ÖZET

Doktora Tezi

POLİ(BENZAZOL) TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE BAZI FİZİKOMEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İlkay ÖZAYTEKİN

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
2007, 121 Sayfa

Jüri:

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Tevfik ATALAY
Prof. Dr. Emine KILIÇ
Prof. Dr. Mehmet SEZGİN
Doç. Dr. Ahmet GÜLCE

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan simetrik dialdehitlerden tereftaldehit hariç diğer dialdehitler [4,4'-diformilbifenil, bis(4-formilfenil)eter ve bis(4-formilfenil)disülfür] literatürlere göre sentezlendi. Dialdehitler ile hidroksil amonyum hidroklorürün bazik ortamda alkol çözeltisi içerisindeki reaksiyonundan oksim bileşikleri [tereftalaldoksim, 4,4'-bifenildialdoksim, bis(4-formaldoksim fenil)eter ve bis(4-formaldoksimfenil)disülfür] elde edildi. Daha sonra bu oksim bileşiklerinin $CHCl_3$ veya CCl_4 ile çözeltileri içerisinden klor gazı geçirilerek tereftalohidroksamoil klorür, 4,4'-bis(fenilhidroksamoil klorür), 4,4'-bis(fenil hidroksamoil klorür)eter ve 4,4'-bis(fenilhidroksamoil klorür)disülfür bileşikleri sentezlendi.

p-substitüe aromatik hidroksamoil klorürlerin bazı simetrik amin bileşikleri ile reaksiyonundan, polibenzazol (polibenzoksazol ve polibenzimidazol) bileşikleri elde edildi. Bu orjinal kimyasal metotla elde edilen polibenzazol bileşikleri uygun saflaştırma metodlarıyla saflaştırıldı.

Dialdehit, oksim, hidroksamoil klorür ve polimerlerin yapıları Logaritmik Viskozite Sayısı, Elemental Analiz, FT-IR, ^{1}H-NMR, LC-Mass ve DTG-TGA teknikleri ile aydınlatıldı. Polimerlerin doplanmış hallerinin iletkenlikleri four-prob tekniği kullanılarak ölçüldü ve Gouy terazisi ile yapılan ölçümlerden polimerlerin bipoloron yapıda iletme mekanizmasına sahip oldukları belirlendi. Ayrıca, polimerlerin korozyona karşı dayanıklılığı ve adhezyon özellikleri de incelendi.

Anahtar kelimeler: Oksimler, Hidroksamoil klorür, Polibenzazoller

ABSTRACT

Ph D Thesis

SYNTHESIS OF POLY(BENZAZOLE) DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF SOME PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF THEM

İlkay ÖZAYTEKİN
Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisors: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
2007, page: 121

Jury:

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Tevfik ATALAY
Prof. Dr. Emine KILIÇ
Prof. Dr. Mehmet SEZGİN
Assoc. Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

In this study, except terephtaldehyde the others dialdehydes [4,4'-diformylbiphenyl, bis(4-formylphenyl)ether and bis(4-formylphenyl)disulfide] have been synthesized as in literature. Oxime compounds [terephthalaldoxime, 4,4'-biphenylendialdoxime, bis(4-formaldoximpheny)ether and bis(4-formaldoxim pheny)disülfide] were obtained by the reaction of dialdehyde compounds and hydroxylaminohydrochloride in alcohol solution. After that terephthalohydroxamoyl chloride, 4,4'-bis(phenylhydroxamoyl chloride), 4,4'-bis(phenylhydroxamoyl chloride)ether and 4,4'-bis(phenylhydroxamoyl chloride)disulfide were synthesized by passing Cl_2 gas through $CHCl_3$ or CCl_4 solutions of this oxime compounds.

Polybenzazol (polybenzoxazole and polybenzimidazole) compounds obtained by the reaction between p-substitute aromatic hydroxamoylchlorides with some symmetric amin compounds (3,3'-dihydroxybenzidine, 3,3'-diaminobenzidine and 1,2,4,5-tetraaminobenzene). Poly(benzazole) compounds obtained with original chemical methods were izoleted.

Dialdehyde, oxime, hydroxamoyl chloride and polymers were characterized by inherent viscosity, Elemental Analyses, IR, , ^{1}H-NMR, LC-Mass and DTG-TGA. Conductivity measurements of the doped polymer were performed using a four probe method and from the Gouy balance magnetic measurements it was found that polymers were bipolaron conducting mechanism. And then adhesion and resistant against corrosion properties of synthesized polymers were examined.

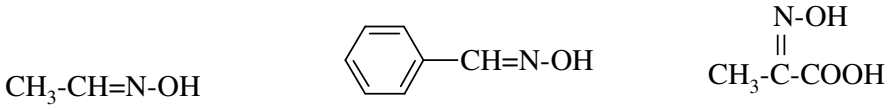
Key words: Oximes, Hydroxamoylchloride, Polybenzazoles

1. GİRİŞ

1.1. Oksimler

1.1.1 Oksimler Ve Özellikleri

Oksimler aldehit ve ketonların bazik ortamda hidroksilamin hidroklorür ile verdikleri kondenzasyon ürünü olarak tanımlanabilir. Genel formülleri RCH=NOH veya R_1R_2CNOH olarak gösterilirler. Oksim kelimesi oksi-imin kelimelerinin kısaltılmasından ileri gelmektedir. Oksimler türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi (asetaldoksim, asetonoksim, benzaldoksim), ana grup keton ve aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile de isimlendirilmektedir. İlk oksim çalışması Meyer tarafından 1882 de yapılmıştır. Aşağıda bazı oksimlerin isimlendirilmeleri verilmiştir.

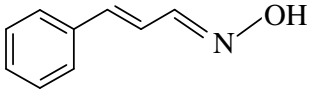


CH_3-CH=N-OH

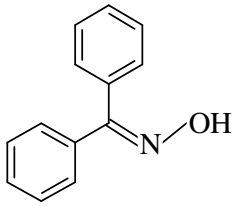
Asetaldoksim

Benzaldoksim

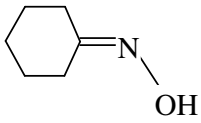
2-Hidroksiiminopropiyonik asit



Sinnemaldehit oksim



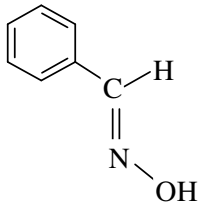
Benzofenon oksim



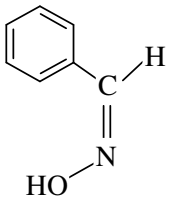
Siklohekzanon oksim

Oksimler genellikle renksiz, orta derecede erime noktasına sahip maddelerdir. Oksimler amfoter özellik göstermektedir. Asitlik özellikleri OH grubundan, bazik özellikleri ise C=N grubundan kaynaklanmaktadır. Bu yüzden suda az, sulu NaOH de çok çözünürler ve CO_2 ile çökerler. Basit oksimlerin pKa'ları 10 ile 12 arasında (Brady ve Chokshi 1929), *vic*-dioksimlerin ise 7 ile 10 arasında değişmektedir (Green ve Saville 1956). α-Keto grubu, oksimlerde asitlik gücünü artırmaktadır ve bu yüzden α-dioksimler, monooksimlerden daha kuvvetli asittir (Ungnade ve ark 1963).

Oksimler ve türevlerinin geometrik özellikleri izomerleri *syn* ve *anti* ön ekleriyle belirtilmektedir (Smith 1966). *Syn-* ön eki oksim grubunun çift bağı etrafındaki H ve OH ile aynı tarafta, *anti-* ön eki ise zıt tarafta olması halinde kullanılır.

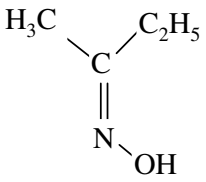


syn-Benzaldoksim
e.n: 35°C

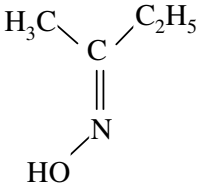


anti-Benzaldoksim
e.n: 132°C

Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde ise grupların ayırt edilmesi gerekir. Referans alınan gruba göre isimlendirme değişebilir. Örneğin etil metil ketoksimi iki şekilde isimlendirebiliriz (Moller 1966).

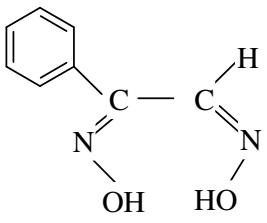


syn-Etil metil ketoksim
veya *anti*-Metil etil ketoksim

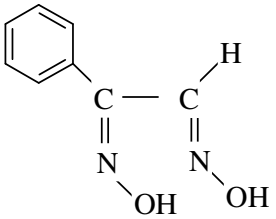


syn-Metil etil ketoksim
veya *anti*-Etil metil ketoksim

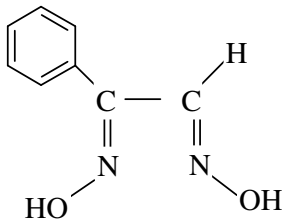
vic-Dioksimlerin izomerleri ise, OH gruplarının, birbirlerinin pozisyonlarına göre *syn-*, *amphi-* veya *anti-* şeklinde kullanılmaktadır (Burakovich ve ark 1971).



syn-Fenilglioksim
e.n.: 212-214˚C

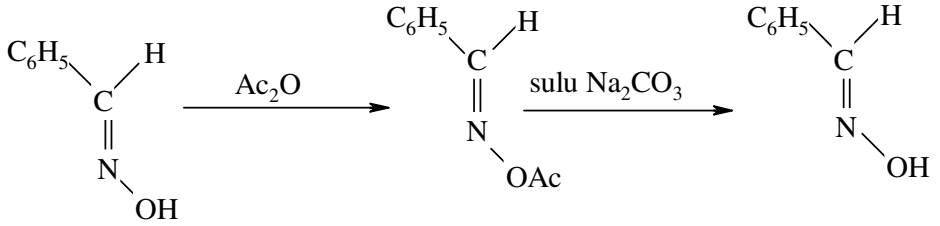


amphi-Fenilglioksim
e.n.: 164-166˚C

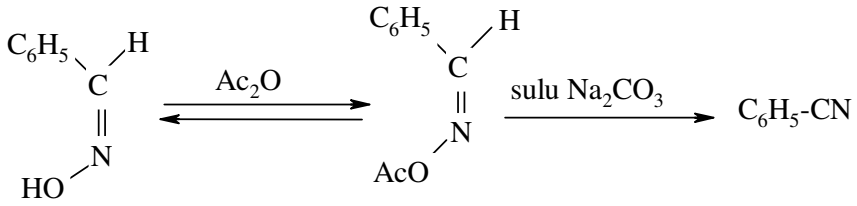


anti-Fenilglioksim
e.n.: 243-244˚C

Oksimlerin *syn-* veya *anti-* formunda bulunmaları fiziksel ve kimyasal özelliklerinde büyük değişiklikler meydana getirir. Örneğin *syn-* ve *anti-* benzaldoksimin erime noktaları farklı olduğu gibi kimyasal reaksiyonlara karşı olan davranışları da farklıdır. *syn*-Benzaldoksimin açillenmesiyle elde edilen açil türevi zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine rağmen, *anti* izomerinin açil türevi nitril oluşturur. Aldoksimlerin *anti* konfigürasyonu organik reaksiyonlar için tercih edilen bir durumdur. Birçok katılma ve ayrılma reaksiyonları *anti* durumunda meydana gelir.

