığı 1500' den büyük reçineler elde edilmiştir [18].

CF reçinesi, üretim esnasında metiletilketon (MEK), metilizobütiletan (MIBK), metil sikloheksanon, asetaldehit, anisaldehit, propanal, butanal, akrolein, kroton aldehit, benzaldehit ve sinnamaldehit ile modifiye edilerek, bağlayıcı olarak yapıştırıcı sanayinde katkı maddesi olarak kullanımı araştırılmıştır [19].

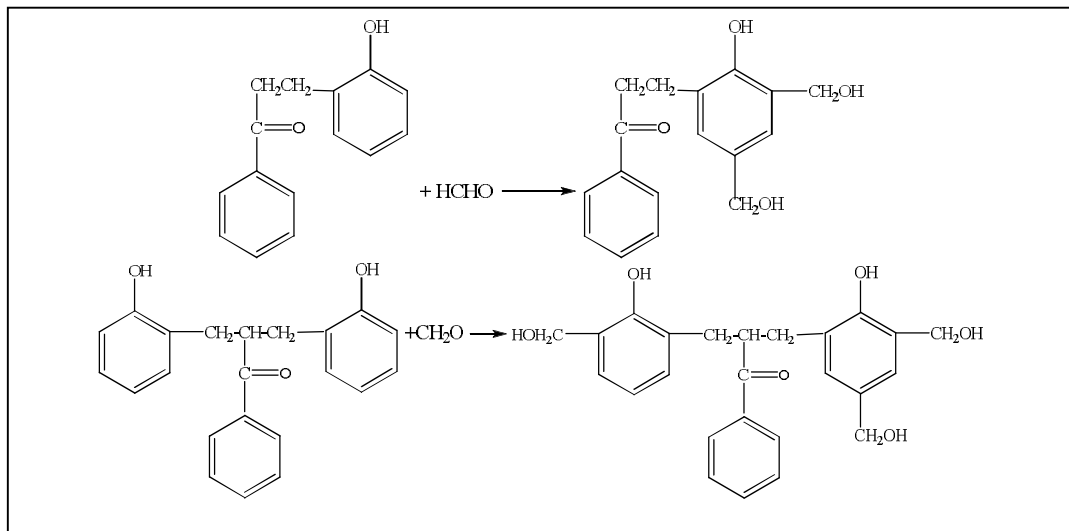
Ketonik reçinelerin üretimi esnasında, polidimetilsiloksan (PDMS), polikarbazol, olkarbazol ile blok kopolimerleri sentezlenmiştir [20,21].



Şekil 2.1 : Asetofenon'un formaldehit ile reaksiyonları.



Şekil 2.2 : Asetofenon' un formaldehitte reaksiyonları sonucu oluşan yapıların fenolle tepkimesi.



Şekil 2.3 : Fenol modifiye asetofenon formaldehit reçinesinin oluşumu.

2.7.2 Ketonik reçinelerin üretildikten sonra modifikasyonları

Ketonik reçinelerin içerdikleri karbonil grubu ve hidroksil grubu reaksiyonlarından yararlanılarak yeni ketonik reçine türevleri elde edilebilir [22,23,24].

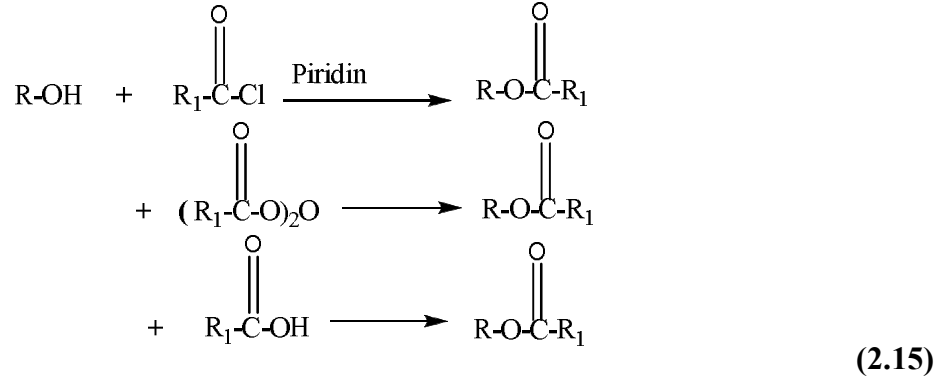
2.7.2.1 Hidroksil grubu modifikasyonları (ester dönüşümü)

Özellikle iletken polimer ve kopolimer sentezinde kullanılmak üzere etil metil keton ve sikloheksanon formaldehit reçinesi hidroksil gruplarından karbazol-9- karbonil klorür ile modifiye edilmiştir [25,26].

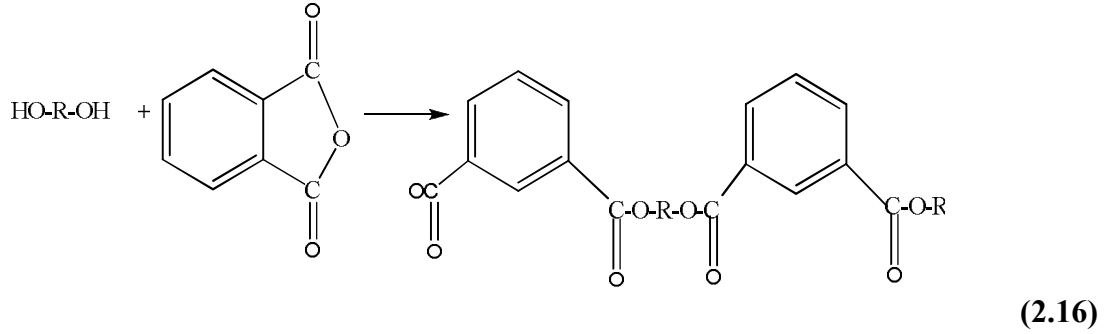
Sikloheksanon formaldehit reçinesi hidroksil grupları üzerinden izofurandiizosiyanat (IPDI) ve toluendiizosiyanat (TDI) ile reaksiyonu sonucu NCO sonlu reçine sentezlenip bunun üzerinden peroksikarbamat grupları oluşturulup stirenle ve PDMS ile kopolimerleri sentezlenmiştir [27,28]. Ayrıca sikloheksanon ve asetofenon formaldehit reçineleri benzoin ve benzoin eteri ile modifiye edilerek stirenle [29,30] ve sikloheksinoksit [31] ile kopolimerleri sentezlenmiştir.

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. Anhidritlerde ise karboksilli asit açığa çıkar [32,33].

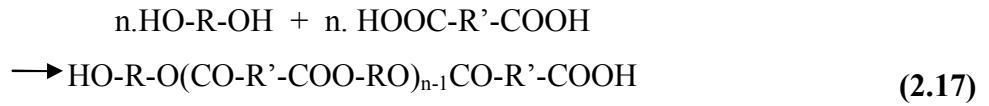
Esterleşme reaksiyonunda reaksiyon hızını arttırmak için komponentlerden birisi fazla alınabilir ve açığa çıkan yan ürün ortamdan uzaklaştırılır. Eğer bu reaksiyonlar polimerler üzerinde gerçekleştirilirse mol oranları da önem kazanır. Örneğin, hidroksil grupları içeren bir polimer molekülünde hidroksil gruplarının tamamını estere çevirmek için anhidrit fazlası alınsa bile bazı hidroksiller serbest kalabilir. Diğer yandan anhidrit eğer halkalı bir anhidrit ise ve fazlası ile çalışılırsa hidroksil grupları estere dönüştürülür ve aynı zamanda polimerde anhidrit gruplarından gelen karboksil grubu ortaya çıkar [10,33].



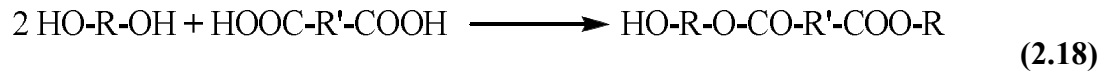
Mol oranları uygun seçilerek reçinedeki hidroksil grupları yardımıyla zincir büyümesi reaksiyonları gerçekleştirilebilir.



Eğer poliestерleşmede, ekimolar miktarda –OH ve –COOH grubu reaksiyona sokulursa polimer zincirinin ucunda hem –OH hem de –COOH grubu bulunur.



Eğer hidroksil mol sayısı asit mol sayısının 2 katı alınırsa hidroksil sonlu diester şeklinde bir yapı oluşur [35].



2.8 İletken Polimerler

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

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

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

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

Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Bu yaklaşımlarda polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korurken iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar.

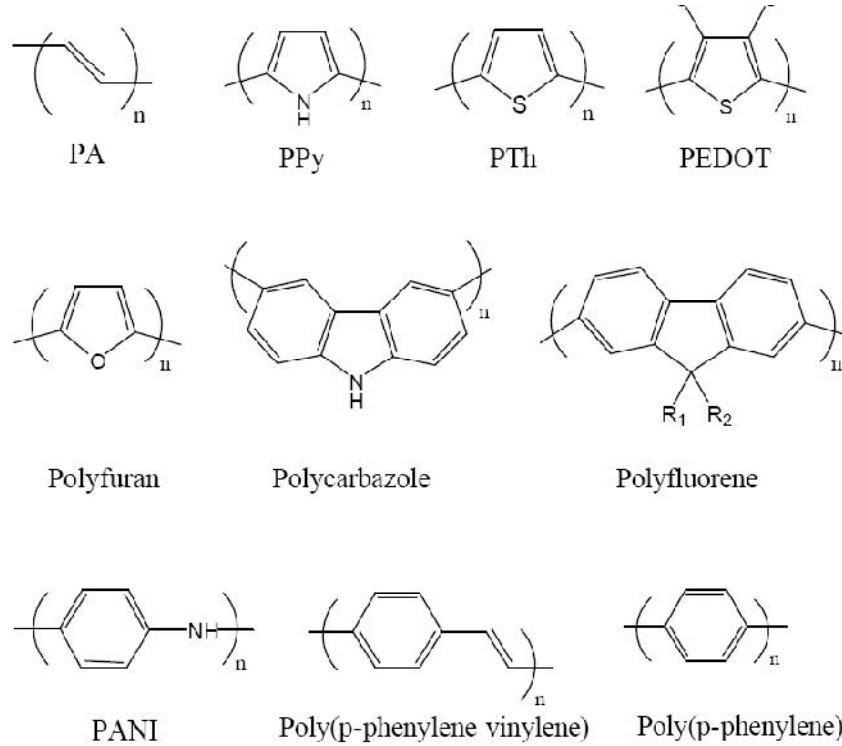
İletken polimerler yarı iletkenlerden neredeyse metale kadar yüksek iletkenlik değerine sahiptirler. İletken polimer filmlerde elektriksel iletkenlik yükseltgenmeyi veya indirgenmeyi takip eden anyonik veya katyonik türlerin yüklenmiş olarak yapıya girmesi ile mümkün olmaktadır. Konjuge polimer omurgasında çift bağların değişmesiyle yapıya katkı olmadan meydana gelen yüklenmiş türler yoluyla karbon zinciri boyunca elektron taşınır ve malzeme elektronik iletkenlik kazanır.

Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır. H.Shirakawa 1974'te Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında Shirakawa, A.J.Hegeer ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^{-5} S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir [36,37]. Bu değer, yalıtkan karakterli iletkenliği olan 10^{-18} S/cm'den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır. Bazı iletken polimerler şekil 2.4' te ve polimerlerin iletkenlik değerleri şekil 2.5' te verilmiştir.

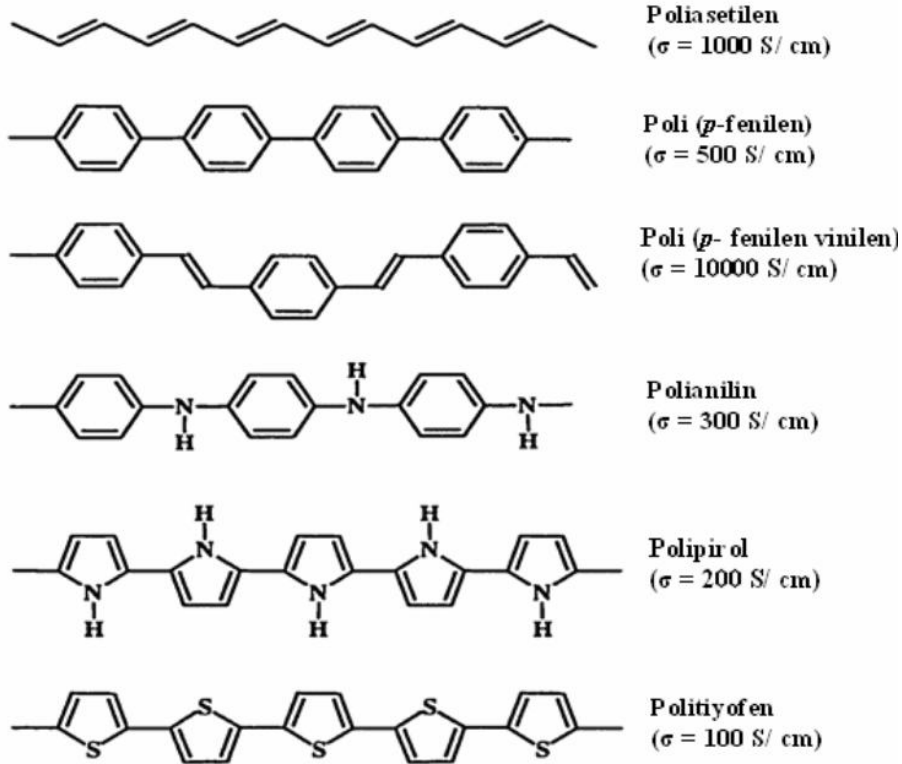
Günümüzde polipirrol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinilkarbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film

veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polianilin veya polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol ve polianilin kaplı lifler ve karbon lifleri diğer ticari ürünlere örnek olarak verilebilir. İletken polimerler içerisinde polipirol ve polianilinin özel bir yeri vardır. Yüksek iletkenlik değerine sahip olmalarından dolayı bu iki polimer organik metal olarak adlandırılırlar.

İletken polimerler arasında polianilin düşük fiyatı, kolay sentezi, doping seviyesine bağlı olarak yüksek iletkenliği, çevresel kararlılıkları ve redoks özelliklerinden dolayı yaygın bir şekilde araştırılmıştır. Bütün bu arzu edilen özelliklerine rağmen, düşük çözünürlüğü, geleneksel metotlarla zor işlenebilirliği ve düşük mekanik dayanımı yapılan çalışmaları sınırlamaktadır.



Şekil 2.4 : Yaygın kullanılan bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.



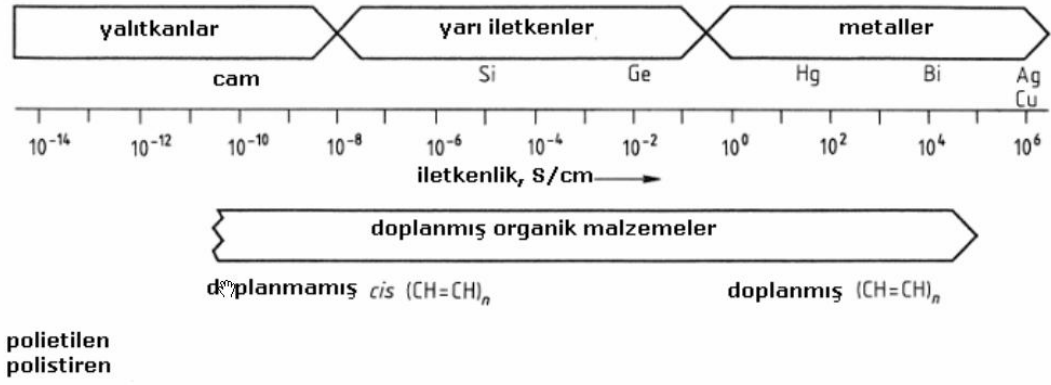
Şekil 2.5 : Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri.

2.8.1 Doplama kavramı

Doplama prosesi iletken polimerleri diğer tip polimerlerden ayırmaktadır. İletken polimerler iki formda bulunabilirler; iletken form (doplanmış form), iletken olmayan form (doplanmamış polimer). Bütün iletken polimerler nötral formlarında yarı iletken ya da yalıtkandır [38]. Doplama prosesinde, polimer nötral formdan yüklü ya da iletken forma dönüştürülür. Doplanmış materyalin elektriksel iletkenliği doplanmamış halinden 5-10 kat daha büyüktür. Doplama ve de-doplama orijinal polimer omurgasının doğasını değiştirmeyen tersinir proseslerdir.

Doplama; yalıtkan polimerleri, iletken hale dönüştüren işlem olarak tanımlanır; değiştirme-taşıma komplekslerinin sodyum ya da potasyum gibi elektron verici (*n* doplama, indirgenme) ya da I_2 , AsF_5 , ya da $FeCl_3$ gibi elektron alıcılar (*p* doplama, yükseltgenme) ile oluşmasıdır.

Doplanmış polimer zinciri zıt yüklenmiş iyonlar (Na^+ , K^+ , I_3^- , I_5^- , AsF_6^- , $FeCl_4^-$) ile artı ya da eksi yüklenir [39]. Polimer doplanmış iletken halden doplanmamış yalıtkan hale karşıt iyonları içeriye ve dışarıya hareket ettirebilen elektriksel potansiyel uygulanmasıyla değiştirebilir. Bu değiş tokuş, malzemelerin tekrar şarj edilebilen pillerde elektrotlarda yükün doldurulması ve boşaltılmasına karşılık gelir.

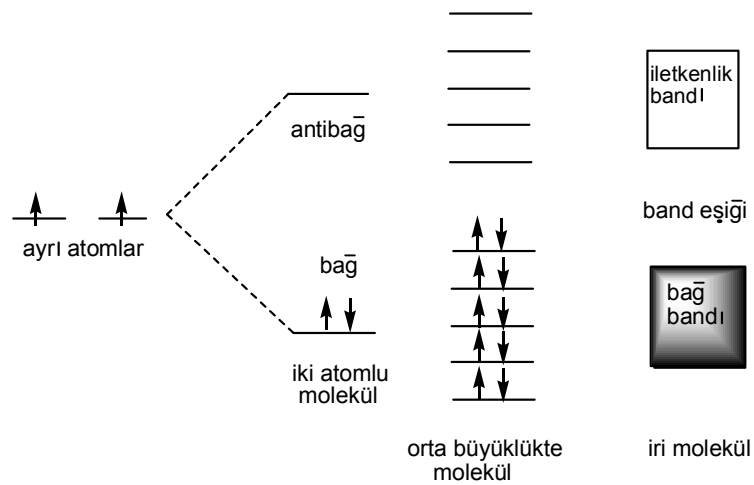


Şekil 2.6 : Organik ve inorganik malzemelerin 300°K’deki iletkenliklerinin karşılaştırılması ve doplanmanın etkisi.

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

2.8.2 Band kuramı

Birer elektronu bulunan benzer iki atomun biraraya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 2.7’de gösterilmiştir. Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu *bağ enerji düzeyi* (*bağ orbitali*) ve boş olan *antibağ enerji düzeyi* (*antibağ orbitali*)dir.. Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler.



Şekil 2.7 : Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri.

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

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

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



Şekil 2.8 : Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı.

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

Yarı-iletken polimerlerde valens bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı

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

2.8.3 İletken polimerlerin kullanım alanları

Kararlılık, iletken polimerlerin diğer özelliklerini de etkiler. İletken organik malzemelerin metallerin iletkenliği ile plastiklerin işlenebilirliğini birleştirebileceği umulmuştu. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar. Son on yıllık çalışmalar, bu doğrultuda çok yol kat etmiş olsa da, bu malzemelerin kullanılabilir olması için denetim altına alınması gereken daha bir çok engel bulunmaktadır.

Genişletilmiş polien zincirleri oksijene karşı kararsızdır ve epoksi, karbonil ya da karboksi grupları oluşturur. Bunun yanı sıra, çapraz bağlanma ve katılma reaksiyonları (Diels-Alder ve radikal reaksiyonları) verirler. Aromatik ve heterosiklik yapılar ise, çevre koşullarına karşı daha kararlıdır (örneğin; sıcaklık, ışık).

Doplanmış malzemeler ise (n ya da p doplanmış) tuz gibi bileşiklerdir ve bu nedenle, oksijene ve sıcaklığa karşı kararsızdır. İletkenlik kaybı konjugasyonun bozulmasının bir sonucudur ve yük-transfer komplekslerini birkaç gün içerisinde zarara uğratar.

İletken polimerlerin kullanım alanları [40], ve uygulanabilirlikleri vardır [41,42].

Örneğin:

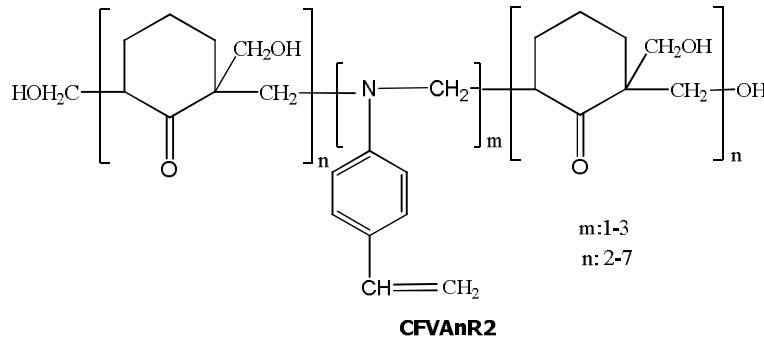
- Tekrar doldurulabilen pillerde [43,44],
- Elektromanyetik radyasyon koruyucu ya da elektrokimyasal metalizasyon kaplamalarda [45,46],
- Yarı iletken aletlerde ve fotovoltaiik pillerde [47],
- Katalizlerde [48],
- Algılayıcılarda ve elektrokromik göstergelerde [49] örneğin; gaz dedektörlerinde (NH_3, CO_2),
- Güneş enerjisi dönüştürücülerde [50] kullanılabilir.

Görüldüğü gibi iletken malzemeler geleceğin akıllı sistemleri için temel oluşturacaktır [51].

2.8.4 İletken reçineler

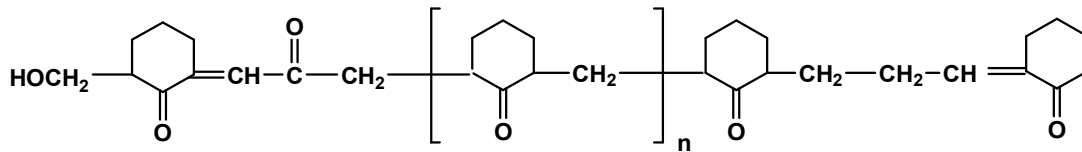
Ketonik reçinelerinin iletkenlik özellikleri; 1999 yılında Ang. Macromol. Chem. dergisinde yayınlanan “In Situ Modified Reactive Cyclohexanone–Formaldehyde Resins” başlıklı makalede verilmiştir [52]. Buna göre sikloheksanon-formaldehit reçinesinin iletkenliği $1,79 \times 10^{-7}$ S / cm’ dir.

Reçinenin glioksal, benzaldehide, asetaldehit, anilin ve türevleri gibi bileşiklerle ile yapılan in situ modifikasyonunda iletkenlik değerinin, konjuge bağların yapıya katılması ile arttığı tespit edilmiştir. [2,53].



Şekil 2.9 : Sikloheksanon-formaldehit-vinil anilin reçinesi.

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



Şekil 2.10 : Sikloheksanon-asetaldehit-formaldehit reçinesi.

Benzaldehit, p-krezol, 1,4-sikloheksandiol ile modifiye CF reçinesinin iletkenlik değeri 10^{-7} S/cm civarındadır. o-krezol, akrilamid ile modifiye CF reçinesinin iletkenlik değeri $10^{-12} - 10^{-10}$ S/cm’ dir. Glioksal modifiye CF reçinesinin iletkenlik değeri 10^{-4} ’ dür. Bu verilerden de anlaşıldığı gibi ketonik reçineler yarı iletken malzemeler olarak sınıflandırılabilir. 10^{-4} ve 10^{-3} değerleri ise oldukça iyidir ve bu

malzemelere organik metal denebilir [54]. Pirol ve oligopirol modifiye ketonik reçineler sentezlenmiş ve en iyi iletkenlik değeri 10^{-5} S/cm olarak bulunmuştur [55].

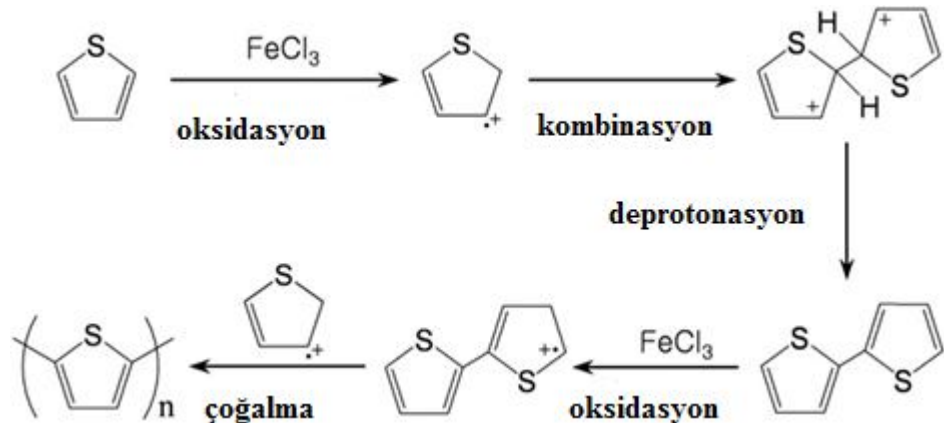
2.9 Tiyofenin FeCl_3 ile Oksidatif Polimerizasyonu

Politiyofen ve türevleri; kendine özgü elektrokimyasal, manyetik ve optik özellikleri ve geniş uygulama alanları oluşu bakımından iletken polimerler arasında önemli bir yere sahiptir [56,57].

Günümüzdeki önemli uygulama alanları arasında güneş pilleri [58], süperkapasitörler [59], katalizör destekli materyaller [60], sensörler [61] ve diğer elektronik aygıtlar [62,63] gösterilebilir. Bununla birlikte varolan araştırmaların büyük çoğunluğu oligotiyofenler, 3,4-etilendioksitiyofen ve diğer beta sübtitüe tiyofenleri de kapsayan tiyofen türevleri üzerine elverişli elektriksel özellikleri, mükemmel kullanılabilirlikleri ve kolay sentezlenebilmeleri bakımından odaklanmış durumdadır.

Geniş kapsamlı çalışmaların politiyofen sentezi ve uygulamaları üzerine yapılıyor olmasına rağmen, monomer reaktiviteleri olmaması ve çok düşük dönüşüm göstermeleri yüzünden sübtitüe olmayan politiyofen üzerine çok az araştırma yapılmaktadır.

Aşağıdaki şekilde tiyofenin FeCl_3 ile oksidatif polimerizasyonunun mekanizması gösterilmiştir:



Şekil 2.11 : Tiyofenin oksidatif polimerizasyonu.

İlk aşamada tiyofen monomerinin oksidasyonu ile radikal katyonlar oluşur. Daha sonra iki radikal katyon deprotonasyon ile dimer oluşturmak üzere çiftleşirler. Son olarak tiyofen dimerleri reoksidasyonla diğer radikal katyonlarla eşleşirler.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kloroform	: Fluka Chemica
Asetonitril	: Fluka Chemica
Piridin	: Merck
HCl	: Merck
Hekzan	: Merck
ThCCl	: Aldrich
Tiyofen	: Aldrich

Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi [6]

PDMS ile çeşitli ağırlık yüzdelerinde modifiye edilmiş CF reçineleri [20]

3.2 Kullanılan Aletler

3.2.1 FT- IR spektrofotometresi

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

3.2.2 NMR spektrofotometresi

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

3.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

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

3.2.4 Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

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

3.2.5 SEM ölçümü

Ürünlerin morfolojisi Esem XL30 Esem-FEG Philips taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.

3.3 Reçinelerin Üretimi

3.3.1 Sikloheksanon formaldehit reçinesinin (CFR) sentezi [6]

30 ml formalin, 98 gram sikloheksanon ve 20 gram sikloheksandan oluşan karışım 250 ml’ lik 3 boyunlu balona konulur. Sıcaklık 60 °C’ ye gelene kadar karıştırılan sisteme %20’ lik NaOH çözeltisinden üç kez 0,12 ml (toplam 0,36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Sıcaklık 70 °C olduğunda reflüx görülür. Sıcaklık 70-80 °C iken içerisine 3,64 ml %20’lik NaOH çözeltisi katılmış olan 100 ml formalin balona damla damla, otuz dakikada katılır (pH= 10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 80-85 °C’ da, pH= 10-11’ de tutulur. Reaksiyon üç saat sonunda tamamlanır. Üstteki su fazı dekante edilir. Dibe çöken reçine ise 5-6 kez kaynar su ile yıkanır. Beyaz renkli macun kıvamındaki reçine etüvde 30 dk. 105 °C’ de tutulduktan sonra, vakum etüvünde 120 °C’ de 4-5 saat kurutulur. Sonunda açık sarı renkli katı reçine ele geçer.

3.3.2 PDMS ile in situ modifiye edilmiş CFR’ nin (CF-PDMSR) sentezi [20]

30 ml formalin, 88 gram sikloheksanon, 20 gram sikloheksan ve silikon tegomerden oluşan karışım 3 boyunlu balona konulur. Sıcaklık 60 °C’ ye gelene kadar karıştırılan sisteme %20’ lik NaOH çözeltisinden üç kez 0,12 ml (toplam 0,36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Sıcaklık 75-80 °C olduğunda reflüx görülür. Sıcaklık 70-80 °C iken içerisine 3,64 ml %20’ lik NaOH çözeltisi katılmış olan 100 ml formalin balona damla damla, otuz dakikada katılır. 2 saat sonra reaksiyon sona erer. Üst faz dekante edilir. Çöken reçine birçok kez sıcak suyla yıkanır. Vakum

etüvünde 120 °C’ de kurutulur.Reçinelerde kullanılan silikon tegomer çeşitleri ve yüzdeleri çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : CF reçinesinin PDMS ile in situ modifikasyonlarında kullanılan PDMS ağırlık yüzdeleri.