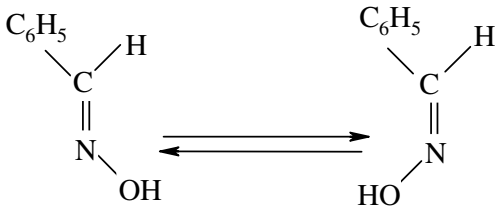


syn-Benzaldoksimin açillenme ve geri dönüşme reaksiyonu



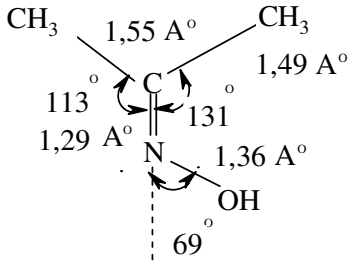
anti- Benzaldoksimin açilleme ve nitrile dönüşüm reaksiyonu

Oksimlerin *syn-* ve *anti-* izomerleri birbirlerine kolayca dönüşebilir. Örneğin aldoksimlerin izomer dönüşüm enerjileri 0,5-5 kcal/mol arasında değişmektedir.

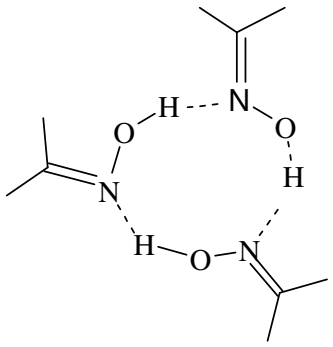


syn-Benzaldoksim *anti*-Benzaldoksim

Oksimlerin yapılarının aydınlatılmasında X-ışınları kristolografi yöntemi oldukça çok kullanılır. Örneğin asetonoksimin bağ açıları ve uzunlukları aşağıdaki gibi bulunmuştur (Bierlein ve Lingafelter 1951).



Asetonoksim molekülünde bağ yapısı



Asetonoksimin trimer yapısı

Oksimlerin IR spekturumlarında, (C=N) ve (N-O) bağlarına ait gerilme absorbsiyonları sırasıyla 1600-1665 cm^{-1} ve 940-985 cm^{-1}'de ortaya çıkar (Smith 1965). Aldonitronların ν(C=N) absorbsiyonu 1570-1590 cm^{-1}'de, ketonitronların ise ν(C=N) absorbsiyonu 1600-1620 cm^{-1} 'de ve ν(N-O) 1170-1280 cm^{-1}'de azo bileşiklerine benzer şekilde verirler.

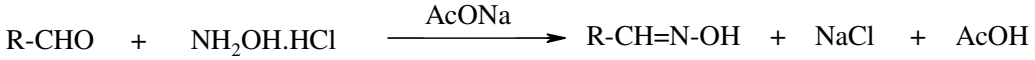
Oksimlerin ^{1}H-NMR spekturumlarında fenil halkası 7-7,5 ppm, (=N-H) protonu 4,5-5,5 ppm, OH protonları ise 10-12 ppm civarında görülmektedir.

1.1.2. Oksimlerin Elde Edilme Metotları

Oksimlerin bir çok farklı elde edilme metotları vardır. Bu çalışmada önemli olan üç metot üzerinde durulmuştur.

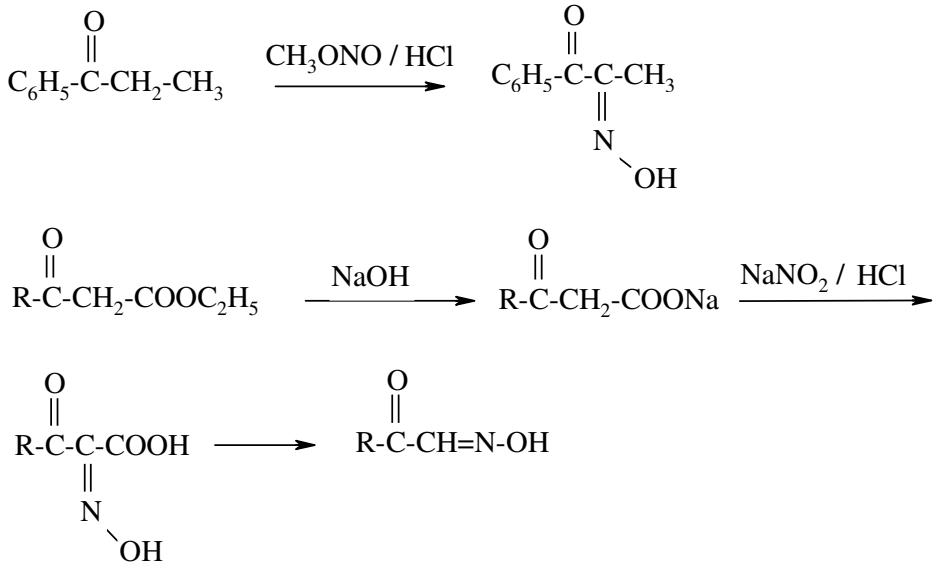
a) Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Oksimler için en basit sentez yöntemi aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonudur. Reaksiyon, alkollü ortamda, kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında ve bazik ortamda gerçekleştirilir. Reaksiyonun verimi oldukça yüksektir (Semon 1946).



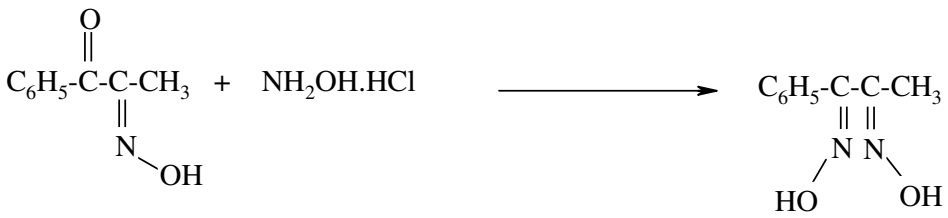
b) Nitrosolama Reaktifleriyle

Bu metot, α- keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça çok kullanılmaktadır. Aktif metilen gruplu keton veya keto esterlerden faydalanılır (Touster 1953). Reaksiyon hem asidik hem de bazik ortamlarda yapılır. Bazik ortamlarda alkil nitritler kullanılır.



İkinci örneğimizde, önce α-ketoesterler hidroliz edilerek keto asitlerin tuzu oluşturulur. Sonra sodyum nitrit ve asit ile muamele edilerek α-keto oksim oluşturulur.

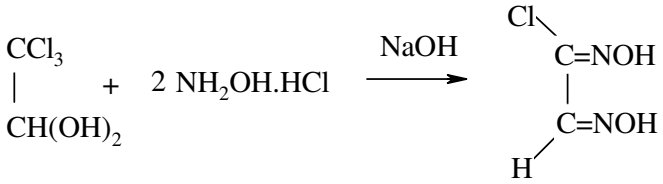
Yukarıdaki reaksiyonlara göre elde edilen α-ketooksimler, hidroksilamin ile tekrar oksimlendirilerek, *vic*-dioksimler elde edilebilir.



α-keto oksim *vic*-dioksim

c) Kloralhidrat ile Hidroksilamin Reaksiyonu

vic-dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliokşim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Hesse ve Krehbiel 1955, Gök 1981)

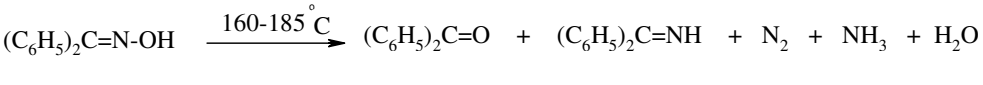


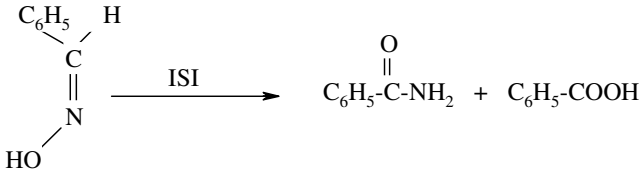
1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

Oksimler fonksiyonel gruba sahip olmaları dolayısıyla çeşitli reaksiyonlar verirler. Bu reaksiyonlardan bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

a) Isı ve ışık etkisi

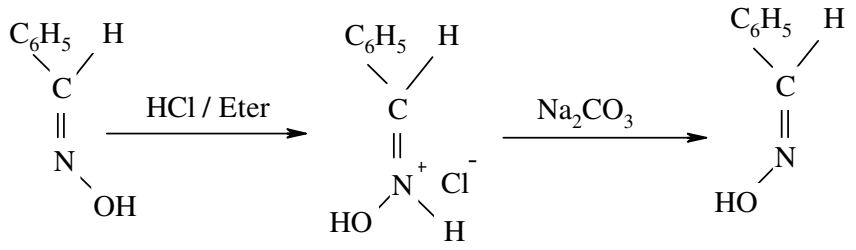
Oksimler genellikle kararlı bileşikler olarak bilinirler. Ancak her kimyasal maddede olduğu gibi oksimlerde de ısı ve ışık etkisiyle bozunma gerçekleşebilir. Örneğin benzofenonoksimde ayrışma sonucu azot, amonyak benzofenon ve imin bileşiklerini oluştururken, *anti*-benzaldehitoksim ise benzamit ve benzoik asite ayrışır (Lachman 1943).





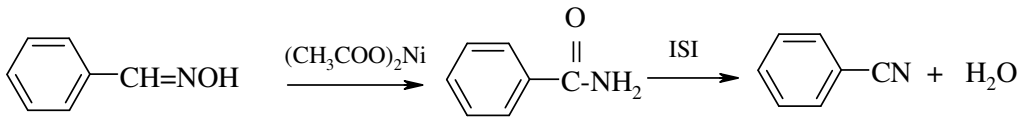
b) Asitlerin Etkisi

Oksimler derişik mineral asitli ortamda çözünürler. Ancak asitli çözelti seyreltilecek olursa kolaylıkla çökerler. S*yn* ve *amfi* izomerleri derişik HCl ile *anti*-izomerlerine dönüşürler (Theilacker ve Chou 1936).

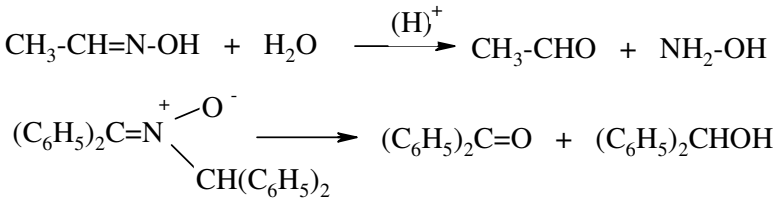


syn-benzaldoksim *anti*-benzaldoksim

Oksimler kuvvetli asitlerle ısıtılırlarsa amitlere ve bunların su kaybetmesiyle de nitrillere dönüşürler. Bu reaksiyonda nikel asetat katalizör olarak kullanılmaktadır (Field ve ark 1961).

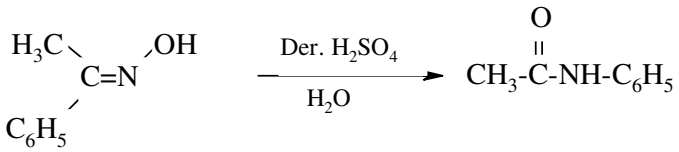


Seyreltik asitler oksimleri hidrolizleyerek karbonil bileşiğine ve hidroksil amine dönüşürler (Hückel ve Sachs 1932). Reaksiyonun hidroliz hızı pH'a bağlıdır. Örneğin aseton oksim için hidroliz hızı pH 2-3 arasında maksimum değerde iken, pH 5'de sıfırdır. Oksim türevlerinden O- alkil oksimler daha zor, nitronlar ise daha kolay hidroliz olurlar.

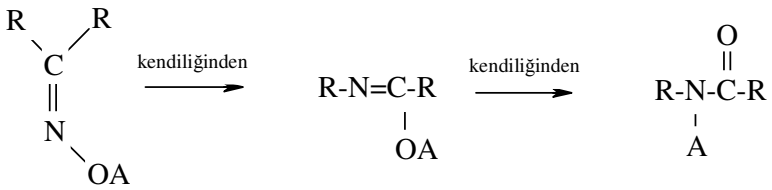


c) Beckmann Çevrimi ve Parçalanması

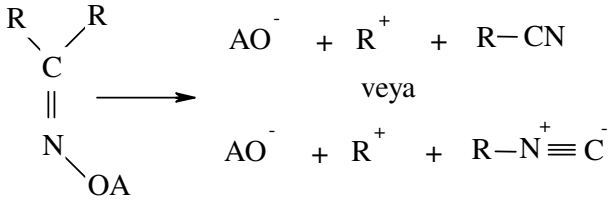
Beckmann çevrimi, oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonundan amite dönüşümüdür. Ketoksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit, gibi asitlerle veya fosforpentaklorür, difosforpentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grupları karbon atomu üzerine göç ederek, N-substitue amitler meydana gelir. Örnek olarak asetofenon oksim, derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak asetanilidi verir (Tüzün 1999).



O-Açil oksimler üzerinde yapılan çalışmalarda ise çevrilmenin herhangi bir katalizöre gerek kalmadan, karanlık bir ortamda kendiliğinden meydana geldiği görülmüştür.

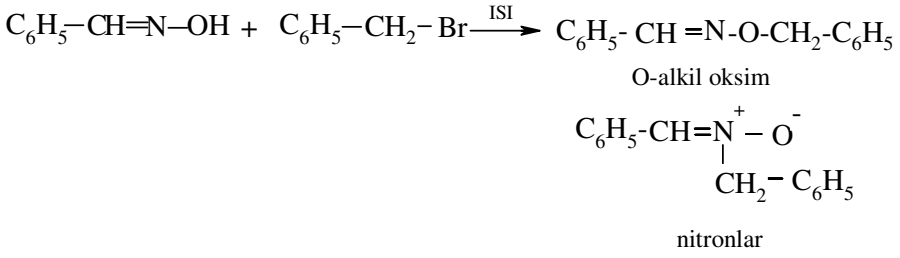


O-açil oksimlerin parçalanması aşağıdaki denkleme göre olmaktadır. Parçalanma ürünlerinden biri yeterince kararlı ise o zaman parçalanma gerçekleşir. Ayrılan ürünler birbirine transtırlar. Aksi taktirde Beckmann çevrimi olur. Oluşan katyon yeterince kararlı değil ise veya kararlı hale getirilemiyorsa çevrim ara ürünü olan $R\text{-}C^{+}\text{=}N\text{-}R$ meydana gelir ve parçalanma olmaz.



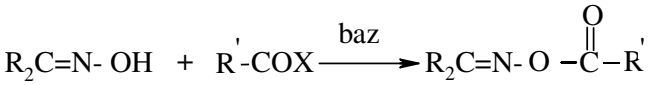
d) Alkilleme ve Açilleme Reaksiyonları

Oksimlerin alkil halojenürlerle reaksiyonundan O-alkil oksim türevleri elde edilir. Bu reaksiyonda yan ürün olarak, O-alkiloksimin yanında nitronlar da meydana gelir.



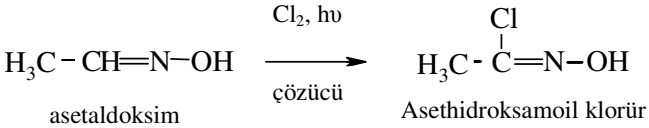
Oksimlerin C=N bağı, bazik karakterli olduğundan dimetil sülfat gibi iyonize olmamış maddelerle reaksiyona girerek nitronları verirler (Smith 1962).

Oksimler açilleme reaktifleri ile genellikle kolay elde edilen mono açil türevlerini verirler (Scholl ve Kacer 1903, Heilbron ve Bunbury 1965). Ancak açiller kuvvetli asit karakteri taşıdıklarından bu reaksiyonun daha zor olduğu da bilinmektedir. Oksimlerin açilleme reaktifleriyle verdikleri bileşiklerin hepsi O-açil yapısındadır. N-açil oksimler daha kararsız olduklarından kolaylıkla çevrime uğrayarak O-açil yapısına dönüşürler.

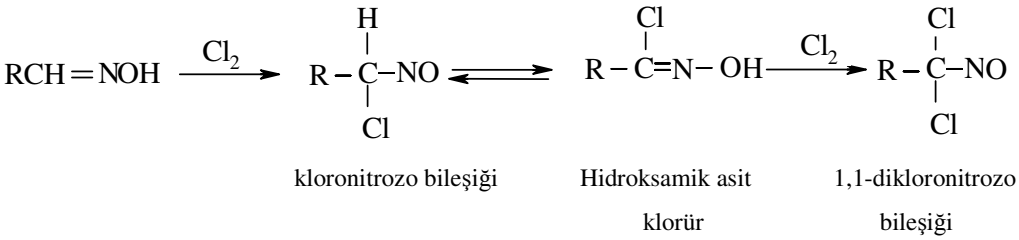


e) Hidroksamik Asit Klorürleri

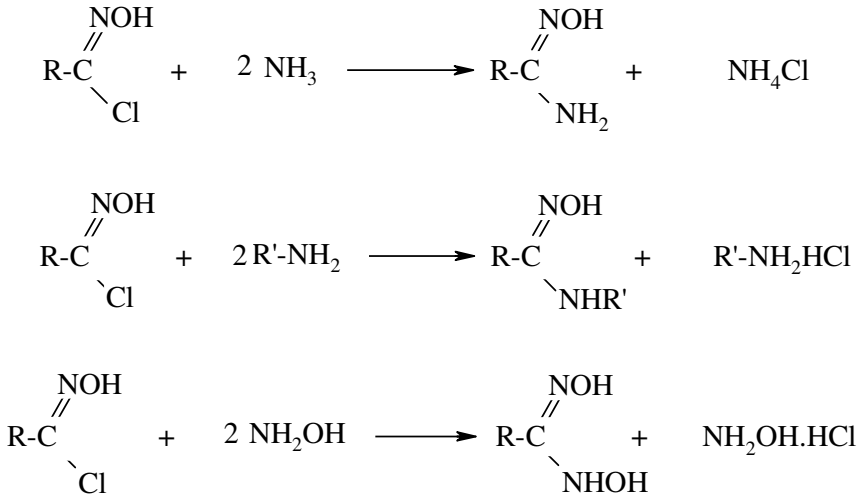
Oksimlerin uygun bir çözücü içerisinde çözülüp, soğuk ortamda klorlanmasıyla oksim klorürleri yani hidroksamoil klorürler elde edilirler. Örneğin asetaldoksimin klorlanmasıyla asethidroksamoil klorür elde edilir.



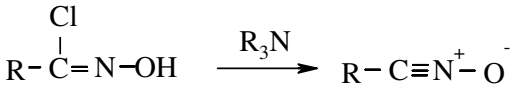
Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O ve N atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitrazo bileşiklerini oluştururlar. Bu reaksiyonda ilk etkinin oksijene mi yoksa azot atomuna mı ait olduğu bilinmemektedir. Bu ilk basamaktan sonra 1,3 veya 1,2 halojen değişimi olmaktadır. Nitrozo bileşiklerinin mavi renkli oluşu, oksimlerin kalitatif tayinini mümkün kılmaktadır. Aldoksimlerin normal klorlanmasından klor nitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamikasit klorürleri meydana gelir. Eğer klorlama daha fazla yapılacak olursa sararma ile kendinin gösteren bir bozunma ürünü olan 1,1 diklor nitrozo bileşikleri oluşur (Rheinbold ve Denold 1927).



Hidroksamoil klorürler çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi bünyelerinde bulunan klorürün yerine başka grupları alırlar. Amonyak nükleofilleri ile amidoksimleri, aminler ile N-sübstitüe amidoksimleri ve hidroksilaminlerle de hidroksilamidoksimleri verirler.



Hidroksamoil klorürlerin eliminasyon reaksiyonları alkali ve tersiyer aminler ile gerçekleştirilir. Reaksiyon sonunda nitril oksitler meydana gelir. Nitril oksitler çözelti ortamında soğukta kararlıdırlar. Oksim klorürlerinin verdiği reaksiyonları daha kolay verirler (Wiland 1907).



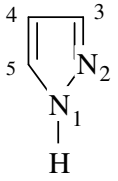
1.1.4. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin v.s. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Carlos ve David 1972, Lecterc ve ark. 1977, Lecterc ve ark. 1980). Yine sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik materyallerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin, polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir (Carlos ve David 1972).

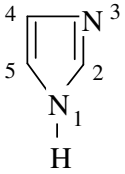
Ayrıca tereftalohidroksamoil klorür tekstil endüstrisinde, bakteri ve mantarları öldürmek amacıyla kullanılmaktadır (Anschel 1968).

1.2. Oksazol ve İmidazoller

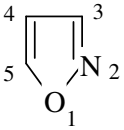
Oksazol ve imidazoller, beş halkalı ve iki heteroatomlu ve aromatik yapıya sahip bileşiklerdir. Bunlar bir azot veya oksijen atomunun bir metan (=CH) grubu ile yer değiştirmesi ile tiyofen, furan veya pirol bileşikleri olarak isimlendirilebilirler. İki metan (-CH=CH-) grubunun ile iki imino (-NH) veya bir imino (-NH) bir oksijen atomu ile yer değiştirmesi ile sırasıyla piridin ve izooksazol halkalı sistemleri oluşmaktadır.



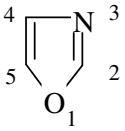
Pirazol



İmidazol

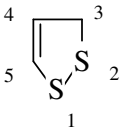


İzoksazol

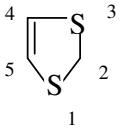


Oksazol

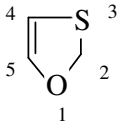
Basit halkalı sistemler sistamatik olarak adlandırılabilirler. Heteroatomların pozisyonları genellikle verilir ve sonunada –ole veya –olene eklenir. Bu ekler sırasıyla doymamış veya doymuş halkalılar olarak verilmektedir.



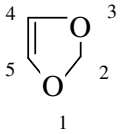
1,2-Ditiyol



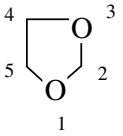
1,3-Ditiyol



1,3-Oksatiyol



1,3-dioksol



1,3-dioksolan

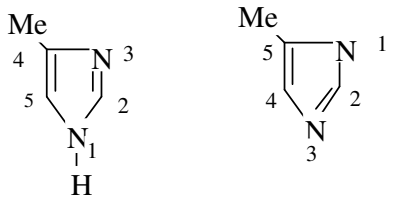
İki heteroatom içeren halkaların numaralandırılması kurallara göre olmaktadır. En düşük numaralandırma muhtemel olarak oksijen, kükürt, azot öncelik sırasına göre olmaktadır. Kesin farklılıklar olabilir. Bununla birlikte pirazol ve imidazollerin isimlendirilmesinde bu farklılıklar artmaktadır (Acheson 1976).

1.2.1. Oksazol Ve İmidazollerin Genel Özellikleri

1.2.1.1. İmidazol

İmidazol ilk olarak H. Debus (1858) tarafından glioksal ve amonyaktan hazırlanmış ve gliokzalin olarak isimlendirilmiştir. Bu isim kullanılmamakla birlikte daha çok imidazol ve iminazol kullanılmaktadır. Pirazolerin aksine imidazoller sıklıkla doğal olarak meydana gelmektedir.

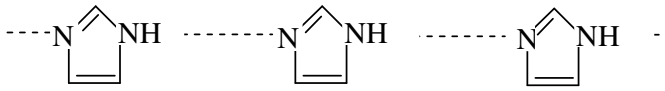
Erime noktası 90˚C olan imidazol kristalleri suda kolaylıkla çözünebildikleri halde petrol eterinde hiçbir şekilde çözünmezler. Tautomerik yapı göstermekle birlikte her bir halkada herhangi bir azot atomu üzerinde H atomu taşıyabilir. Örneğin 5-metilimidazol için birincisi 4-metil imidazol ikincisi ise 5-metil imidazol yazılabilir. Karışımları birbirinden ayırmak oldukça güçtür ve 4-(5)- metil imidazol olarak isimlendirilir.