Reçinenin adı	Tegomer Cinsi	Kullanılan silikon tegomerin ağırlık yüzdesi
CF-PDMSR ₁	α,ω -Diamin polidimetilsiloksan (tegomer A-Si 2120)	0.1
CF-PDMSR ₂	α,ω -Diamin polidimetilsiloksan (tegomer A-Si 2120)	1
CF-PDMSR ₃	α,ω -Diamin polidimetilsiloksan (tegomer A-Si 2120)	5
CF-PDMSR ₄	α,ω -Dihidroksi polidimetilsiloksan (tegomer H-Si 2311)	10

3.3.3 CFR ve CF-PDMSR’ lerin ThCCl ile hidroksil grubundan modifikasyonları (CFR-Th oluşumu)

Geri soğutuculu, 3 boyunlu balon ve buz banyosu sisteminde, 35 ml kloroformda çözülen 10 g (1 mol) CF reçinesi içerisine 2 ml piridin eklenir. 0 °C’ de azot gazı geçirilerek sürekli karıştırılan reaksiyon ortamına 15 dakika sonra 5 ml kloroformda çözünen 2.67 ml (2 mol) ThCCl damla damla 5 dakika sürede ilave edilir. Bir gün boyunca karışmaya bırakılır. Bir gün boyunca karıştırılan reçine üzerine piridin fazlasını tuz haline getirmek üzere %5’lik 100 ml HCl eklenir (pH=3). Ayırma hunisinde karışım ayrılır su fazı olan üst faz atılır. Alt faza 100ml %10luk NaHCO₃ (sodyum bikarbonat) çözeltisi eklenir ve pH=6-7’ ye getirilir.

Daha sonra 50 ml hekzanda çöktürme işlemi yapılır. Ele kahverengi yapışkan bir katı geçer. 5-6 kez suyla yıkanır ve bir gün kurutmaya bırakılır.

CFR ve CF-PDMSR’ ler çizelge 3.2’ deki gibi farklı oranlarda ThCCl ile hidroksil gruplarından esterleşme reaksiyonu yapılarak modifiye edilmiştir.

Çizelge 3.2 : Tiyofen modifiye reçinelerin üretiminde kullanılan reçine / ThCCl mol oranları.

Reçine	Reçine/ThCCl (mol oranı)
CFR-Th ₁	1/2
CFR-Th ₂	1/4
CF-PDMSR ₁ -Th ₁	1/1
CF-PDMSR ₁ -Th ₂	1/4
CF-PDMSR ₁ -Th ₃	1/8
CF-PDMSR ₂ -Th	1/4
CF-PDMSR ₃ -Th	1/4
CF-PDMSR ₄ -Th	1/4

3.4 Tiyofenin FeCl₃ ile Polimerizasyonu (PTh oluşumu)

0.001 mol (0.084 g) tiyofen 10 ml kloroformda çözülür. Daha sonra bu karışıma 25 ml asetonitrilde çözülmüş 0.005 mol (0.811 gram) susuz FeCl₃ eklenir. Bu karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakılır. 24 saatin sonunda ele geçen karışım süzgeç kağıdıyla süzülür. Ele geçen çökelti taze asetonitrille yıkanır ve vakum etüvünde 60°C’ de kurumaya bırakılır.

3.5 (CFR-Th) ve CF-PDMSR-Th’ lerin FeCl₃ ile Zincir Büyütme Reaksiyonu

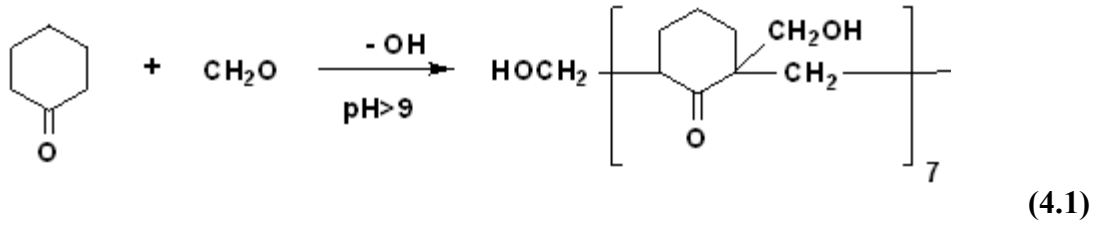
0.001 mol reçine 10 ml kloroformda çözülür. Daha sonra bu karışıma 25 ml asetonitrilde çözülmüş 0.811 gram (0.005 mol) susuz FeCl₃ eklenir. Bu karışım 24 saat boyunca oda sıcaklığında karışmaya bırakılır. 24 saatin sonunda ele geçen karışım süzgeç kağıdıyla süzülür. Ele geçen çökelti taze asetonitrille yıkanır ve vakum etüvünde 60 °C’ de kurumaya bırakılır. Bu işlem CFR-Th₁, CFR-Th₂ ve CF-PDMSR₂-Th ile hepsinde 0.001 mol reçineye karşılık 0.005 mol susuz FeCl₃ kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

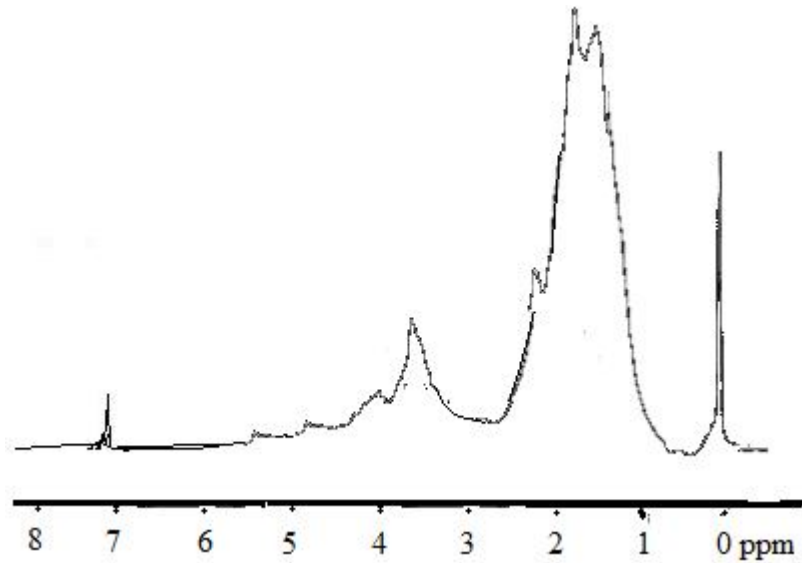
4.1 Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi

Sikloheksanon formaldehit reçinesi alifatik yapıya sahip bir reçinedir. İn situ ve üretildikten sonra modifikasyonları yapılarak iletken kopolimerler sentezlemek için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir.

Sikloheksanon formaldehit reçinesinin oluşum reaksiyonu ve ileri sürülen yapısı aşağıdaki gibi gösterilmektedir. Bu yapı spektroskopik yöntemlerle ortaya konabilir.

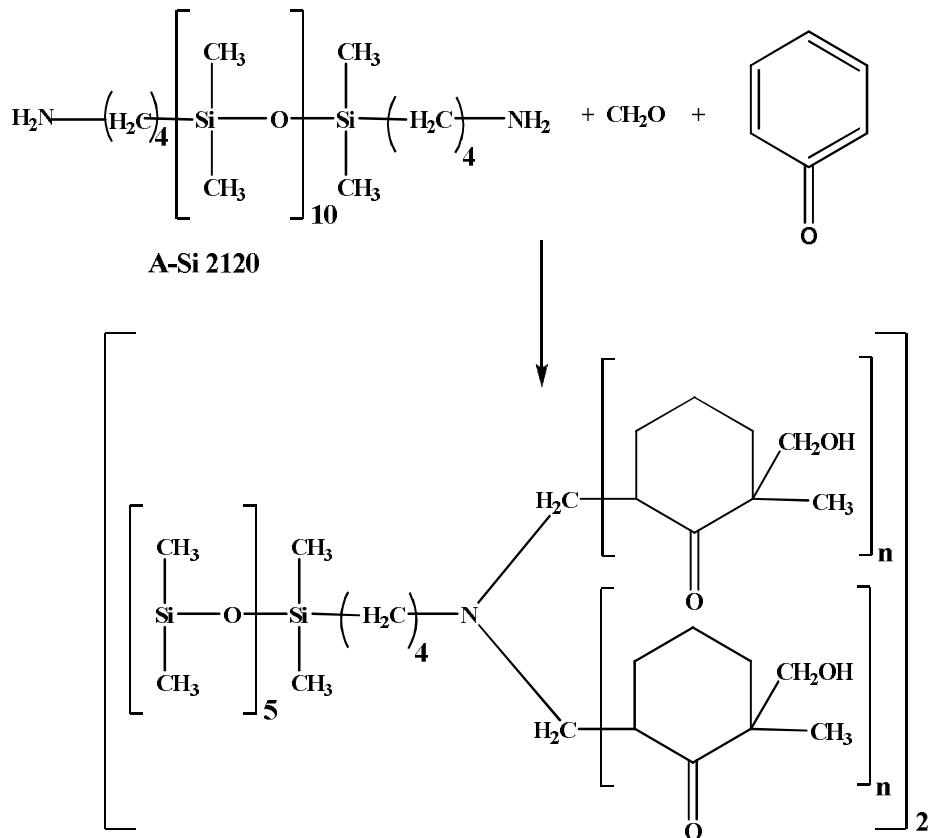


CF reçinesine ait şekil 4.1’ de verilen ^1H -NMR spektrumunda halkada yer alan $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}-$ grubuna ait protonlar 1,2 ile 2,3 ppm arasında, metilol grubu protonları 3,2-4,2 ppm arasında görülmektedir [6].



Şekil 4.1 : Sikloheksanon formaldehit reçinesinin ^1H -NMR spektrumu.

4.2 CF Reçinesinin PDMS ile İn Situ Modifikasyonları



30

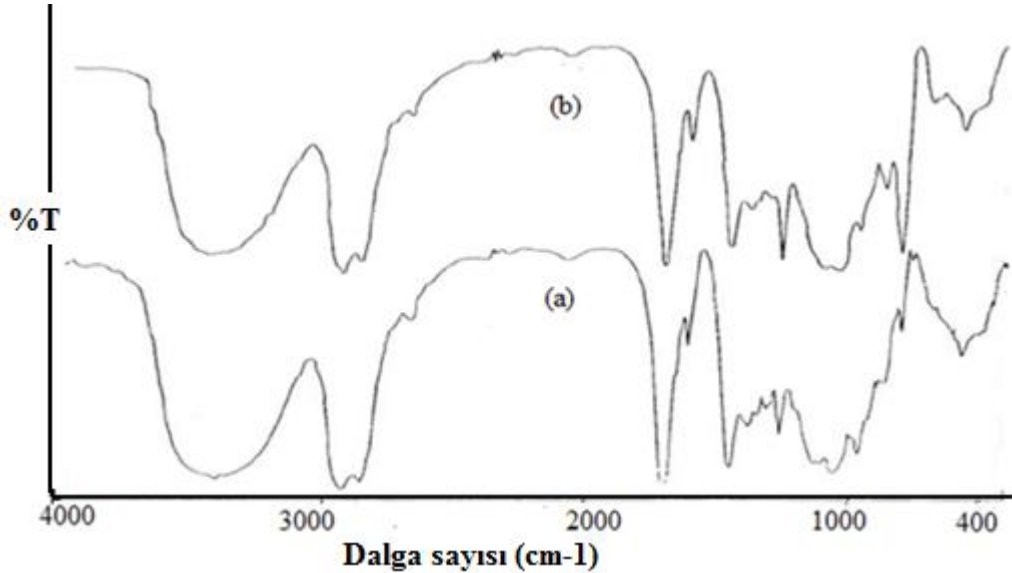
Silikon tegomerin miktarı çapraz bağlanma oluşumunu önlemek amacıyla düşük tutulmuştur. Sikloheksanonun %35' i miktarında silikon tegomer kullanıldığında çapraz bağlanma görülmüştür.

Silikon tegomerle in situ modifiye edilmiş CF reçinesinin erime noktası düşmüş ve çeşitli organik solventlerdeki çözünürlük değerleri değişmiştir. Silikon eklenmiş modifiye reçinenin avantajları arasında reaksiyon hızının artması, reçine oluşumunun çok daha erken başlaması ve reçineden suyun uzaklaştırılmasının çok kolay olması sayılabilir. Ayrıca temas açısı değerleri düz CF reçinesine göre yükselmiştir. Bu da silikon modifiye reçinelere yüzey açısının önemli olduğu uygulamalarda ve yüzey kaplama, baskı, mürekkeplerde kullanım alanı oluşturmaktadır.

Çizelge 4.1 : Silikon tegomerlerle modifiye edilmiş CF reçinesinin fiziksel özellikleri.

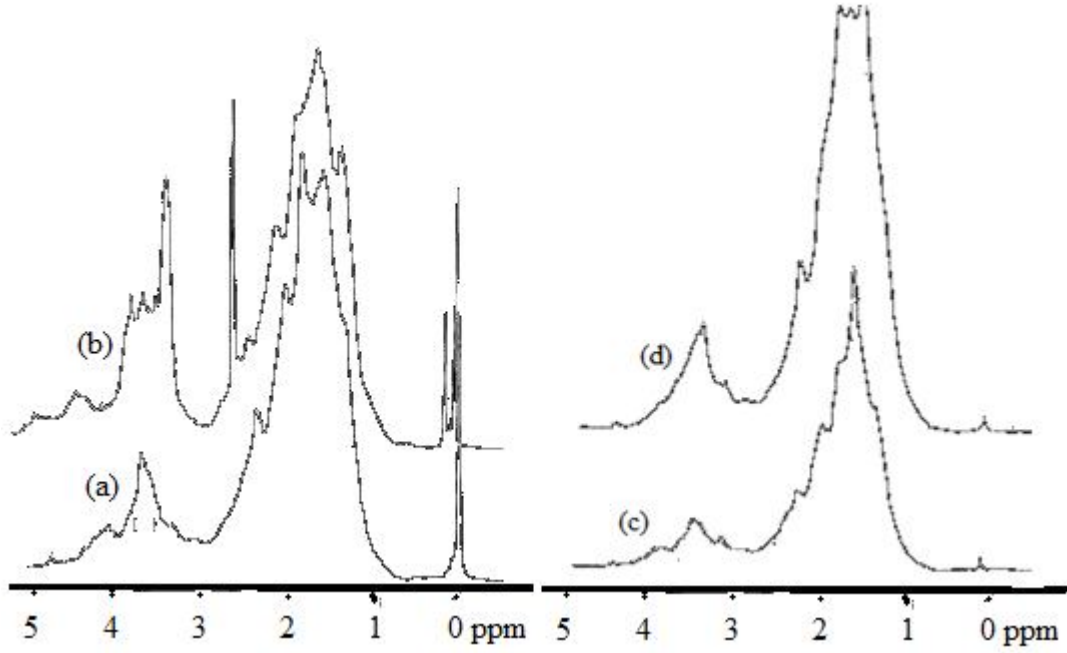
Reçine	Erime nok. °C	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Çözünürlük				
				THF	DMSO	CHCl ₃	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ O
CFR	110	1000	1000	s	s	s	sl	sl
CF-PDMSR ₁	90	3640	3700	s	s	s	sl	s
CF-PDMSR ₂	80	3460	3520	s	s	s	sl	s
CF-PDMSR ₃	98	3150	3460	s	s	s	sl	s
CF-PDMSR ₄	125	3480	3420	s	s	s	s	s

Mn: Sayıya dayalı ortalama moleküler ağırlık **Mw:** Ağırlığa dayalı ortalama moleküler ağırlık **s:** çözüldü **sl:** yavaşça çözüldü.



Şekil 4.4 : (a) CF-PDMSR₃ ve (b) CF-PDMSR₄' ün FT-IR spektrumları.