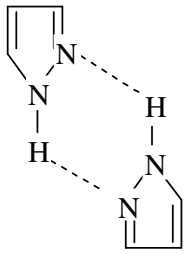
Tablo 1.1. Bazı azotlu heterosiklik bileşiklerin K.n., pKa ve pKb değerleri

Bileşik	Kaynama Noktası ˚C (760 mm Hg)	pKa	pKb
Piridin	115	5,6	-
Pirol	130-131	3,8	17,5
1-metilpirazol	127	2,1	-
Pirazol	187	2,5	14
1-metilimidazol	199	7,4	-
İmidazol	256	7,2	14,5

Tablo 1.1'deki kaynama noktalarındaki artış, hidrojen bağından kaynaklanmaktadır. Piridinde hidrojen bağı görülmemekle birlikte çok küçük oranda pirolde mevcuttur. 1-metilpirozol ve 1-metilimidazolde kaynama noktası aynı gruptaki türev bileşiklerininkinden oldukça düşüktür. Bu durum hidrojen atomunun 1 pozisyonunun önemini göstermektedir. Pirazol ve imidazol çözeltide bileşikleri halindedir.



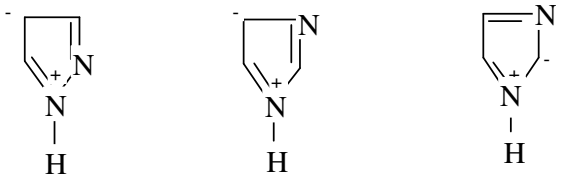
Poliimidazol molekülleri arasındaki hidrojen bağı

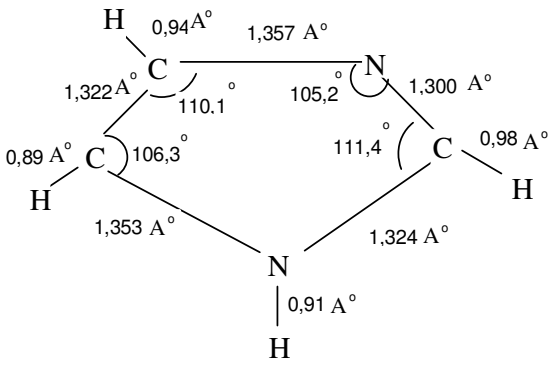


Bimoleküler imidazol yapısı

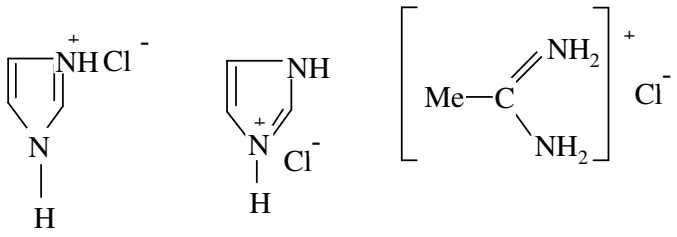
İmidazol ve bazı türevlerinin donma noktası beklenilenden %5 daha az olabilmektedir. Bu da 20 molekülün düzenli bir kümesinin oluştuğunu bize göstermektedir. Bu sonuçlar yukarıdaki şekil incelendiğinde, imidazolün polimoleküler olarak birleşmesi varsayımı üzerine en iyi hesaplamalardan yola çıkılarak verilmiştir. Aynı zamanda pirazol oluşurken büyük ölçüde bimoleküler kompleks oluşmaktadır (Pozharskii ve ark. 1966).

İmidazolün ortalama moleküler boyutları kendi molekülü üzerinden belirlenmemiştir. Fakat 5,5'-dietilbarbütirik asit ile imidazol halkasının yapmış olduğu kompleksden bu boyutlar bulunmuştur ve aşağıda gösterilmiştir (Hsu ve ark. 1974).





Pirazol ve imidazolün tahmin edilen iki kimyasal özelliği piridin ve pirolün bir bileşimi olmasıdır. İmidazol çoğunlukla kararlı kristal tuzları halindedir ve piridinden daha kuvvetli bazik özellik taşımaktadır. Amit yapısındaki rezonans molekülde anlatılmaktadır.



Asetamit Hidroklorür

Benzer yapılar pirazolden türetilen katyonlar içinde yazılabilir. Fakat aksine bu bileşik piridinden daha zayıf bazdır.

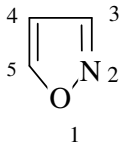
1.2.1.2. Oksazol

Oksazol bileşikleri kaynama noktası açısından piridin ve furan arasında bir değere sahiptir ve çok zayıf bazik özellik göstermektedirler. İzooksazol ve oksazolün pKa sabitleri sırası ile -2,03 ve +0,8 dir. Ayrıca oksijen atomunun elektronegatif etkisi sebebiyle piridine göre çok daha zayıf bazik karaktere sahiptir.



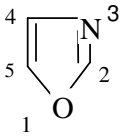
Furan

Kn: 31˚C



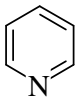
izooksazol

Kn: 95˚C



Oksazol

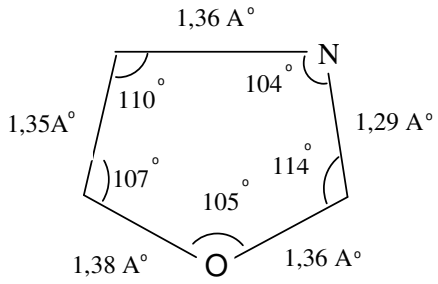
Kn: 69˚C



Piridin

Kn: 115˚C

Oksazol ve izooksazol piridine benzer bir kokuya sahiptir. Bu tip heterosiklik yapıların rezonans enerjileri ölçülememekle birlikte, sadece oksazolün bir kompleks türevinde halkaya ait boyutlar mevcuttur (Acheson 1976).



Hem izooksazol hem de oksazol, orta sıcaklıklarda derişik asitlere karşı kararlı olan furanın aksine, çok zayıf bazik özellik göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda bazen oksazol halkası net olarak açılmaktadır. Kuaterner tuzları halkalı sistemlerle alkilleme maddelerinin reaksiyonları sonucu elde edilmektedir. Oksazollere karşın alkillenmiş oksazoller oldukça kararlıdır. İzooksazol halkası ise şartlara bağlı olarak açılabilmektedir (Acheson 1976).

1.3. Poliazoller

1.3.1. Poliazoller ve Genel Özellikleri

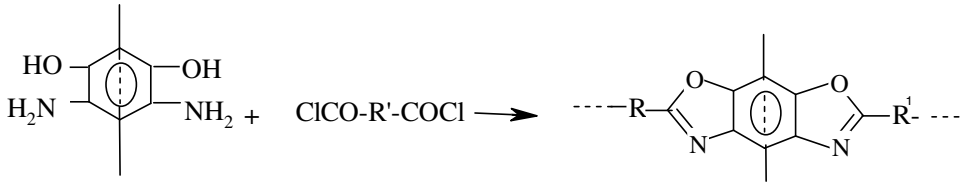
Poliazol polimerleri bir siklik azol ve m- veya p- fenilen veya diğer siklik arilen grubunu içeren yapılardır. Aromatik poliazoller genellikle organik çözücülerde çok az veya hiç çözünmezler ve bu durum bu bileşiklerin sanayideki uygulama

alanlarında bir dezavantajdır. Ancak kimyasal modifikasyonlar ile organik çözücülerdeki çözünmeyi ve fizikokimyasal özelliklerinin artması sağlanabilmektedir. Modifikasyon sonucunda bu bileşiklerin termal kararlılıklarında bir düşüş olmamaktadır (Korshak ve Teplyakov 1971)

Amorf yapıya sahip poliazoller düşük termal kararlılığına ve tetrakloretan-fenol karışımında çözünme özelliğine sahiptir (Hong 2006). Poliazollerin mekanik özellikleri makromoleküler yapılarına bağlıdır. Bu özellikler yapışkanlık, lif yapısı, yüzey kaplama, plastiğin camsılaştırılması gibi özelliklerdir. Bununla birlikte sürtünmeye karşı dayanıklılık göstermesi bakımından da uygulama alanına sahiptir. Ayrıca spesifik özellikleri olarak yarı iletken (Korshak ve Teplyakov 1971), sintilatör (Plummer ve Marvel 1964), ultraviyole absorblayıcısı (Korshak ve Teplyakov 1971) ve kimyasal katalizör (Overberger ve ark. 1965, Overberger ve ark.1967) olarak kullanım alanına sahiptir .

1.3.2. Poliazollerin Sentezi

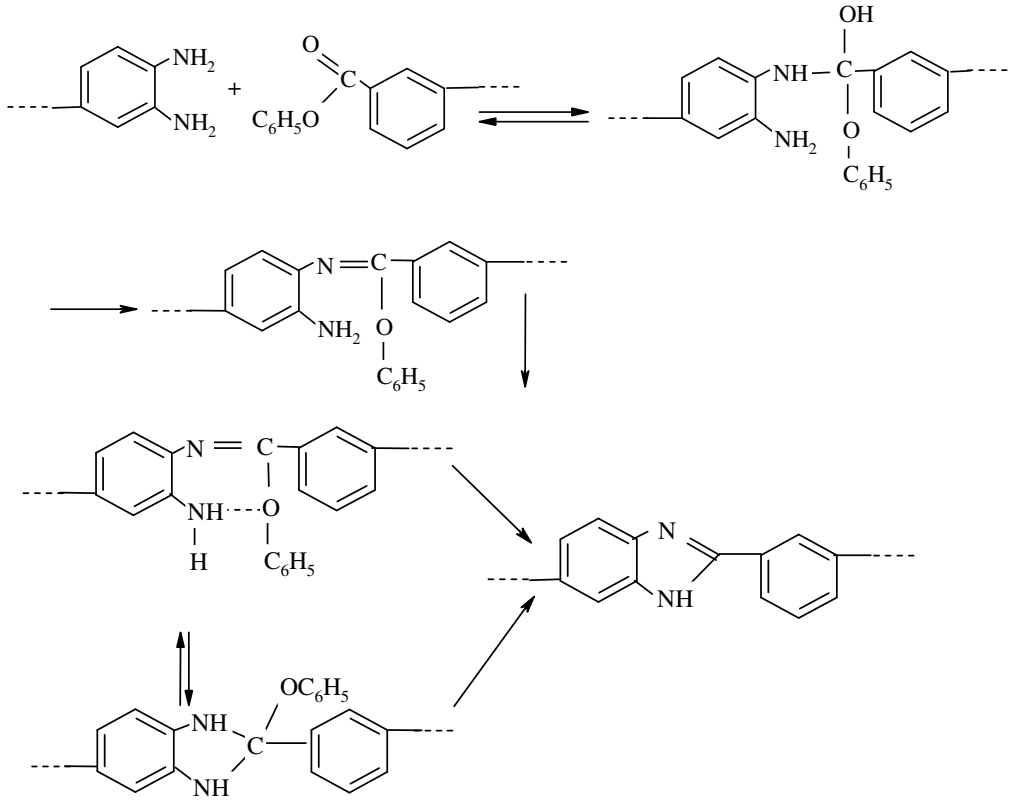
Poliazoller üzerine ilk bilgi 1941'de Prichard tarafından alifatik dikarboksilik asitler ile dihidrazinlerin etkileşimi ile oluşan poliaminotriazol sentezi ile olmuştur (Korshak ve Teplyakov 1971). Bununla birlikte dihidrazinlerin, asitklorürler, anhidritler ve izosiyanatların kullanılması ile de yüksek molekül kütlesine sahip poliazol polimerleri de sentezlenebilir (Vogel ve Marvel 1961, Iwakura ve ark. 1964, Dawans ve Marvel 1965, Fraser 1964). Yine polikondenzasyon reaksiyonu ile polibenzoksazoller ve polibenztiyazoller sentezlenebilir. Burada aromatik o-substitüentli nükleofiller (bis-o-aminofenoller ve onların klorohidratları) ile dikarboksilikasit diklorürlerin etkileşimi gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon bir polikondenzasyon olup aşağıda reksiyon gösterilmiştir (Hergenrother ve ark.1965, Kubota ve ark. 1964, Trischer 1967).



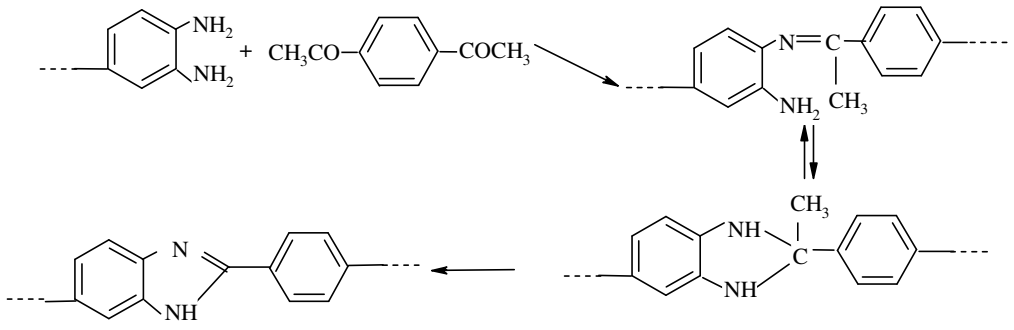
(-OH yerine -SH veya NH_2 getirilebilir.)

Çözelti ortamında diimidatların kullanılması ile polibenzimidazol, polibenztiyazol ve polibenzoksazollerin sentezi yapılmıştır. Bu reaksiyonda sentezin 100˚C'dan daha yüksek sıcaklıkta olması ve devamında da farkedilir ölçüde polisiklozasyon meydana gelmesi sözkonusudur (Korshak ve Teplyakov 1971).

Katı fazda sadece sıcaklığın değiştirilmesi ile poliazole sentezi gerçekleşmektedir. Bu çalışma da çok başarılı olarak uygulanmış, dikarboksilik asitlerin difenil esterleri ile monomer olarak tetraaminler kullanılarak polibenzimidazoller sentezlenmiştir (Vogel ve Marvel 1961, Korshak ve Teplyakov 1971, Izyneev ve ark. 1967). *Syn-* formunda molekül içi H-bağı oluşumu olmaktadır. Bu durumda çapraz bağlı veya dallanmış yapıların oluşumu engellenmektedir. Bu reaksiyonda difenil esterleri yerine diketonlar kullanılabilir(Gray ve ark. 1968).



Dikarboksilik asitlerin difenil esterlerinin polikondenzasyonu

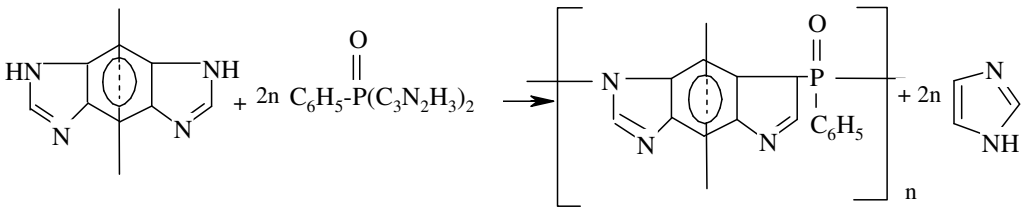


Diketonların polimerleşme reaksiyonu

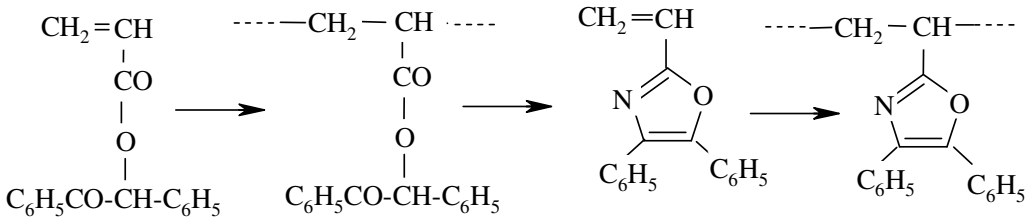
Dikarboksilik asitlerin difenil esterleri de polibenzoksazol sentezinde monomer olarak kullanılabilmektedir. Alifatik polioksazollerde bu şekilde katı fazda sentezlenebilmektedir (Moyer ve ark. 1965, Izyneev ve ark. 1967).

Polifosforik asit (PPA) ve oleum ortamında da polikondenzasyon ile polibenzimidazol, polibenzoksazol, polibenztiyazol ve poliokzadiazoller sentezlenmiştir (Mulvaney ve Marvel 1965). Bu metotta asidik monomer olarak dikarboksilik asit ve onun türevleri (ester, amit ve nitriller) kullanılmaktadır. Burada PPA, karbonil karbonundaki elektrofilliğini artırır ve birazda dehidratasyon maddesi olarak etkin bir rol oynamaktadır. Bununla birlikte PPA polimer ve monomer için son derece mükemmel bir çözücüdür. Oleum içerisindeki sentez de yine poliazole sentezine benzemektedir (Iwakura ve ark. 1965).

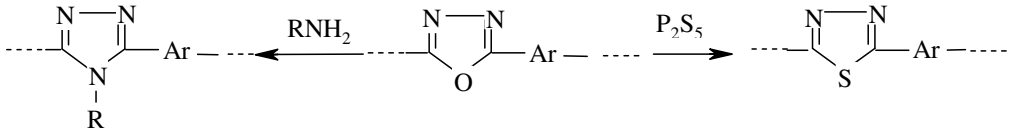
Azol halkası içeren monomerlerden poliazollerin sentezi de mümkündür. Reaksiyon sonunda oluşan polibenzimidazolün yapısında fosfor grubu da bulunmaktadır (Korshak ve Teplyakov 1971).



Poliazoller, vinil veya alkenil azollerden de sentezlenmiştir. Aşağıda bu senteze ait reaksiyon verilmiştir (Korshak ve Teplyakov 1971).



Polimer analoglarının konversiyonu ile de bir poliazolün diğer bir poliazol polimerine dönüşümü de söz konusudur. Poliazollerin sentezi üzerine bu reaksiyon ilk defa Krongauz ve çalışma arkadaşları tarafından 1971'de ortaya atılmıştır. Polioksadiazollerin PPA içerisinde, amin veya P_2O_5 ile reaksiyonu sonucu çeşitli substitüe politriazoller ve politiyodiazoller sentezlenmiştir. Anilin ile substitüyasyon 227˚C'de ve 34-36 saatte başarılı olarak gerçekleşmektedir. Aşağıda reaksiyon verilmiştir.



1.4. Polibenzazoller

1.4.1. Polibenzazollerin Sentezi ve Genel Özellikleri

Polibenzazollerinin sentezine ait reaksiyonları dört grup altında toplayabiliriz.

a) Marvel Reaksiyonu

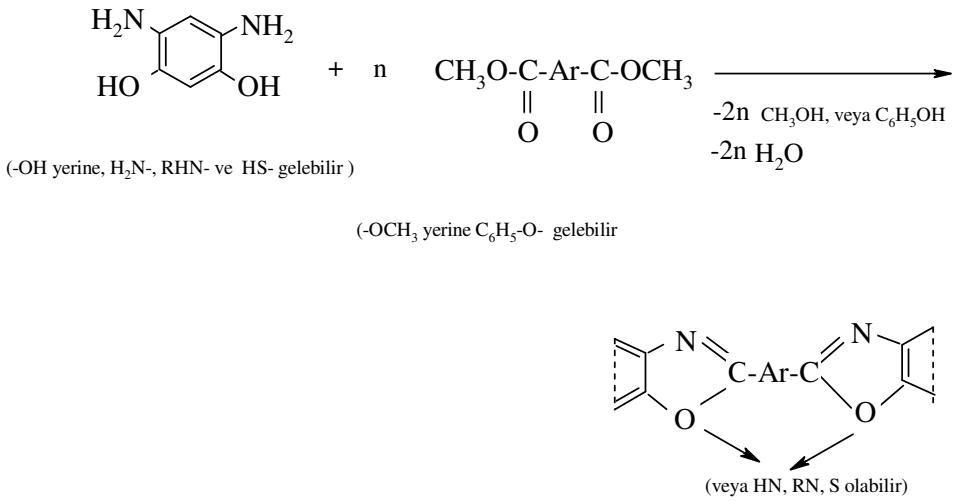
b) Yüksek sıcaklıklarda organik çözücülerde polikondenzasyon

c) Iwakura reaksiyonu

d) Polikondenzasyon

a) Marvel Reaksiyonu: Polibenzazollerin sentezi o,o'-disubstitüe aromatik diaminler ile aromatik dikarboksilik asitlerin türevlerinin reaksiyonunu içeren ve diğer proseslere göre daha büyük bir öneme sahiptir. Bu reaksiyon katı fazda, inert gaz veya vakum ortamında olmaktadır. Aromatik dikarboksilik asit türevleri olarak

genellikle dimetil veya difenil esterleri kullanılmaktadır (Moyer ve ark. 1965, Korshak ve Kazakova 1989).



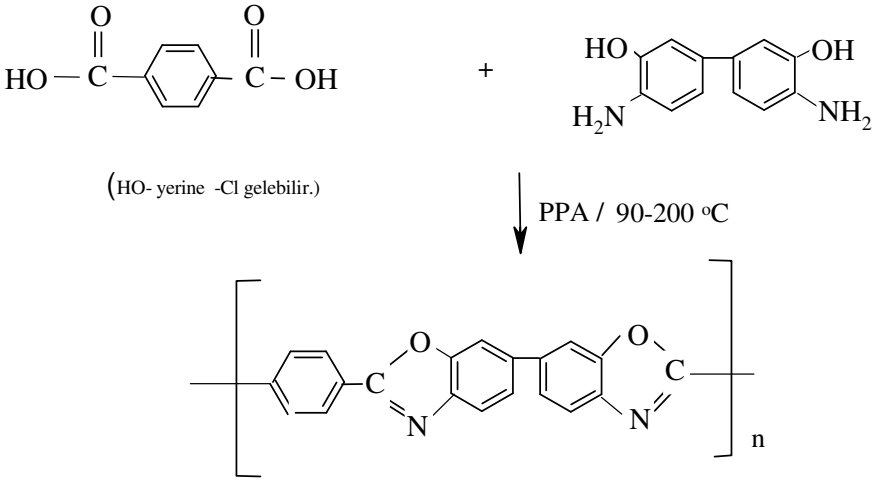
Polibenzimidazollerin oluşum mekanizmasınına ait bilgiler çoğu literatürde bulunmaktadır (Vogel ve Marvel 1961, Korshak ve Teplyakov 1971). Alternatif mekanizmalar, diğer polibenzazol sınıflarının sentez prosesleri ile ilgili mevcuttur. Marvel reaksiyonunda aynı zamanda aromatik karboksilik asitlerin difenil esterinin kullanılması ile başarılı olarak substitüe olmamış polibenzimidazol (Moyer ve ark. 2003, Vogel ve Marvel 1961, Vogel ve Marvel 1963, Lakshmi 1967), polialkilbenzimidazol (Korshak ve Teplyakov 1971, Lakshmi 1967), poli-N-arilbenzimidazol (Vogel 1963, Korshak 1989), poli-1,2-arilenbenzimidazol (Korshak 1989, Korshak 1971) bileşikleri sentezlenmektedir.

b)Yüksek Sıcaklıkta Organik Çözücülerde Polikondenzasyon: Fenol ve izomerik krezol içerisindeki polibenzazollerin sentezi, polibenzoksazoller (Korshak ve Kazakova 1989) ve substitüe olmamış polibenzimidazollerin (Kovacs ve ark. 1968, Korshak ve Kazakova 1989, Hedberg ve Marvel 1974) sentezi açısından önemlidir.