Amin sonlu ve hidroksil sonlu modifiye CF-PDMS reçinelerinin FT-IR spektrumları şekil 4.4’ te görülmektedir. Modifiye reçineler 3400 cm^{-1} ’ de OH gruplarına, 1700 cm^{-1} ’ de karbonil gruplarına ait pikleri vermiştir. Her iki reçine de 1100 cm^{-1} civarında Si-O-Si gruplarına ait pikler göstermektedir. 940-970 ve 1080 cm^{-1} ’ deki pikler –Si-O-CH₂ gruplarındaki Si-O bağlarına aittir. 1250 ve 850-750 cm^{-1} ’ de görülen pikler ise Si-CH₃ gruplarına aittir [20].



Şekil 4.5 : (a) CF-PDMSR₃ (CDCl₃ ile), (b) CF-PDMSR₄ (d₆-DMSO ile), (c) CF-PDMSR₂ (CDCl₃ ile), (d) CF-PDMSR₁(CDCl₃ ile) ¹H-NMR spektrumları.

Tegomer-modifiye reçinelerin ¹H-NMR spektrumları şekil 4.5’ te görülmektedir. CF reçinesinde görülen 1-2,5 ppm aralığındaki alifatik halkaya bağlı –CH₂ ve –CH- gruplarını gösteren ve 3,4-4,2 ppm aralığındaki metilol grubu protonlarına ait pikler burada da görülmektedir. Bunlara ek olarak 0,05-0,1 ppm aralığında görülen pikler Si-CH₂ ve Si-CH₃ protonlarına aittir [20].

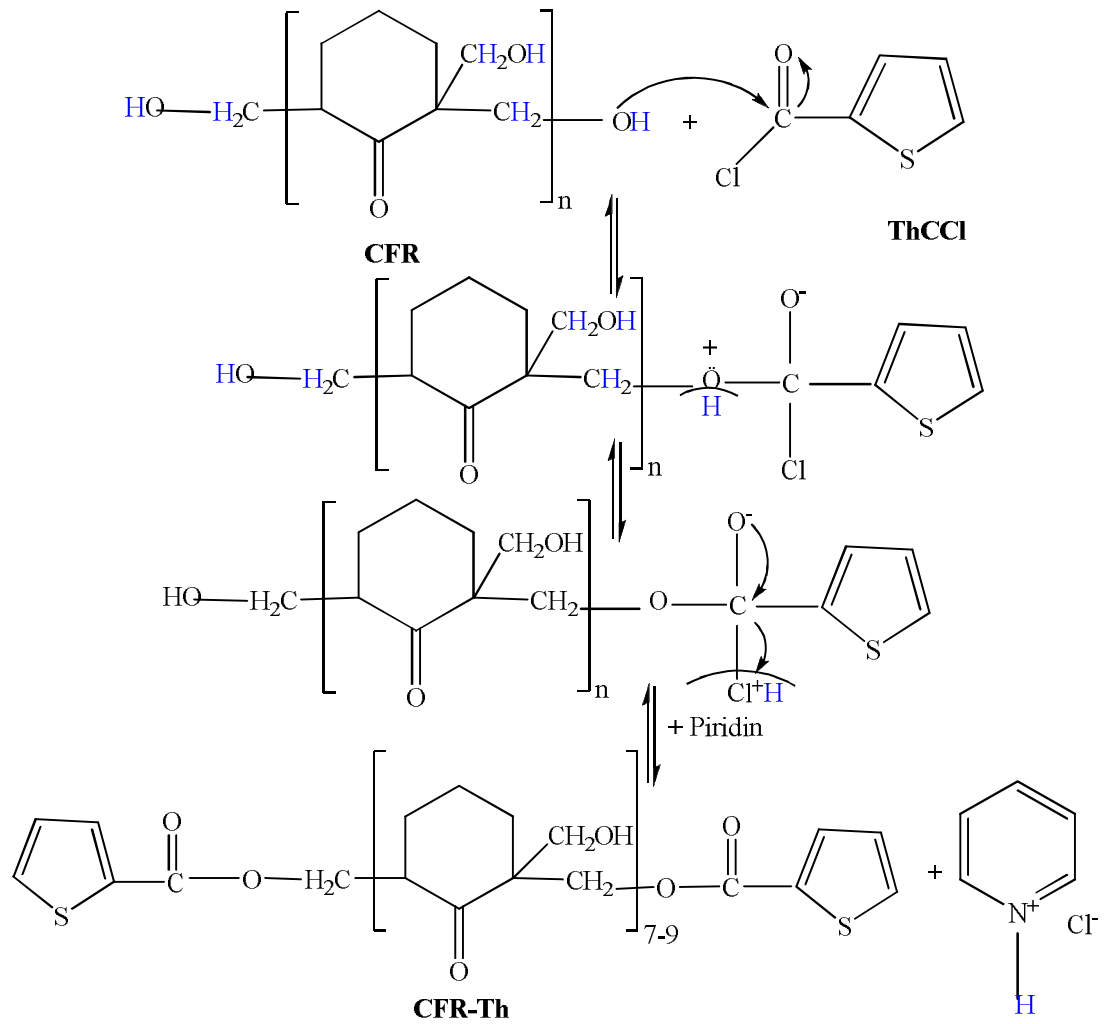
Çizelge 4.2 : PDMS modifiye reçinelerin temas açıları.

Reçine	Diklormetandan hazırlanan filmlerin yüzey temas açısı değerleri
CFR	75
CF-PDMSR ₃	78
CF-PDMSR ₄	93

4.3 CF Reçinesinin ThCCl ile Modifikasyonu

ThCCl ile sikloheksanon formaldehit reçinesi arasındaki tepkime açıl klorürlerin alkollerle nükleofilik katılma-ayrılma tepkimesindeki ester oluşturmaya benzer. Açıl klorürlerin alkollerle tepkimesi hızlı bir şekilde oluşur ve asit katalizöre ihtiyaç yoktur. Genellikle tepkime ortamına piridin ilave edilerek reaksiyon sonucu açığa çıkan HCl ile tuz oluşturması sağlanır.

Reçine oluşum denklemleri şekil 4.6’ da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : CFR-Th reçinesinin oluşumuna ait reaksiyon mekanizması.

CFR'nin hidroksil gruplarından ThCCl ile modifikasyonu reçine / ThCCl mol oranı 1:2 ve 1:4 olacak şekilde iki farklı mol oranında çalışılmıştır. Elde edilen reçinelerin fiziksel özellikleri çizelge 4.3 ve çizelge 4.4'te verilmiştir. Buna göre tiyofen modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesinin metanol ve asetondaki

çözünürlüğünde bir artış gözlenmiştir. CFR-Th₂ modifiye reçinesinin çözünme hızı CFR ve CFR-Th₁’ e göre oldukça yüksektir.

Çizelge 4.3 : CFR ve ThCCl ile modifiye edilmiş CFR reçinelerinin (CFR-Th) çözünürlükleri.

Reçine	Çözünürlük				
	THF	DMSO	CHCl ₃	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO
CFR	s	s	s	sl	sl
CFR-Th ₁	s	s	s	s	s
CFR-Th ₂	s	s	s	s	s

s: çözüldü sl: yavaşça çözüldü

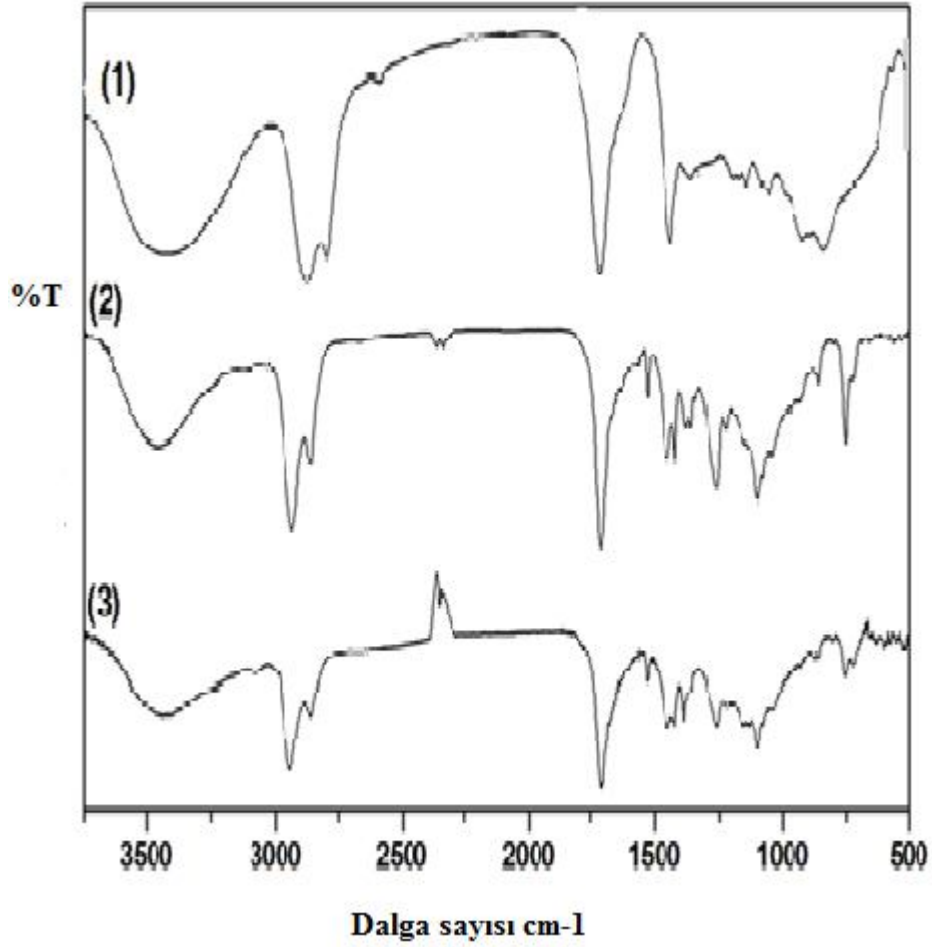
Çizelge 4.4 : CFR ve CFR-Th’ lerin molekül ağırlığı ve erime noktası değerleri.

Reçine	T _g ^b	T _m ^b	M _n ^c	M _w ^c
	°C		g/mol	
CFR	30	110	1000	1000
CFR-Th ₁	55	-	1200	1340
CFR-Th ₂	80	183	1350	1530

b:DSC’den hesaplanan c : GPC’den hesaplanan

Çizelge 4.4’ e göre CFR-Th₁’ in T_g ve T_m değerlerinde belirgin bir artış tespit edilmiştir. CF reçinesi açık sarı renkli ve vakum etüvünde kurutulduktan ve öğütüldükten sonra tanecik boyutunun daha küçük partiküllü olmasına karşın CFR-Th₂ koyu kahverengi ve daha büyük partiküllüdür.

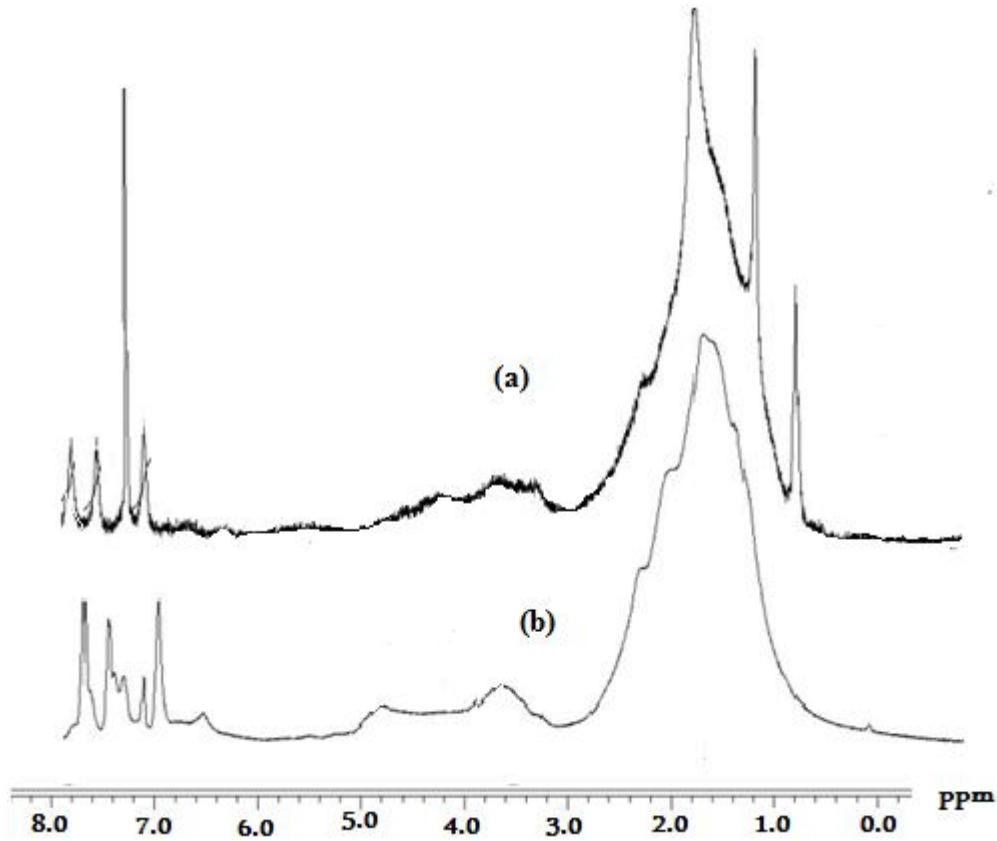
Şekil 4.7’ de CFR, CFR-Th₁ ve CFR-Th₂’ nin FT-IR spektrumları sırasıyla verilmiştir. CFR-Th₁’ in spektrumuna baktığımızda 3460 cm⁻¹, de serbest metilol gruplarına ait yayvan bir –OH piki görülmektedir. 3030 cm⁻¹ civarında tiyofen halkasındaki aromatik C-H’ lerin gerilme hareketinden kaynaklanan bir pik mevcuttur. 2932-2861 cm⁻¹, de alifatik C-H gerilmesine ait pikler görülmektedir. Ester karbonili ve keton karbonili 1709 cm⁻¹, de tek bir pik olarak görülmektedir. 1525-1449 cm⁻¹, de tiyofen halkasındaki aromatik C=C gerilmelerine ait pikler görülürken, 1260-1224 cm⁻¹, deki pikler CF ile ThCCl arasındaki ester C-O bağına aittir. Tiyofen halkasındaki aromatik C-H düzlem içi eğilmesini gösteren pik 1096 cm⁻¹, de mevcuttur. 860 cm⁻¹, de alifatik C-H düzlem dışı eğilmesine, 750 cm⁻¹, de ise aromatik C-H düzlem dışı eğilmesine ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.7 : CFR (1) , CFR-Th₁ (2) ve CFR-Th₂ (3)' e ait FT-IR spektrumları.

Yine şekil 4.7' de verilen CFR-Th₂' ye ait FT-IR spektrumuna baktığımızda CFR-Th₁ ile benzer karakteristik pikleri verdiğini görmekteyiz. CFR, CFR-Th₁ ve CFR-Th₂ reçinelerinin FT-IR spektrumlarını karşılaştırdığımızda modifiye reçinelerin spektrumlarında 3030 cm⁻¹ ve 750 cm⁻¹ civarında görülen aromatik H' lere ait pikin CF reçinesine ait spektrumda olmadığını ve metilol gruplarına ait 3400 cm⁻¹ civarında görülen yayvan pikin alanının CFR, CFR-Th₁ ve CFR-Th₂ sırasında azaldığını görmekteyiz. Hidroksil gruplarına ait piklerin şiddetindeki azalma kullanılan ThCl₄ ve reçine mol oranına bağlı olarak değişim göstermektedir.