Genellikle homojen olarak meydana gelen fenolik çözücülerdeki polibenzazollerin sentezi tamamen teknolojik bir sentezdir. Bu proses için Marvel reaksiyonunun şartları altında polibenzazollerin sentezindeki gibi serbest o,o'-

disubstitüe aromatik diaminler, tamamen toksik fenolik çözücüler gerekmektedir. 473 K proses sıcaklığı bazen yüksek molekül kütlesi ve polibenzazollerin siklik yapısının derecesi bakımından yeterli olmamaktadır. Ama yine de fenolik çözücülerde polibenzazollerin sentezi fenolün ve onun homologları içerisinde katalitik polikondenzasyonun bir çeşididir. Bununla birlikte fenol ve homologları hem katalizör hemde çözücü rolünü üslenmektedir (Korshak ve Kazakova 1989).

c) Iwakura Reaksiyonu: Çözücü ortamında polibenzazollerin üretimi ile ilgili bir diğer proses polifosforik asit (PPA) içerisinde polibenzazollerin polikondenzasyon metodu ile ilgili sentezidir. Bu reaksiyonun diğer bir adı da Iwakura reaksiyonudur (Korshak ve Kazakova 1989). Polibenzazollerin Iwakura reaksiyonu ile sentezi aşağıda genel şekli ile verilmiştir.



Şekil: Iwakura polibenzoksazol reaksiyonu

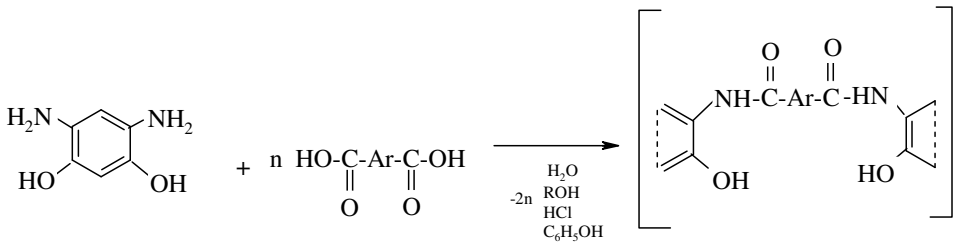
Burada bilinen şey PPA'nın aynı zamanda kuvvetli bir protonik asit ve bir Lewis asidi olarak rol oynamasıdır. Sonuç olarakta karbonildeki karbon atomunun pozitif yükü artar ve bu suretle elektrofilik reaktivitesi de artar.

PPA'da polibenzazollerin sentezi 423-473 K arasında ve homojen şartlarda meydana gelmektedir ve yüksek molekül kütlesine sahip polibenzazoller sentezlenmektedir. Bu proses substitüe olmamış polibenzimidazol, polibenzoksazol ve polibenztiyazollerin eldesi açısından başarılı olmaktadır. Termodinamik olarak PPA'da polibenzazollerin sentezinin istemli olarak devam etmesi aromatik

heterosiklik yapıların oluşumu yönündedir (Imai ve ark. 1964, Imai ve ark 1965, [a]Iwakura ve ark. 1964, [b]Iwakura ve ark. 1964, Korshak ve ark. 1974, Tsur ve ark. 1974)

Bir PPA ortamında polibenzazol sentezi bazı dezavantajlara da sahiptir. PPA'nın yüksek korrozif aktivitesi, PPA'nın ticari üretiminin olmaması ve bundan dolayı poliheteroarilenlerin sentezinden önce hazırlanması gerekmektedir. Aynı zamanda PPA'nın polibenzazolleri fosforlayıcı bir etkisi de vardır ve bu yüzden de termal karakterinde de bazı düşüşler olmaktadır.

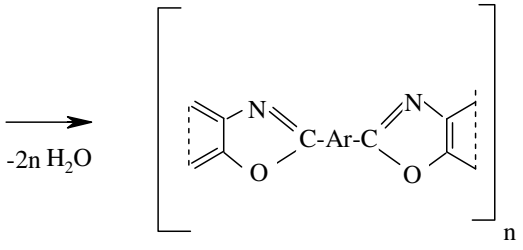
d) Polikondenzasyon: Bu reaksiyonda başlangıçta sıcaklık 300 K'nin üzerinde olmamak şartı ile amit çözücüsü ortamında aromatik dikarboksilik asitlerin dikloroanhidritleri ile o,o'-disubsute aromatik diaminlerin etkileşmesi sonucunda meydana gelmektedir. Ürünler reaksiyon çözücüsünden uzaklaştıktan sonra, katı faz ısıtılarak polisiklodehidratasyonla dönüşüm gerçekleşir (Korshak ve Kazakova 1989).



(HO- yerine -NHR olabilir.)

(HO- yerine -NHR olabilir)

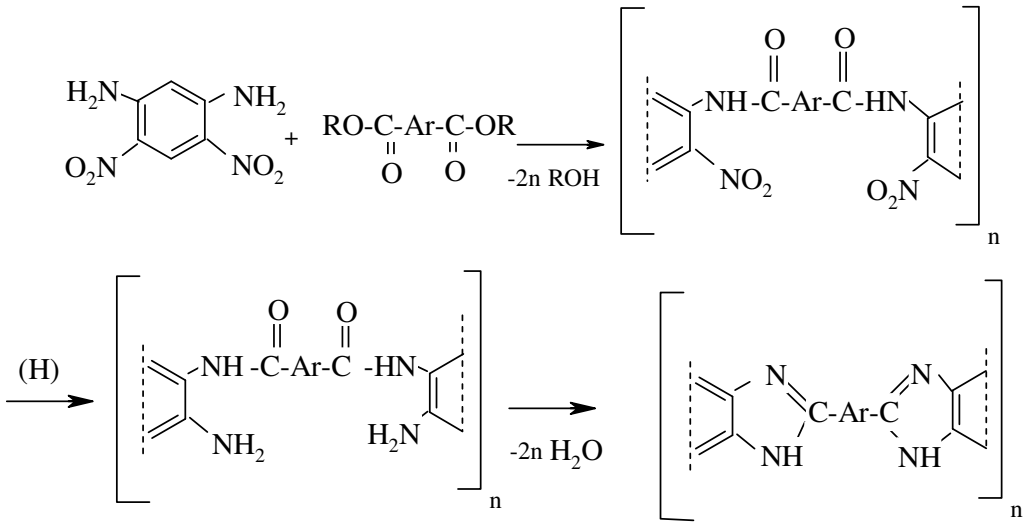
(-OH yerine -OR, -Cl, -OC_6H_5 olabilir.)



(-O- yerine -NR- olabilir.)

Tamamıyla aromatik poliheterosiklik polimerler (örneğin; polibenzimidazol, polibenzoksazol ve poliimitler) performans özelliklerinin (camsılaşma sıcaklığı, erime noktası ve termooksidadif kararlılık) yüksek olması sebebiyle hem yüksek rezistant fiberleri, hem de güçlendirici fiber kompozitleri için matriks madde olarak uzun zamandır dikkati çeken ve üzerinde çalışılan maddelerdendir.

Bazı araştırmacılar polibenzoksazol ve poli-N- fenilenbenzimidazolün sentezi için çeşitli organik veya anorganik katalizlerin mevcudiyetinde polisiklodehidratasyon prosesi yürütülmesini çalışmışlardır. polibenzazollerin sentez metotlarını temel olarak geliştirmek için kalkışılan, indirgeyici poliheterosiklozasyon çalışmalarının bir kısmı Korshak ve Rusanov (1989) tarafından yapılmıştır. Bu metotla polibenzazollerin sentezi nitro gruplarının amino gruplarına dönüşmesinin sonucunda oluşan indirgenmiş polimerin siklozasyonunu içermektedir.



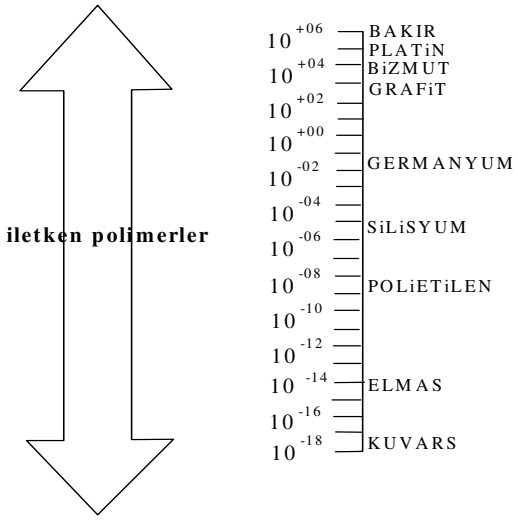
1.5. Polimerlerde İletkenlik

İletkenlik, elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Atomik bağ sistemine sahip olan katılarda elektronlar belirli enerji düzeylerinde hareket ederler. Her enerji düzeyinin kendisine özgü enerji alabilme yeteneği bellidir. Bu seviyeler dolu ya da boş olabilir. Elektronların bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Seviyelerin tam boş ya da tam dolu olmaları

durumunda elektrik iletilmez. İşte metallerde bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik gözlenir. Yalıtkanlarda ise bu düzeyler tam dolu veya tam boş olduğundan iletkenlik söz konusu değildir.

Elektron içeren en yüksek enerji düzeyine değerlik (valans) düzeyi ve bunun üzerindeki boş enerji düzeyine ise iletkenlik düzeyi denir. Yalıtkanlarda bu iki seviye geniş bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılmış durumdadır. Yarı iletkenlerde ise bu yasak bölge, dar olup bir ışık veya ısı kaynağından alınan 1 eV gibi enerji ile elektronlar, bu yasak bölgeden geçebilir ve iletkenlik gösterirler. Metallerde ise bu iki seviye üst üste gelip elektronlar kolayca hareket edebilir ve iletkenlik sağlanmış olur.

Günümüzde bazı polimerlerin metaller ile yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir. Bu polimerler, iletken polimerlerdir. Fotoiletken polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleştirilmektedir. Normal hallerinde yalıtkan olan bazı polikonjuge polimerlerin yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlanır. Bu şekilde metallerle karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilebilir. Bunların iletkenliği çoğunlukla $1{,}0\times10^{-7}$ ile $1{,}0\times10^{2}$ S cm^{-1} aralığında değişir (Seanor, 1982).



1.5.1. İletken Polimerlerde Soliton, Polaron ve Bipolaron Yapıları

Polimerlerin iletkenlikleri yükseltgen ve indirgen substitüentlerle veya elektron alıcı/verici radikallerle doping yapılarak bir kaç kat artırılabilir (Ruckenstein ve Yin, 2001). Doping olayı gaz veya çözelti fazında yük taşıyıcı dopantlara, konjuge polimerin doğrudan maruz bırakıldığı kimyasal yöntemlerle veya elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme olayları ile gerçekleştirilmektedir.

Doping olayı kantitatiftir ve yük derişiminin, dopant derişimine oranı olarak ifade edilir. İletken polimerin dopingi, karışmış zincir ve liflerin bozunmuş yapısında molar derişimlerdeki dopantların rastgele dağılması veya toplanması olayını içerir. Polimer dopingi konjugasyon bozukluklarının oluşmasına neden olur. Yani polimer zincirinde solitonlar, polaronlar veya bipolaronlar oluşturur. İyot doplu poliasetilen üzerine yapılan bir X-ışını kırınımı çalışması, poliasetilen zincirinin bağ uzunluğunun elektron verici dopinglerle arttığını, fakat elektron alıcı dopinglerle azaldığını göstermektedir (Wallace ve ark. 1997).

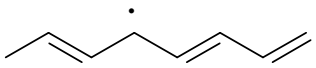
Sonuç olarak polimerlerde doping sonucu değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanır. Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda küçük ama önemli bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç yük boşlukları (odacıkları)'ndan birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton şeklinde olmaktadır. Tablo 1.3'de soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri verilmiştir.

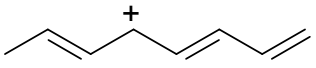
Tablo 1.3: Soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri

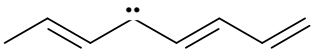
Soliton	Spin	Yük
Soliton	nötral 1/2	0
Soliton	yüklü 0	+e veya -e
Polaron	yüklü 1/2	+e veya -e
Bipolaron	yüklü 0	+2e veya -2 e

Poliasetilenin kontrollü doping işlemi ile yapıdan bir elektron koparılır ve nötral (serbest radikal) ve yüklü bir soliton oluşturulur. Oluşan soliton yapılar içinde,

farklı monomer birimleri üzerindeki yük dağılımı karbenyumu (karbokatyon) kararlı kılar. Benzer şekilde negatif bir solitonda, polimeri verici bir molekül ile veya n-doping maddesi ile muamele edilerek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilavesi ile oluşur.

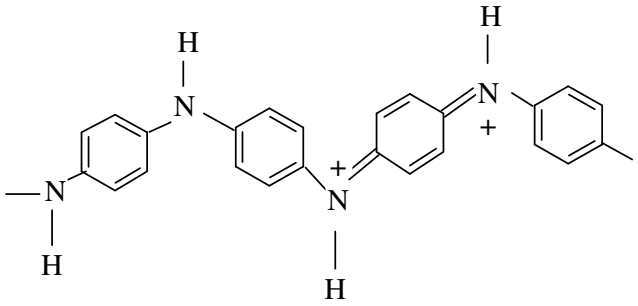
Nötral Soliton  Serbest radikal

Pozitif Soliton  Karbokatyon (karbenyum)

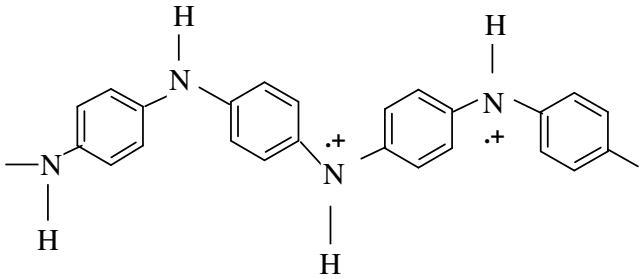
Negatif Soliton  Karbanyon

Yüksek doping oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bandları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bandları, değerlik ve iletkenlik bandları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla bir elektron akışına izin verirler.

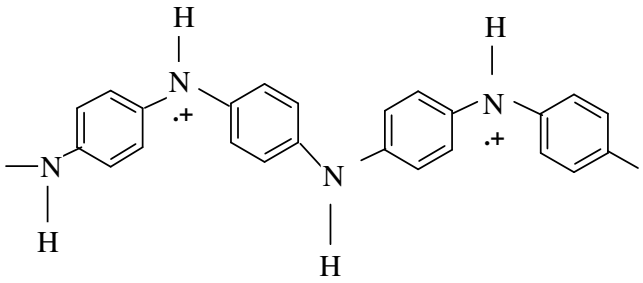
Polianilinin bipoloron yapısı(emeraldin), bipoloron dissasiyasyonu ile poloron oluşumu aşağıda gösterilmiştir.



Bipoloron yapıdaki Emeraldin



Bipoloron yapının dissasiyasyonu ile poloron yapının oluşumu



Yükleri düzenleşmiş poloron yapılar

Bant modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığı boyunca yol alması veya herhangi bir yük odacığı üzerinde kalma süresinin az olması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge durumu oluşturmak ve polarize olmak için belirli bir noktaya doğru ilerleyebilir. Bu deforme olmuş yapı ile yük taşıyıcıya polaron veya radikal katyon denir. Solitonların aksine poloronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Böylece izole edilmiş bir yük taşıyıcı bir polaron oluşturur. Bu yüklerin bir çiftine bipolaron denir. Bipolaronlar iki radikalin birleşerek yani bir pi bağı oluşturması ile meydana gelirler. Bipolaronlar, polaronlara göre daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabül edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır. Konjuge iletken polimerlerin çoğunda iletkenlik, bu polimerlerin polaron ve bipolaron yapıları sayesinde oluşur.

1.5.2. Doping Yöntemleri ve Dopantın Özellikleri

Polimerlerin doplanması aşağıdaki tekniklerle olmaktadır.

1. Gaz fazında doping
2. Çözelti fazında doping
3. Elektrokimyasal doping
4. Radyasyon kaynaklı doping
5. İyon-değişimi dopingi

Bu tekniklerden ilk üç tanesi verimli ve uygun maliyetli olması açısından yaygın olarak kullanılmaktadır. Gaz fazında dopingde, polimerler dopantın

buharlarında vakum altında maruz bırakılırlar. Çözelti ortamında doping işleminde doping maddesinin çözünebildiği çözücünün kullanılması gerekmektedir.

Doping yapıcı maddeler veya dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Kolaylıkla iyonlar, oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar veya polimerik dopantlar olabilirler (Mazeikine ve Malinauskas 2000). Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli bir rol oynar. Örneğin poliasetilen perklorik asitle doplandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. benzer şekilde sodyum florürle doplu poliasetilenin elektrokimyasal dopingi oksijene karşı onu daha da dayanıklı yapmaktadır.

1.6. Atlama (Hopping) Olayı

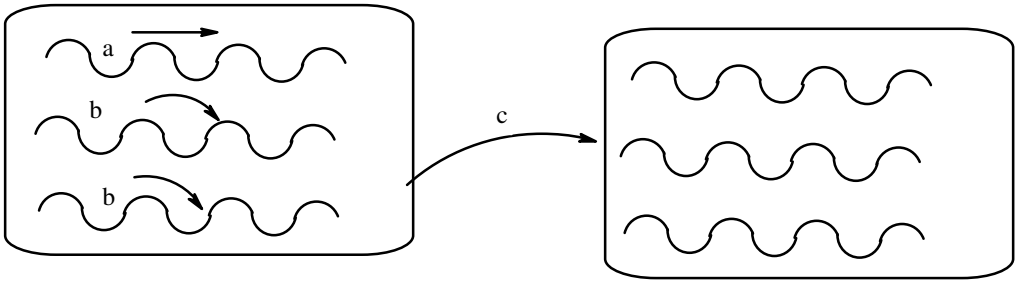
Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, aynı zamanda polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklaya başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) denilmektedir (Wang ve ark. 1992).

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır.

Bir kristal yapıda zincir üzerinde,

Bir kristal yapıda zincirden zincire,

Amorf bir bölgede zincirden zincire.



a: Zincir üzerinde yükün taşınması

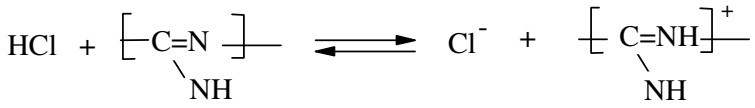
b: Zincirler arasında yükün taşınması

c: Partiküller arasında yükün taşınması

1.7. Polibenzazollerin İletkenlikleri

Polibenztiyazol ve polibenzimidazol polimerlerinde doping işlemi için kuvvetli anorganik asitlerden (H_3PO_4, H_2SO_4, vs.) yararlanılmaktadır. He ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada doping işleminde kullanılan asit konsantrasyonlarını değiştirmişler, polibenzazollerdeki asit doping seviyesindeki farklılıkları gözlemişlerdir. Polimerlerin doping seviyesi farklılıklarından iletkenlik değişimlerini incelemişler ve sonuç olarak asit doping seviyesinin artması ile birlikte bu polimerlerin iletkenliklerinin de arttığı gözlemişlerdir. Bu polimerlerin iletkenliklerine bağıl nemin etkiside incelenmiş ve nemin varlığı halinde polimerlerdeki iletkenliğin arttığı görülmüştür.

Bu çalışmada sentezlenen PBI polimerlerinin, PBO polimerlerine göre iletkenlikleri daha yüksek gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak HCl ile doping seviyelerinin farklı olmasını söyleyebiliriz. İmidazol halkasının doping halinde imin azotu üzerinden karbokatyon oluşturur ve asitin dissasiyayonu arttıkça yük taşıyıcıların miktarı artar.



İletken polimerler alanında çoğunlukla p-tipi metaryeller bulunmaktadır. n-tipi materyaller oldukça nadir bulunmaktadır. Poli(benzobistiyazol) (PBT) ve poli(benzobisimidazol) (PBI) polimerlerinin hem kimyasal hemde elektrokimyasal olarak n-doplu polimer olmaya eğilimli olduğu bulunmuştur (Durstock ve ark. 2001).

Asensio ve ark. (2002) tarafından sülfonlanmış polibenzimidazollerin iletkenlik özellikleri incelenmiştir. İncelemenin sonunda, doplanmamış sülfo grupları bağlanmış polibenzimidazol iletkenliği $10^{-11}Scm^{-1}$ iken oda sıcaklığında doplandığında $10^{-4}Scm^{-1}$'e kadar yükselmiştir. Polibenzimidazollerin bu özelliğinden, membranlarda proton değiştirme amacıyla büyük ölçüde yararlanılmaktadır (Wainright ve ark. 1995, Kawahara ve ark. 2000, Samms ve ark. 1996).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Vogel ve Marvel, 1963'de yaptıkları çalışmada polibenzimidazollerin hazırlanmasında 3,3'-diminobenzidin ile ftalanhidritten yararlanmış ve yüksek molekül kütlesine ve termal kararlılığa sahip polimerler sentezlemişlerdir. Sentezledikleri polimerlerin yapılarını, Erime Noktası, Adsorbsiyon Spektroskopisi ve TG Analizleri ile aydınlatmaya çalışmışlardır.

Wrasidlo ve Levine 1964'de yaptıkları çalışmalarda poli[2,2'-(m-fenilen)-5,5'-bibenzimidazol polimerini iki veya üç ara basamaktan oluşan 3,3'-diaminobenzidin ve difenilizoftalatın kondenzasyonuyla sentezlemişlerdir. Kinetik veriler aldol tipi oluşum için 3,3'-diaminobenzidinin hızlı bir şekilde tükendiğini, oluşan aldolünde Schiff bazına, sonra da fenole dönüştüğünü göstermiştir. Fenolün değişim basamağının hız belirleyici basamak olduğu gözlenmiştir. Çalışmada mekanizma hakkında çok geniş bir bilgi sunulmuştur.

Sasaki ve ark. 1969'da 1,2,4-oksadiazoller, benzoksazoller ve benztiyazolleri aromatik hidroksamoil klorürlerden ilk kez sentezlemişler ve bu reaksiyona ait mekanizma hakkında bilgi vermişlerdir.

[a]Gaudiana ve Conley, 1970'de polibenzimidazollerin bir serisinde oksidatif bozunma sıcaklığı olarak 350-600˚C aralığını gözlemiş ve bileşiklerin tamamının küçük fragmentasyonlarına bozunduğunu, örneğin karbondioksit, siyonejen, su, nitril ve anhidritler şeklinde olduğunu göstermiştir. Ayrıca termooksidatif bozunma sırasında oluşan mekanizma hakkında da bilgi vermişlerdir.