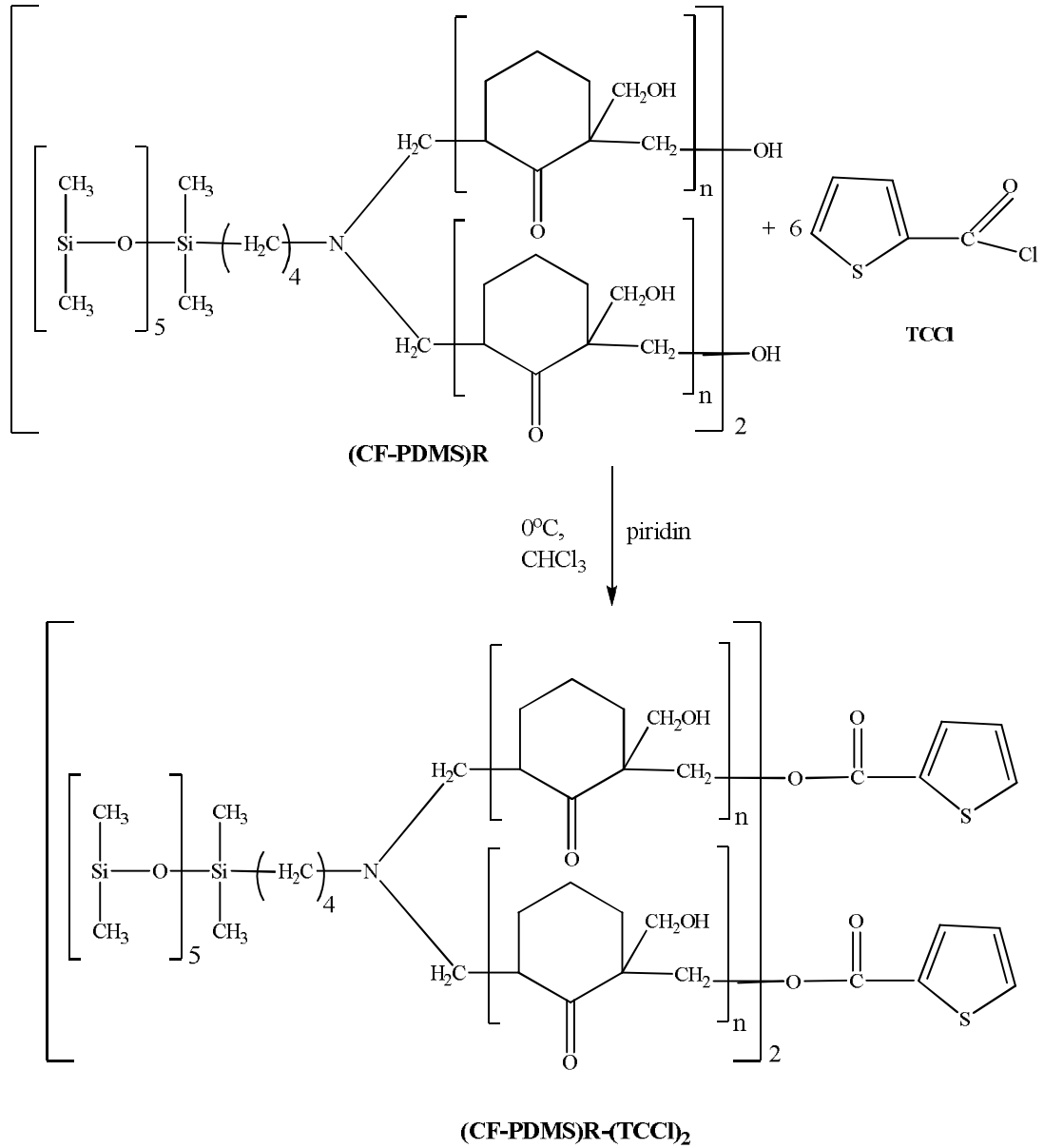
Şekil 4.8' deki CFR-Th₁' e ait ¹H-NMR spektrumuna baktığımızda 1,2 ile 2,4 ppm arasında -CH₂- ve -CH- grubuna ait protonların; 3,3 ile 4,8 ppm arasında ise metilol grubuna ait protonların pikleri görülmektedir. Tiyofenin aromatik protonlarına ait pikler 7 ile 8 ppm aralığındadır. Çözücü olarak kullanılan CDCl₃' e ait 7,24 ppm'deki keskin pik de bu aralıkta bulunmaktadır.



Şekil 4.8 : CFR-Th₁ (a) ve CFR-Th₂ (b)' ye ait ¹H-NMR spektrumları.

Yine şekil 4.8' deki CFR-Th₂' ye ait ¹H-NMR spektrumuna baktığımızda benzer karakteristik piklerin CFR-Th₁ ile aynı aralıkta çıkmış olduğunu görmekteyiz. Alifatik –CH₂- ve –CH- grubuna ait protonların 1-2,5 ppm aralığındaki piklerinin integrasyonu ile tiyofenin aromatik protonlarına ait 7-8 ppm aralığındaki piklerin integrasyonları göz önüne alınarak yapılan oranlamadan CFR-Th₁' de bir mol reçineye yaklaşık 2 mol tiyofenin bağlandığı, CFR-Th₂' de ise bir mol reçineye yaklaşık 3 mol tiyofenin bağlandığı tespit edilmiştir.

4.4 CF-PDMSR' lerin ThCCl ile Modifikasyonu



Şekil 4.9 : CF-PDMSR-Th reçinesinin oluşumu.

PDMS modifiye CF reçineleriyle yapılan modifikasyonlarda ele geçen ürün sarı renkli ve macunsu yumuşaklıkta olmayan yapışkan bir reçinedir. Reçinenin çözücülerdeki çözünürlük özelliği modifiye edilmemiş CF reçinesiyle yapılan modifikasyonlara göre oldukça kötüdür.

Çizelge 4.5' te verilen çözünürlük değerlerine baktığımızda PDMS modifiye reçinelerin 1 mol reçineye karşılık 1 mol ThCCl kullanılarak üretilen (CF-PDMSR₁-Th₁) ve 1 mol reçineye karşılık 4 mol ThCCl kullanılarak üretilen (CF-PDMSR₁-Th₂, CF-PDMSR₂-Th, CF-PDMSR₃-Th, CF-PDMSR₄-Th) modifikasyonlarının

çözünürlüklerinde belirgin bir değişme olmamasına karşın 1 mol reçineye karşılık 8 mol ThCCl kullanılarak üretilen CFR-PDMSR₁-Th₃' ün organik çözücülerdeki çözünürlüğünde büyük bir düşüş gözlenmiştir.

Çizelge 4.5 : PDMS modifiye reçinelerin ve ThCCl ile olan modifikasyonlarının çözünürlükleri.

Reçine	Çözünürlük				
	THF	DMSO	CHCl ₃	CH ₃ OH	(CH ₃) ₂ CO
CF-PDMSR ₁	s	s	s	sl	sl
CF-PDMSR ₁ -Th ₁	s	s	sl	s	s
CF-PDMSR ₁ -Th ₂	s	s	sl	s	s
CF-PDMSR ₁ -Th ₃	i	hsl	hsl	hsl	hsl
CF-PDMSR ₂	s	s	s	sl	s
CF-PDMSR ₂ -Th	s	s	sl	sl	s
CF-PDMSR ₃	s	s	s	s	s
CF-PDMSR ₃ -Th	s	s	sl	s	s
CF-PDMSR ₄	s	s	s	s	s
CF-PDMSR ₄ -Th	s	s	sl	s	s

s: soluble, sl: slightly soluble, hs: hot soluble, hsl: hot slightly soluble, i:insoluble

Çizelge 4.6' daki verilerden PDMS modifiye reçinelerin ThCCl ile modifikasyonları sonucu erime noktalarının yükseldiği ve yapıya giren tiyofen grupları yüzünden molekül ağırlıklarının yükseldiği gözlenmiştir.

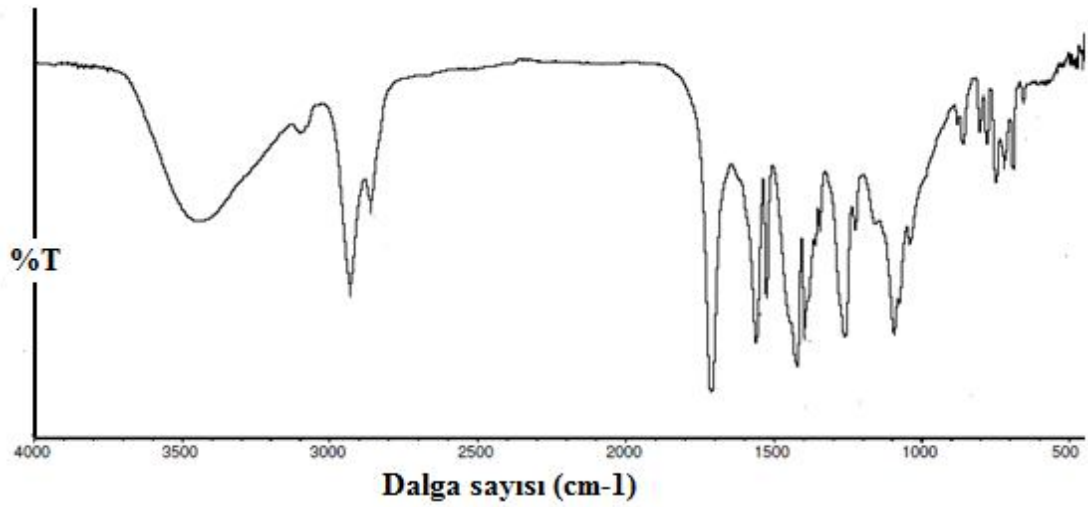
Çizelge 4.6 : PDMS modifiye reçinelerin ve ThCCl ile olan modifikasyonlarının molekül ağırlığı ve erime noktası değerleri.

Reçine	T _g ^b	T _m ^b	M _n ^c	M _w ^c
	°C		g/mol	
CF-PDMSR ₁	-	90	3640	3700
CF-PDMSR ₁ -Th ₁	96	204	3650	3800
CF-PDMSR ₁ -Th ₂	185	-	3900	4000
CF-PDMSR ₁ -Th ₃	70	117	-	-
CF-PDMSR ₂	-	80	3460	3520
CF-PDMSR ₂ -Th	130	231	3500	3580
CF-PDMSR ₃	-	98	3150	3460
CF-PDMSR ₃ -Th	104	-	3200	3500
CF-PDMSR ₄	-	125	3480	3420
CF-PDMSR ₄ -Th	56	-	4080	4240

b: DSC'den hesaplanan c:GPC'den hesaplanan

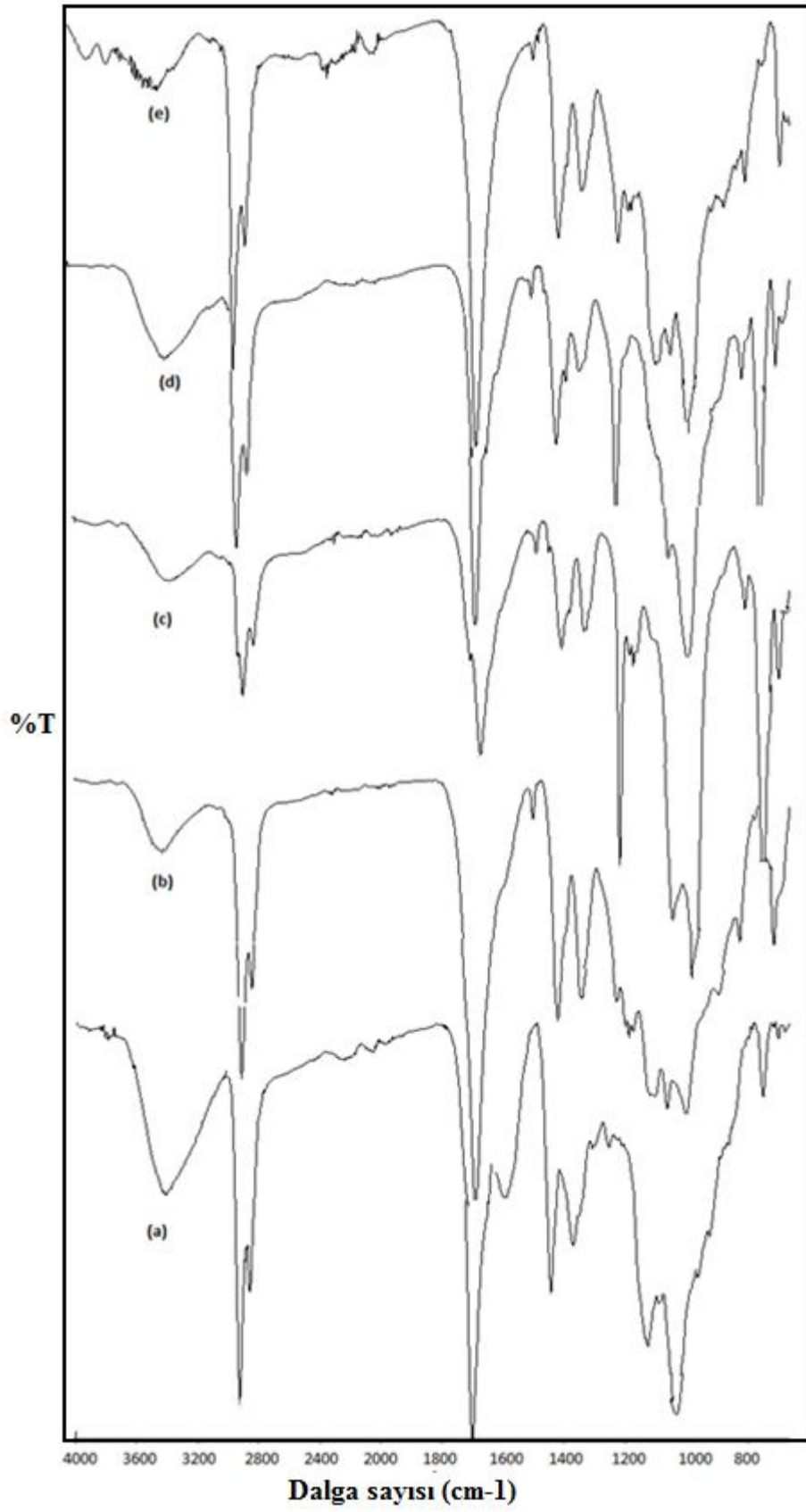
Şekil 4.10' da görülen CF-PDMSR₁-Th₃' e ait FT-IR spektrumunda 3435 cm⁻¹' de metilol gruplarına bağlı yayvan bir OH piki görülmektedir. 3050 cm⁻¹' de aromatik H' lerin gerilme hareketinden gelen bir pik, 2931-2862 cm⁻¹' de alifatik C-H

gerilmesine ait pikler, 1712 cm^{-1} 'de ester ve keton $\text{C}=\text{O}$ gerilmesi, 1524 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}=\text{C}$ gerilmesi, $1260\text{-}1224\text{ cm}^{-1}$ 'de ester $\text{C}-\text{O}$ bağına ait gerilmeler, 1093 cm^{-1} 'de aromatik $\text{C}-\text{H}$ düzlem içi eğilmesi, 859 cm^{-1} 'de alifatik $\text{C}-\text{H}$ düzlem dışı eğilmesi 758 cm^{-1} 'de ise aromatik $\text{C}-\text{H}$ düzlem dışı eğilmesine ait pikler görülmektedir. Bunlara ek olarak silisyum varlığından kaynaklı 1040 , 719 , 690 ve 657 cm^{-1} 'de $\text{Si}-\text{O}$ bağına ait, $805\text{-}779\text{ cm}^{-1}$ 'de ise $\text{Si}-\text{CH}_3$ bağına ait pikler görülmektedir.



Şekil 4.10 : CF-PDMSR₁-Th₃'ün FT-IR spektrumu.

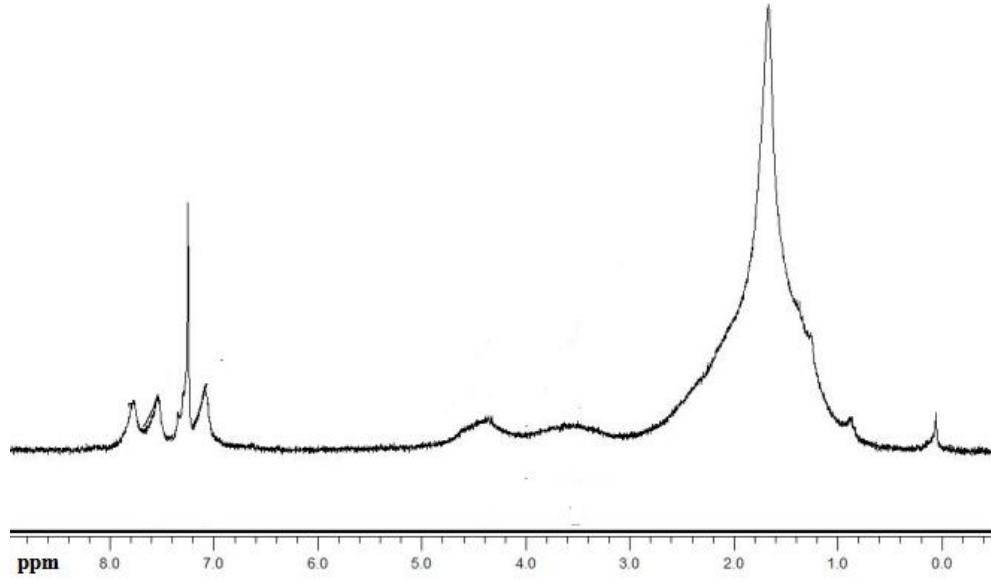
Şekil 4.11' de PDMS modifiye CF reçinelerinin ThCCl ile yapılan diğer modifikasyonlarına ait FT-IR spektrumları verilmiştir. Bunların da içerdikleri PDMS yüzdesi ve kullanılan ThCCl mol oranına bağlı olarak farklı pik alanlarına sahip olmakla birlikte CF-PDMSR₁-Th₃' e benzer karakteristik pikleri verdiği görülmektedir.



Şekil 4.11 : CF-PDMSR₁-Th₁ (a), CF-PDMSR₁-Th₂ (b), CF-PDMSR₂-Th (c), CF-PDMSR₃-Th (d) ve CF-PDMSR₄-Th (e)' ye ait FT-IR spektrumları.

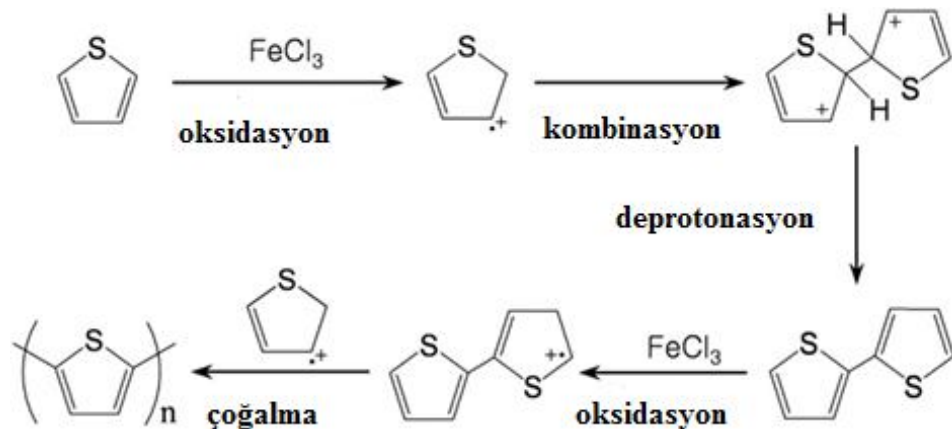
Şekil 4.12' de verilen CF-PDMSR₁-Th₃' e ait ¹H-NMR spektrumuna baktığımızda CF reçinesinin spektrumunda bulunan 1,3-2,3 ppm aralığındaki alifatik halkaya bağlı -CH₂ ve -CH- gruplarını gösteren ve 3-4,3 ppm aralığındaki metilol grubu protonlarını gösteren pikler burada da görülmektedir.

CF-PDMSR₁-Th₃' ün ¹H-NMR spektrumundan tiyofenin aromatik protonlarıyla reçinenin alifatik CH ve CH₂'lerinin integrasyon oranından 1 mol reçineye yaklaşık 4 mol tiyofenin bağlandığı tespit edilmiştir.



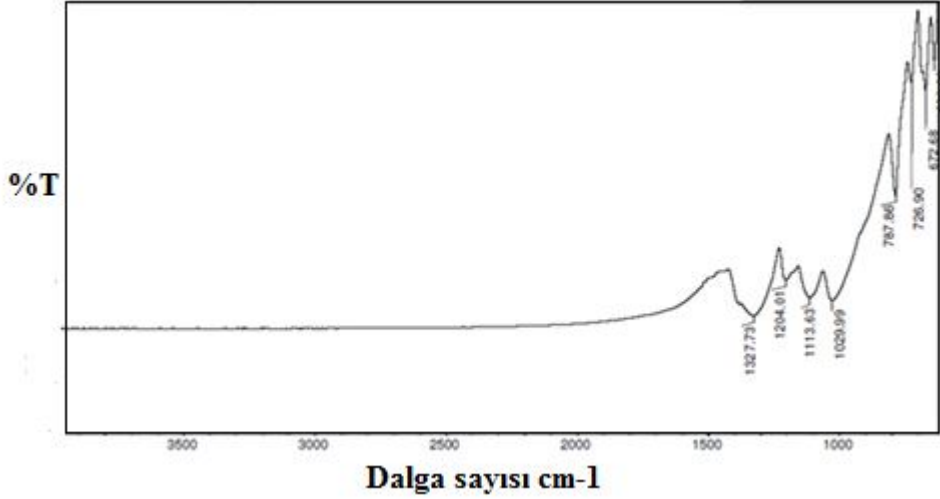
Şekil 4.12 : CF-PDMSR₁-Th₃'ün ¹H-NMR spektrumu.

4.5 Tiyofenin FeCl₃ ile Polimerizasyonu



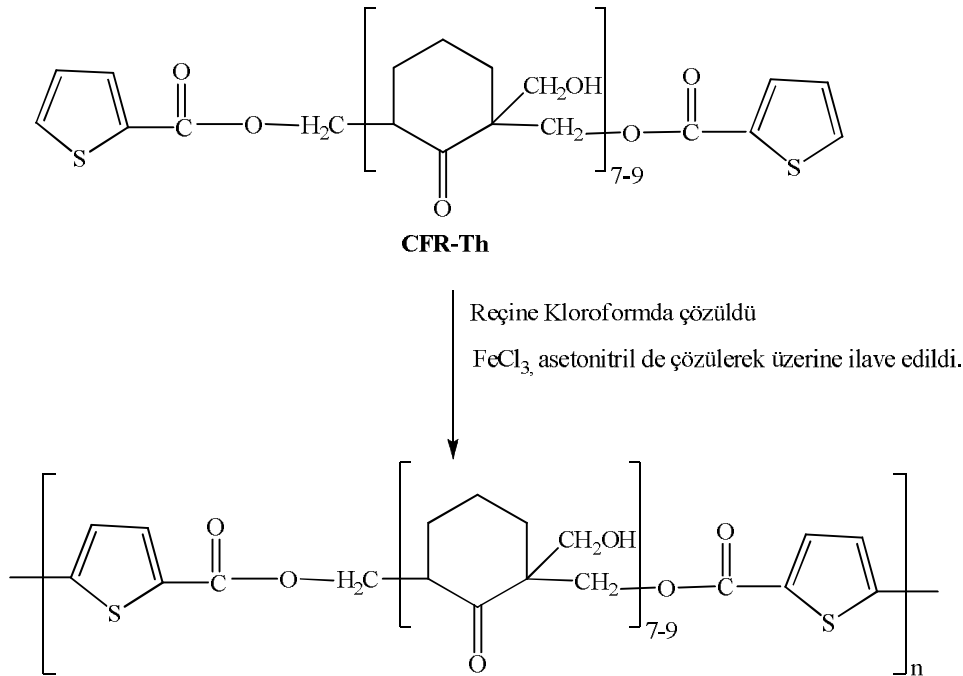
Şekil 4.13 : Tiyofenin oksidatif polimerizasyonu.

Şekil 4.14' te politiyofene ait FT-IR spektrumu verilmiştir. 1430 ve 1480 cm^{-1} de karakteristik C=C asimetrik ve simetrik halka stretchingleri görülmektedir. 1327 cm^{-1} 'deki pik tiyofen halkasındaki C-C stretching titreşimlerini gösterir. 1113, 1029 ve 787 cm^{-1} deki pikler C-H deformasyon titreşimlerini ve 726 cm^{-1} deki pik ise C-S stretching titreşimlerini gösterir.



Şekil 4.14 : Politiyofene (Pth) ait FT-IR spektrumu.

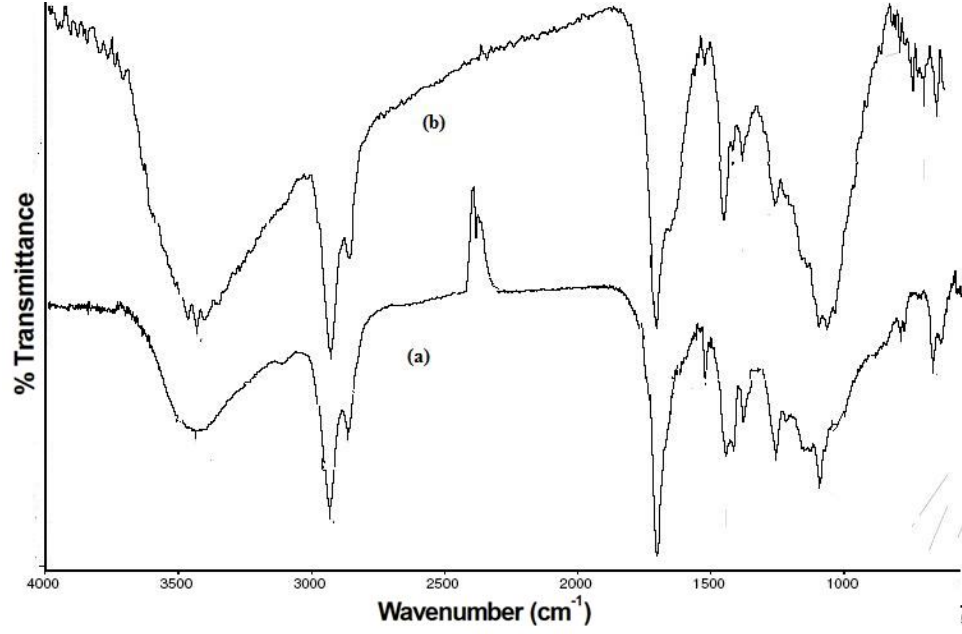
4.6 FeCl₃ ile Tiyofen Modifiye Reçinelerin Reaksiyonları



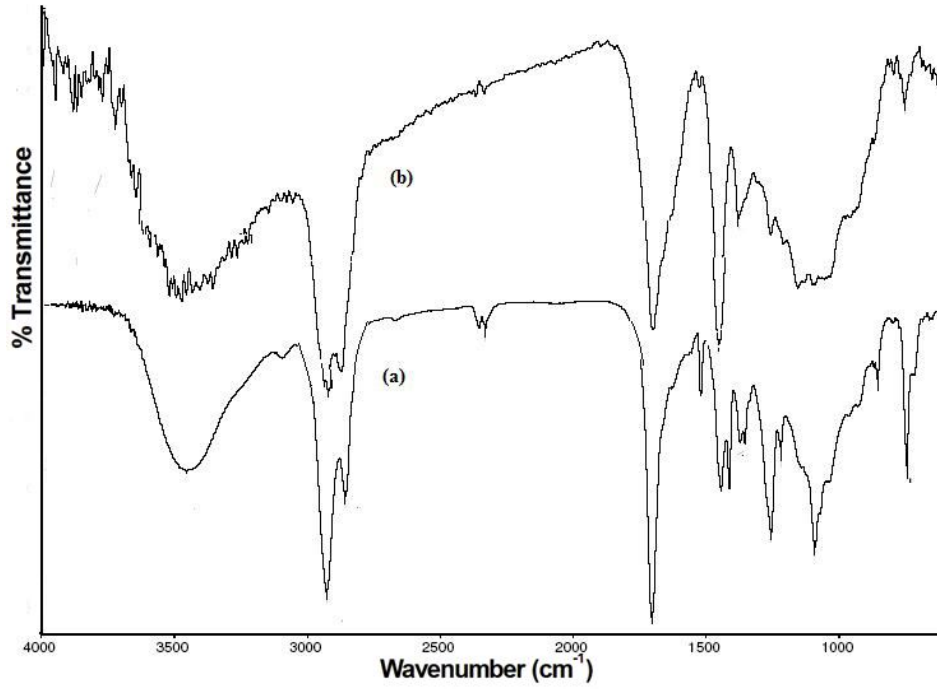
Şekil 4.15 : CFR-Th₁ ' in FeCl₃ ile reaksiyonu.

Şekil 4.16, şekil 4.17 ve şekil 4.18' de görülen zincir büyütme reaksiyonları gerçekleştirilen CFR-Th₁, CFR-Th₂ ve CF-PDMSR₂-Th ' ye ait FT-IR spektrumları,

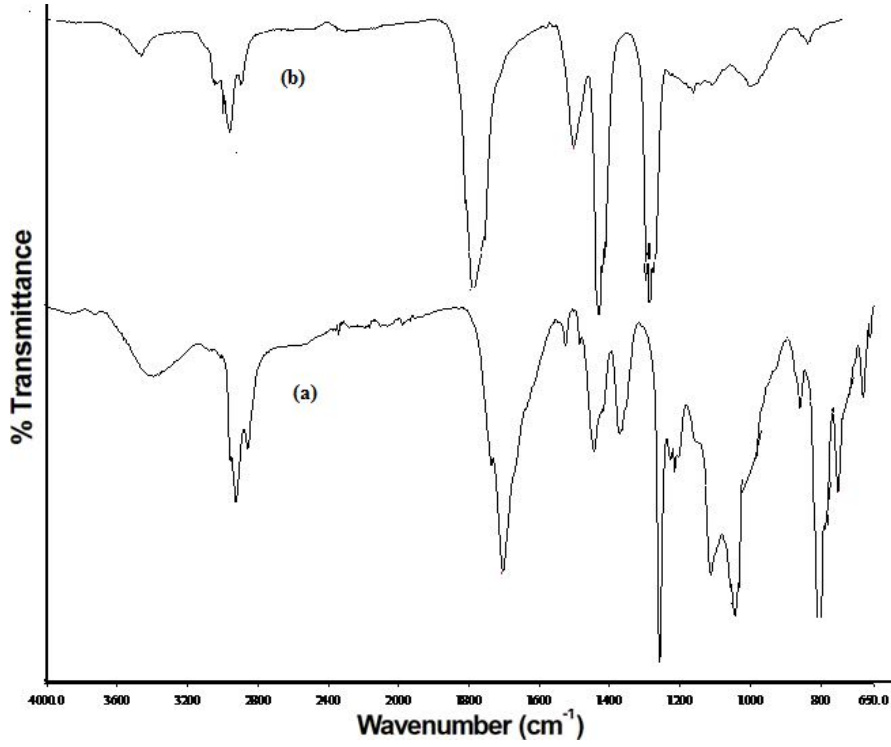
zincir büyütmesi gerçekleştirilmeyen reçinelerin spektrumları ile karşılaştırıldığında aromatikliğe ait 3030 cm^{-1} civarında görülen pikin her üç spektrumda da kaybolduğu ve yine aromatik C-H'lara ait $1000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki piklerde de belirgin bir azalma olduğu görülmektedir.



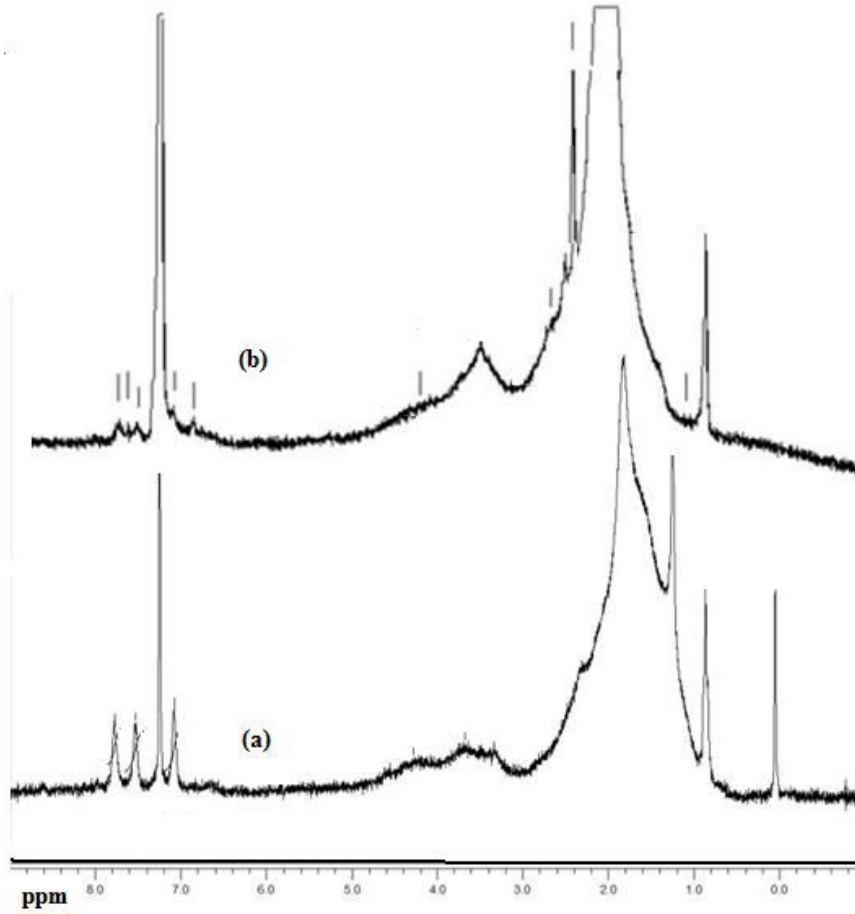
Şekil 4.16 : CFR-Th₂ (a)' nin ve CFR-Th₂' nin FeCl₃ ile zincir büyütme reaksiyonu sonucu oluşan ürünün (b) FT-IR spektrumları.



Şekil 4.17 : CFR-Th₁ (a)' nin ve CFR-Th₁' nin FeCl₃ ile zincir büyütme reaksiyonu sonucu oluşan ürünün (b) FT-IR spektrumları.

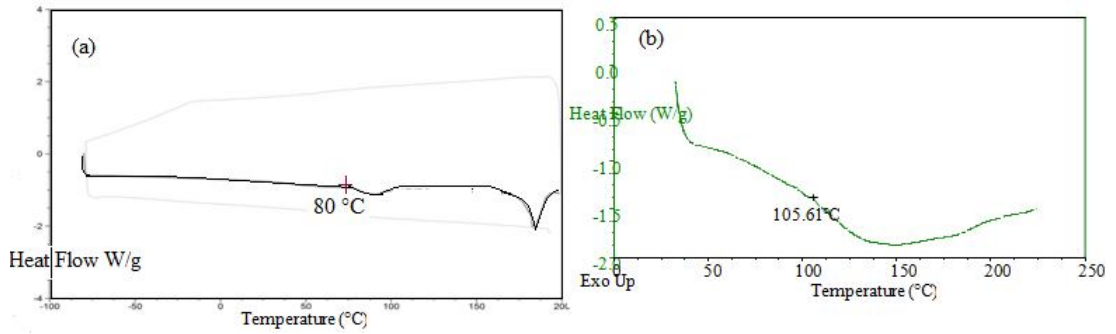


Şekil 4.18 : CFR-PDMSR₂-Th (a) ve CF-PDMSR₂-Th' nin FeCl₃ ile zincir büyütme reaksiyonu sonucu oluşan ürünün (b) FT-IR spektrumları.

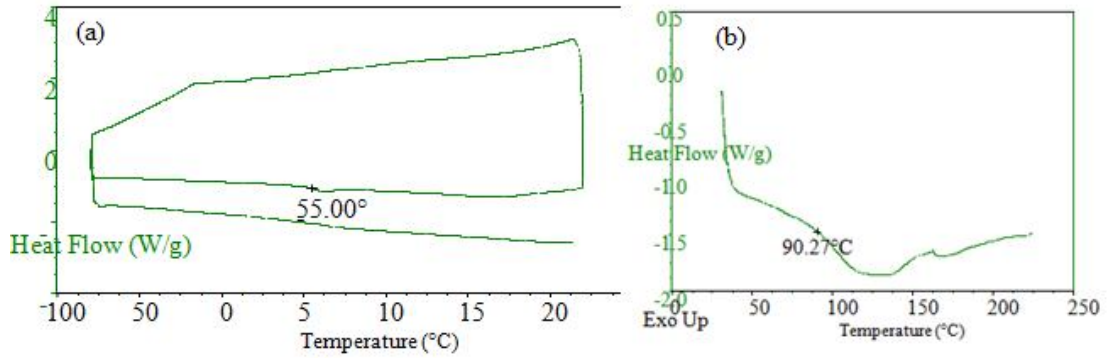


Şekil 4.19 : CFR-Th₁ (a) ve CFR-Th₁' in FeCl₃ ile zincir büyütme reaksiyonu sonucu oluşan ürünün (b) ¹H-NMR spektrumları.

Şekil 4.19' daki ^1H -NMR spektrumlarından hesaplandığında CFR-Th₁' in aromatik protonlarına ait pik integrasyonlarının zincir büyütmesi gerçekleştirilen reçinede yaklaşık 2.5 kat azaldığı tespit edilmiştir.

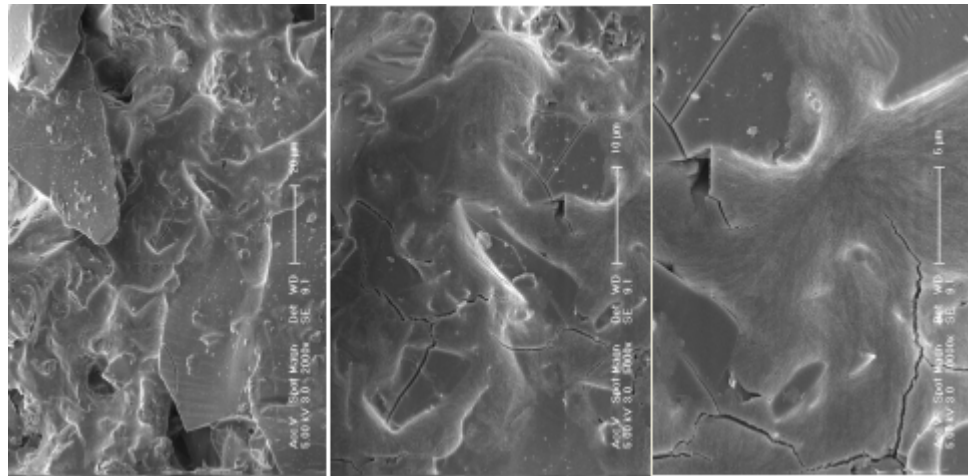


Şekil 4.20 : (a) CFR-Th₂, (b) FeCl₃ ile zincir büyütmesi gerçekleştirilen CFR-Th₂' ye ait DSC diyagramları.

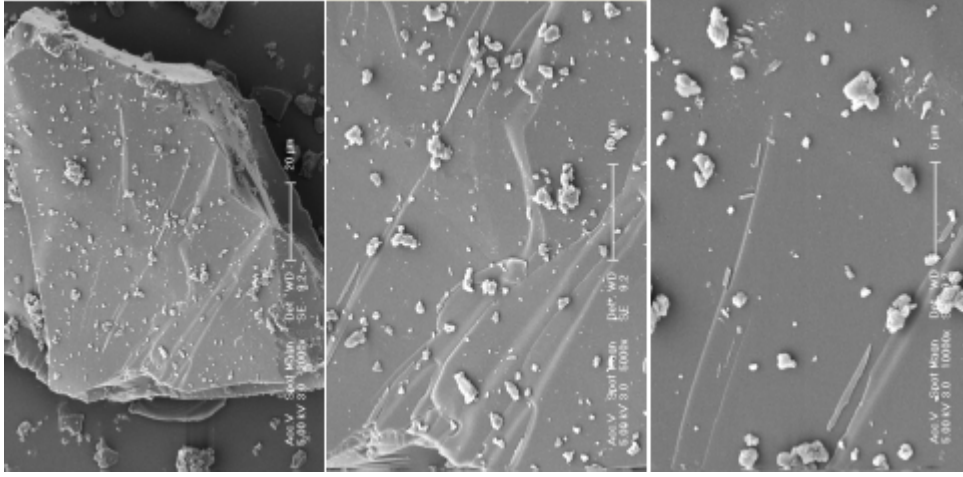


Şekil 4.21 : (a) CFR-Th₁, (b) FeCl₃ ile zincir büyütmesi gerçekleştirilen CFR-Th₁' e ait DSC diyagramları.

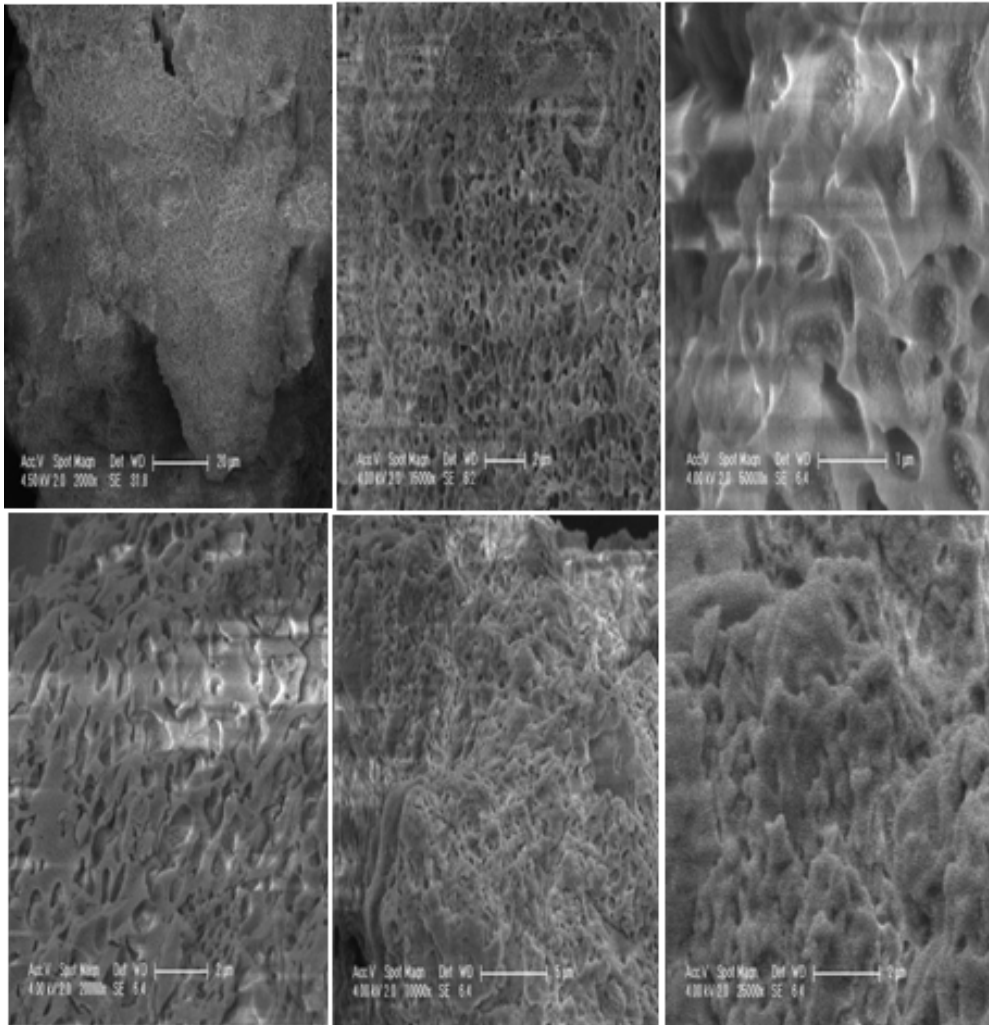
Şekillerde (4.20, 4.21, 4.22, 4.23) verilen DSC diyagramlarında zincir büyütmesi gerçekleştirilen CFR-Th₂ reçinesinin T_g değeri 80 °C' den 105 °C'ye, CFR-Th₁ reçinesinin T_g değeri 55 °C' den 90 °C' ye yükselmiştir.



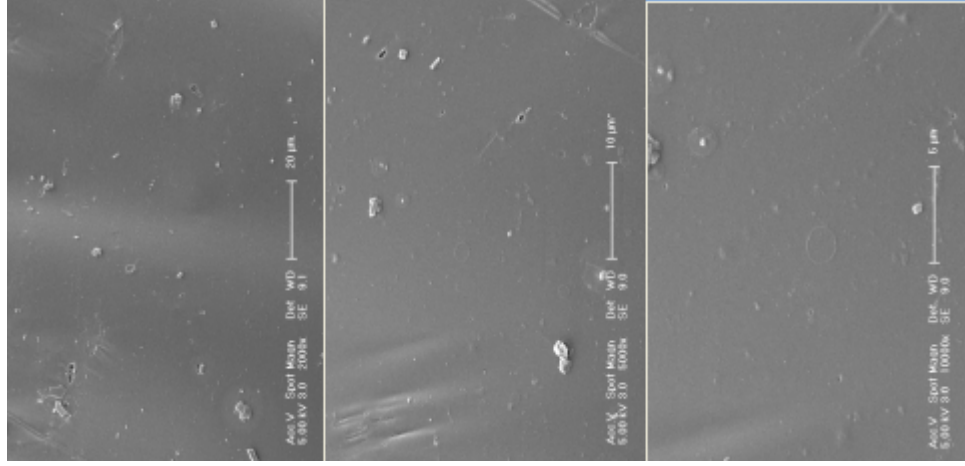
Şekil 4.22 : CFR-Th₁' e ait SEM görüntüleri.



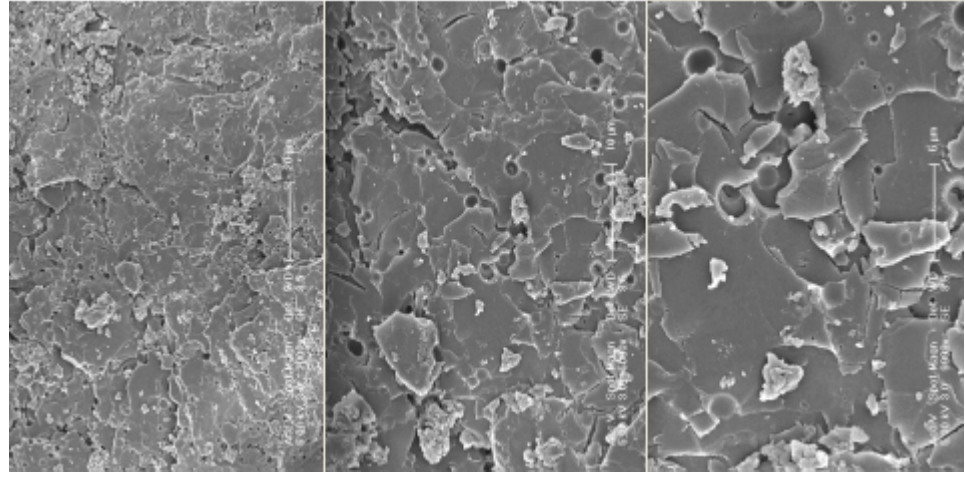
Şekil 4.23 : Zincir büyütmesi gerçekleştirilen CFR-Th₁' e ait SEM görüntüleri.



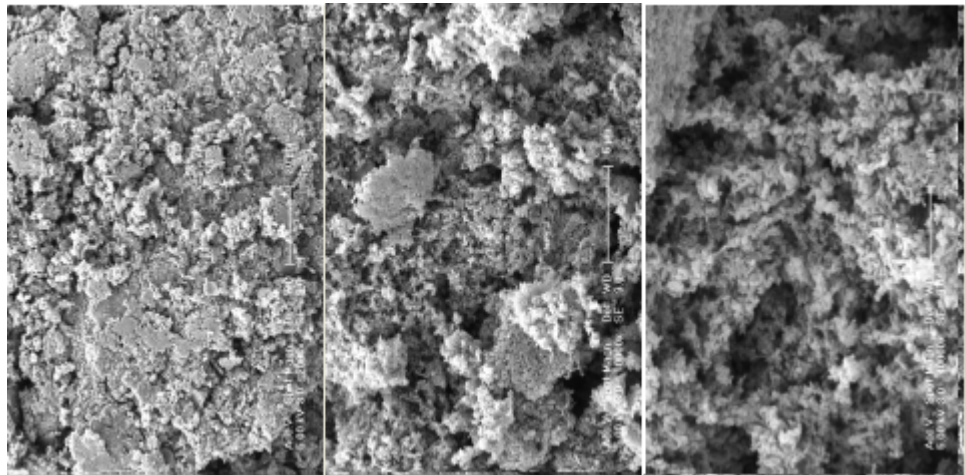
Şekil 4.24 : Zincir büyütmesi gerçekleştirilen CFR-Th₂' ye ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.25 : CF-PDMSR₂-Th' ye ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.26 : Zincir büyümesi gerçekleştirilen CF-PDMSR₂-Th' ye ait SEM görüntüleri.



Şekil 4.27 : Politiyofen' e ait SEM görüntüleri.

Sonuç olarak sikloheksanon formaldehit (CF) reçinesi ve PDMS ile değişen ağırlık yüzdellerinde modifiye edilmiş CF reçineleri farklı oranlarda ThCCl ile reaksiyona

sokulmuştur. Bunun sonucunda sekiz adet tiyofen içeren yeni ketonik reçine sentezlenmiştir.

Alifatik bir bileşik olan sikloheksanon formaldehit reçinesinin $-OH$ gruplarından faydalanılarak reçineye ester bağları ile elektroaktif ve aromatik özellik taşıyan tiyofen bağlanmıştır. Yapıya giren tiyofen grupları T_g ve T_m değerlerinde artışa neden olmuştur.

Ayrıca tiyofenin ve bazı modifiye reçinelerin $FeCl_3$ ile oksidasyon reaksiyonu da çalışılmış ve reçinelerin zincir büyütülmesi yapılmıştır. Bu reaksiyon bize reçinelerin iletken monomerlerle kopolimer yapmak için kullanılabilecek yeni bir reçine olduğunu da kanıtlamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Akar, A. ve Kızılcan, N.**(1996). “Modification of Acetophenone - Formaldehyde and Cyclohexanone-Formaldehyde Resins” J. Appl. Polym. Sci. **60**, 465-476.
- [2] **Ateş, E. ve Kızılcan, N.**(2011). “Aniline And Oligoaniline Modified Cyclohexanone Formaldehyde Resins” Pigment & Resin Technology, **40**, (No 1), 29-35.
- [3] **Kızılcan, N. ve Ustamehmetoğlu, B.**(2005). J. Appl. Polym.Sci, 96, 618-624.
- [4] **Kızılcan, N., Hocaoglu, B. ve Ustamehmetoğlu, B.**(2011). Pigment & Resin Technology, **40**(3), 143-153.
- [5] **Houlihan, W.J. ve Nielsen, A.T.**(1968). “Aldol Condensation” Organic Reactions, **16**, 1-40.
- [6] **Kızılcan, N.**(1995). “Modifiye Keton /Aldehit Reçineleri”, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*
- [7] **Ho, P.T.** (1979). “Aldol Reaction of Lineer Aldehydes with Formaldehyde” , Can J.Chem. **57**, 381.
- [8] **Masataka, N. ve Yasuhiro, O.**(1970).“Aldol Condensations of Isobutylaldehyde with Formaldehyde” , C.A. **73**, 34798.
- [9] **Gerhard, S. ve Tummes, H.**(1972). “Hydroxy Pivalaldehyde” Ger.Offen 20456 669.
- [10] **Andreas, W., Wenning, A. ve Glöckner, P.**(2007). “Preparation of Ketone-Formaldehyde Resins” Patent US7, 183, 372, B2.
- [11] **Decorative Coating for Candles** (1990). C.A. **113**, 99531k
- [12] **Cung, W. ve Blank, Norman, E.**(1990). (Grace W.R. and Co), Eur. Pat. Appl. E. P 364738 10pp “Caster oil-based polyoxyalyleylene-poluretaners for uderbody coating and the like “ C.A. **113**, 99531k.
- [13] **Akar, A., Galioğlu O. ve Kızılcan, N.**(1993). “Modified Cyclohexanone-Formaldehyde and Acetophenone – Formaldehyde Resins” J. Appl. Polym.Sci. **50**, 577-584.
- [14] **Ateş, E.**(2005). “Ketonik Reçinelerin Modifikasyonu” *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*.
- [15] **Kızılcan, N.**(1990).“Ketonik Reçinelerin Modifikasyonu” *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*
- [16] **Nakamura, N. ve Saeki, Y.**(1979). Jpn.Kokai Tokkyo Koho **7,957,590**,1979. Chem.Abstr. **91**, 141830 m.

- [17] **Bochkareva, N., Gonchar, N. R., Kondaurova, L. I., Kosareva, E. P. ve Chetkov, N. S.** (1981). U. S. S. R. , 891 709 Chem. Abs. (1982). **96**, 2011064.
- [18] **MİTSUI.** (1983). Petrochemical Ind. Ltd. Jpn. Kpkai Tokkyo Koho JP. **5**, 811, 511, (8,311,551)
- [19] **Nakane , S., Yoshida, A. ve Takayashi, S.** (1987). Jpn. Kokai Tokkyo Koho Jp. **62**,179,847 (87,179,847) C.A. (1988).**108**, 9590y.
- [20] **Akar, A. ve Kızılcan, N.** (2005). Journal of Applied Polymer Science Vol. **98**,97-101
- [21] **Tamküpeli, Ö.** (2004). “Floresans Özellikli Ketonik Reçineler Sentezi”, *İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*
- [22] **Akar, A. ve Kızılcan, N.** (1997). “Chain Extention of Ketonic Resins” Macromolecular Symposia **122**,349-354.
- [23] **Akar, A., Kızılcan, N. ve Uyanık, N.** (1998) “ABA Type Block Copolymers containing Poly(dimethylsiloxane) and Ketonic Resin” J. Appl. Polym. Sci. **67**, 643.
- [24] **Akar, A. ve Kızılcan, N.** (1998). “Chain Extended Cyclohexanone-Formaldehyde and Acetophenone-Formaldehyde Resins” J. Appl. Polym. Sci. **70** ,655-663.
- [25] **Kızılcan, N., Hocaoglu, B. ve Ustamehmetoğlu, B.** (2011) “Polymerization of carbazole-9-carbonyl chloride modified cyclohexanone formaldehyde Resin” Pigment & Resin Technology, **40** (No. 3), 143-153.
- [26] **Kızılcan, N., Ustamehmetoğlu, B. ve Yazıcı, P.** (2011) “Polymerization of carbazole-9-carbonyl chloride modified methyl ethyl ketone formaldehyde Resin” Pigment & Resin Technology, **40**, (No. 4), 211- 221.
- [27] **Akar, A., Kızılcan, N., Uyanık, N. ve Yıldırım, H.** (1991) , “Preparation of Block and Graft Copolymers by Peroxycarbamates”, Angew. Makromol. Chem. , **191**, 1-13.
- [28] **Kızılcan, N., Uyanık, N. ve Yalçınkaya, H.** (2001). Poly (dimethyl siloxane)-Containing Five-Block-Copolymers: Effects of Resin Blocks, Surface Coatings International Part B: Coating Transactions, **84**,B4,243-336.
- [29] **Kızılcan, N.**(1999), “Ketonic Resins As Free Radical Photoinitiators” J. Appl. Polym. Sci., **72**,927-934.
- [30] **Kızılcan, N. ve Akar, A.** (2002) , “Oligomeric Benzoin Photoinitiators”, J.Appl. Polym. Sci.
- [31] **Ergun, S., Kızılcan, N. ve Önen, A.**(2006),“Block Copolymers of Cyclohexene Oxide.”
- [32] **Yusufoğlu, A., Çelik, H. ve Hasdemir, B.** (2001). Deneyisel Organik Kimya İST. ÜNİ., **71**,161.
- [33] **Dehler, M. ve Holmberg, K.,** (1987). “High Solids Alkyd Resins” 56-72.

- [34] **Akar, A. ve Öztürk, T.** (1988). “Modification of Cyclohexanone-Formaldehyde Resin” *Die Angew. Macromolecular Chemie* **156**, 49-58.
- [35] **Akar, A., Acuner, A., Hızal, G. ve Öztürk, T.** (1989). “Copolymer of Cyclohexanon-Formaldehyde resin and Polystyrene”, *Die Angew. Makromol. Chem.*
- [36] **Greene, R., Street, G.B. ve Süter, L.J.** (1975). *Phys. Rev. Lett.* **34**, 577.
- [37] **Shirakawa, H., ve Ilkeda, S.** (1971). *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12**, (1974) **11**.
- [38] **Saraç, A.S., Ustamehmetoğlu, B., Mustafaev, Erbil C. ve Uzelli, G.** (1995). “Oxidative Polymerization of Pyrrole in Polymer Matrix”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **33**, 1581-1587.
- [39] **Schafer, H.** (1983). Dissertation, Universität Göttingen, Göttingen.
- [40] **Billingham, N.** (1989). *Adv. Polym. Sci.* **90**, 4.
- [41] **Baughman, R. H., Shacklette, L.W., Salaneck, W. R., Clark, D. T. ve Samuelsen, E.J.** (1990), (eds): *Science and Applications of Conducting Polymers*, A. Hilger, New York, 47.
- [42] **Ellis, J. R.,** (2001). “Commercial Applications of Intrinsically Conducting Polymers”, 489.
- [43] **Hünig, S., et al. ve Naturoforsch, Z.** (1988). *A Phys. Chem. Kosmophys.* **44 A** (1989) 825; *Synth. Met.* **27 B** 181.
- [44] **MacDiarmid, A. G. ve Kaner, R. B.** (1983). *Electrochemistry of Polyacetylene, Application to Rechargeable Batteries*, 689.
- [45] **H. Naarmann, ve W. Heckmann** (1986) BASF Plastics, Research and Development K VX 8611, Ludwigshafen, R. Bittihn, *Makromol. Chem. Sym.* **8** (1987) 51.
- [46] **Mair, H. J. ve Roth, S.,** (eds): *Electrisch leitende Kunststoffe*, Hanser Verlag, München 1989, 59, 89, 105, 137, 149, 237.
- [47] **Kanicki, J.** (1986). *Polymeric Semiconductor Contacts and Photovoltaic Applications*, **124**, 543.
- [48] **Soga, K. ve Ikeda, S.** (1982). *Catalytic Properties of Conducting Polymers*, in **22**, 661.
- [49] **Weddingen, G.** (1998). *H. Suhr*, 545.
- [50] **Nobel Symp.** (1991). NS 81, Lulea, Sweden.
- [51] **D.T. Clark** (1980), 161.
- [52] **Akar, A. ve Kızılcan, N.** (2003). *Die Ang. Macromol. Chem.*, **266-199**, 1-6
- [53] **Ateş, E. ve Kızılcan, N.** (2011-in print) “4-Vinyl aniline modified cyclohexanone formaldehyde resins” *Pigment & Resin Technology*.
- [54] **Kızılcan, N., Tamküpeli Ö. ve Ustamehmetoğlu B.,** (2005). *J. Appl. Polym. Sc.*

- [55] **Houwink, R.** (1949). “Elastomers and Polymers”, Elsevier Publishing Co., New York, **2**, 88-118.
- [56] **Groenendaal, L.B., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H. ve Reynolds J.R.** (2000) *Adv Mater* **12**, 481.
- [57] **Guimard, N.K., Gomez, N. ve Schmidt, C.E.** (2007).*Prog Polym Sci.* **32**, 876.
- [58] **Takechi, K., Shiga, T., Motohiro, T., Akiyama, T., Yamada, S. ve Nakayama, H., et al.**(2006) *Sol Energy Mater Sol Cells* **90**, 1322.
- [59] **Mastragostino, M., Paraventi, R. ve Zanelli.** (2000). *A. J Electrochem Soc.*, **147**, 3167.
- [60] **Liang, H.** (2009).*Appl Catal B-Environ*, **86**, 8.
- [61] **Kong, F., Wang, Y., Zhang, J., Xia, H., Zhu, B. ve Wang Y, et al.** (2008). *Mater Sci Eng B*;**150**, 6.
- [62] **Argun, A.A, Cirpan A. ve Reynolds JR.** (2003).*Adv Mater* **15**, 1338.
- [63] **Möller, S., Perlov, C., Jackson, W., Taussig, C. ve Forrest SR.** (2003). *Nature*;**426**, 166.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Merve İSTİF

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 16.01.1986

Lisans: İstanbul Üniversitesi-Kimya Bölümü (2005-2009)

Lise: Güner Akın Lisesi (Y.D.A) (2000-2004)