[b]Gaudiana ve Conley, yine 1970'de yaptıkları diğer bir çalışmada da 1,4,5,8-naptalen tetrakarboksilik asit ile 3,3'-diaminobenzidin ile polibenzimidazol sentezi yapmışlardır. Bu polimerlerin oksidatif şartlarda bozunması 300-500˚C aralığında gözlenmiştir. Bu bozunma sırasında küçük fragmentler, örneğin karbondioksit,

siyonejen, su açığa çıkmış bu ürünlerde spektroskopik ve kromotik analizler ile belirlenmiştir. Bu şekilde aromatik heterosiklik sistemlerin oksidatif bozunma altındaki bozunma mekanizması bu şekilde oluşturulmuştur.

Korshak ve ark. 1971'de modern teknolojiye ve sıcaklığa dayanıklı materyallere ihtiyaçtan dolayı poliazollerin önemini belirterek, 1941 yılındaki Prichard çalışmasından 1971'e kadar poliazol sentezine ait bilgileri vermiştir. Poliazollerin fizikokimyasal ve mekanik özellikleri hakkında da bilgi sunulmuştur.

Korshak ve ark. 1974'de aromatik polibenzazol (PBO) ve polibenztiyazolleri (PBT) sentezine ait bilgi vermişlerdir. Sentezde dihidroksidiaminler ve dimerkaptodiaminleri yüksek sıcaklıkta ve polifosforik asitli ortamda polikondenzasyona sokmuşlardır.

Ueda ve ark. 1986'da yüksek molekül kütleli polibenzoksazollerin sentez metotlarına ait bilgi vermişler ve sentez şartlarını süre ve sıcaklık yönünden incelemişlerdir. Sentezde aromatik dikarboksilik asit içeren fenileter bileşikleri ile 3,3'-dihidroksibenzidin dihidroklorürün, difosforpentaoksit-metansülfonikasit (PPMA) içerisinde reaksiyonundan yararlanmışlardır. Reaksiyonu 140˚C'da 5 saatte tamamlamışlardır. Oluşan polimerin logaritmik viskozite sayısını 4,6 dL/g olarak bulmuş ve TG anailzinde azot atmosferinde 465-535˚C, hava atmosferinde 450-505˚C 'de polimerde ilk %10'luk kayıp gözlemişlerdir.

Korshak ve Kazakova, 1989'da yaptıkları çalışmada polibenzazolleri (polibenzoksazol, polibenimidazol ve polibenztiyazol) asit katalizörlü ortamda sentezlemişler ve polimerlerin yapı aydınlatmasına ait dataları vermişlerdir.

Sakaguchi ve Kato, 1993'de yaptıkları çalışmada 3,3'-dihidroksi-4,4'-diamino bifenil, iki mol 4-aminobenzoik asiti bir süre sonrada 3,3',4,4'-bifeniltetrakarboksilikdianhidriti PPA'lı ortamda reaksiyona sokmuşlar ve birbirini takip eden imit ve oksazol halkası içeren kopolimer sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerlerin logaritmik viskozite sayısı der. sülfürik asitte 0,90 dL/g olarak

bulunmuştur. poly(imit-benzoksazol) polimeri için hava ve azot atmosferinde bozunmaları ilk % 5'lik kayıp ile sırası ile 478 ve 559˚C'da olmuştur.

Johnson ve Mathias, 1995'de yaptıkları çalışmada tiyoeter ve tiyoantrasen içeren polibenzoksazolleri sentezlemişler ve sentezi 90-200˚C'da polifosforik asitli ortamda yapmışlardır. Polimerlerin yapısını TGA-DTG , ^{1}H-NMR ve IR teknikleri ile aydınlatmışlardır.

Kim ve Lee, 2001' de yaptıkları çalışmalarında polibenzoksazol sentezlemişler ve bu sentezde termal siklozasyon reaksiyonları ile oluşan polimerlerin özellikleri, FT-IR, DSC-TG analizleri ile aydınlatılmıştır.

Asensio ve ark., 2002'de sülfolanmış polibenzimidazoller sentezlemişler, iletkenlikleri incelenmiş doping edilmiş ve doping edilmemiş polimerlerin iletkenlikleri ölçülmüş, FT-IR ve TG analizleri yapılarak iletkenlikleri aydınlatılmıştır. Doplama için polifosforik asit kullanılmış iletkenlik doplandıktan sonra 10^{-11} S/cm'den 10^{-4} S/cm'ye yükselmiştir.

Gajiwala ve Zand, 2000'de yaptıkları çalışmada polibenzimidazol sentezi için tetraaminofenazin ve tereftaldehitin dimetilasetamitdeki kondenzasyon reaksiyonundan yararlanmışlardır. Elde edilen polimerin metansülfonik asitteki logaritmik viskozite sayısı 0,94 dL/g bulunmuş ve TGA'da 470˚C'ye kadar dayanıklılık göstermiştir.

2.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada farklı hidroksamoil klorürlerin [tereftalohidroksamoil klorür, 4,4'-bis(fenilhidroksamoil klorür)eter, 4,4'-bis(fenilhidroksamoil klorür), 4,4'-bis(fenilhidroksamoil klorür)disülfür] uygun amin bileşikleri [3,3'-diaminobenzidin, 3,3'-dihidroksibenzidin ve 1,2,4,5-tetraaminobenzen] ile susuz DMF ortamında kondenzasyonu sonucunda polibenzazol sentezi amaçlanmıştır. Sentezlenen polibenzazollerin yapıları Logaritmik Viskozite Sayısı, ^{1}H-NMR, Elementel Analiz,

FT-IR, LC-Mass ve TGA-DTG teknikleri ile aydınlatılmaya çalışılmış ayrıca bazı özellikleri (İletkenlik, Kaplama, Korozyon) incelenmiştir. Daha önce farklı metotlarla sentezi yapılmış olan polibenzazollere göre, bu analiz değerleri karşılaştırılmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin büyük bölümü başta Merck olmak üzere Fluka ve diğer firmalardan temin edilmiştir. Çalışmada başlıca Tereftalaldehit, 3,3'-Diaminobenzidin, 3,3'-Dihidroksibenzidin ve 1,2,4,5-Tetraaminobenzen, Dioksan, Kloroform, Karbontetraklorür, Hidroklorik asit, $KMnO_4$, Na_2CO_3, Hidroksilamin hidroklorür, Metil alkol, Dimetil sülfoksit, Sodyum hidroksit, Etil alkol, Zn, NaBr, Trifenilfosfin, $NiCl_2$, Dimetilformamit, p-Klorbenzaldehit, Kloroform, Na_2SO_4, 4-Hidroksibenzaldehit, 4-Florobenzaldehit, K_2CO_3, Potasyum polisülfür, Etil asetat ve $MgSO_4$ kullanılmıştır.

3.2. Metot

Bu çalışmada simetrik hidroksamik asit klorürlerin [tereftalohidroksamoil klorür, 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür)eter, 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür), 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür)disülfür] uygun amin bileşikleri [3,3'-diaminobenzidin, 3,3'-dihidroksibenzidin ve 1,2,4,5-tetraaminobenzen] ile kondenzasyon ve halka kapanması ile polibenzazol bileşikleri sentez edildi ve bu sentezler için uygun bir metot literatür bilgileri ışığında geliştirildi (Johnson ve Mathias 1995, Vogel ve Marvel 1963, Wolfe ve Arnold 1981, Choe ve Kim 1981, Korshak ve Krangauz 1974, Ueda ve Sugita 1986, Vogel ve Marvel 1961, Sakaguchi ve Kato 1993, Wrasidlo ve Levine 1964, Korshak ve Teplyakov 1971, Korshak ve Kazakova 1989, Gajiwala ve Zand 2000, Kolenc ve ark 1999, $_a$Gaudiana ve Conley 1970, $_c$Gaudiana ve Conley 1970, Gaudiana ve Conley 1969, Kim ve Lee 2001, Asensio ve ark. 2002, Kim 2005, Evers ve ark. 1981).

Sentezlenen polimerlerin yapıları; Logaritmik Viskozite Sayısı, ^{1}H-NMR, Elementel Analiz, FT-IR, LC-Mass ve TGA-DTG) tekniklerinden yararlanılarak aydınlatılmaya çalışıldı ve bazı özellikleri (İletkenlik, Kaplama, Korozyon) incelendi.

3.3. Kullanılan aletler

Element Analizi: Sentezlenen bileşikler ve polimerlerlerin bileşimi hakkında bilgi edinmek amacıyla gerekli olan element analizi LECO CHNS 932 model element analiz cihazında yapıldı.
(TÜBİTAK-Enstrümental Analiz Laboratuarı-Beşevler/ANKARA)

^{1}H-NMR Spektrometresi: Sentezlenen maddelerin yapısını aydınlatmak amacı ile ^{1}H-NMR analizi BRUKER AVANCE DPX-400 marka ^{1}H-NMR analiz cihazında yapıldı.
(TÜBİTAK-Enstrümental Analiz Laboratuarı-Beşevler/ANKARA)

Infrared Spektrofotometresi: Polimer örneklerinin IR'leri saf KBr içinde disk hazırlanarak Perkin Elmer Model 1605 FT-IR Spectrofotometre kullanılarak alındı.
(S. Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/KONYA)

pH-Metre: Polimer çözeltilerinin pH'ı Jenway 3010 pH meter marka pH metre ile ölçüldü.
(S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/KONYA)

Erime Noktası Tayini: Sentezlenen bileşiklerin ve polimerlerin erime noktaları Stuart marka SMT3 230 v, 50 Hz, 60 W model erime noktası tayin cihazında sıcaklık aralığı olarak 1 dakikada 10˚C artırılarak ölçülmüştür.
(S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/KONYA)

Klor Tayini: Polimerlerin Klor tayinleri Fluoride I. E. S. (F^-) 924-109 marka Klor Iyon Elektrotu kullanılarak tayin edildi.
(S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/KONYA)

Oswald Viskometresi: Polimerlerin viskoziteleri, pyreks camdan yapılmış, kapiler borusunun çapı 0,4 mm olan viskometre ile ölçüldü.

İletkenlik Ölçümleri: Sıkıştırılarak pellet halinde hazırlanan polimerlerin iletkenliği Dört nokta tekniği (four Probe) ile ölçülmüştür. Pelletlerin kalınlıkları oküler mikroskopta ölçüldü ve iletkenlik formülünden (Van der Pauw) polimerlerin iletkenlikleri hesaplandı.
(Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi)

LC /Mass Analizi: Sentezlenen polimerlerin, moleküler iyon piki ve polimere ait fraksiyon şemasını öğrenmek amacı ile LC/mass analizleri AGILENT 1100 MSD marka analiz cihazında yapılmıştır.
(TÜBİTAK-Enstrümental Analiz Laboratuarı-Beşevler/ANKARA)

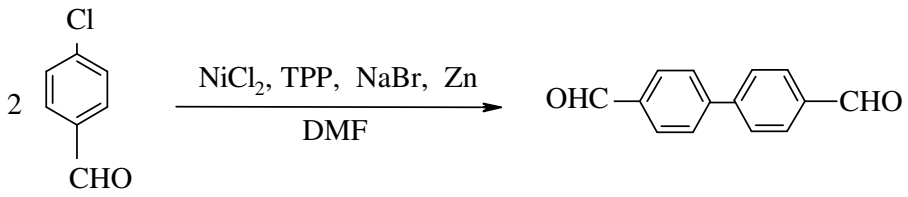
TG analizi: Örneklerin Termal bozunmaları ve kütle kayıpları, 0-1000˚C sıcaklık aralığında ve N_2 atmosferinde, 10˚C /dk ısıtma hızında Seteram TG-DSC8 model ve dupont 951 model termal analiz cihazları ile incelendi.
(ODTÜ Merkezi Araştırma Laboratuarı/ANKARA)

Magnetik Susseptibilite: 1 M HCl ile doping edilmiş polimerlerin magnetik susseptibilite değerleri Sherwood Scientific MX1 model Guy Magnetik Susseptibilite Terazisinde yapılmıştır.
(S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü/KONYA)

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Dialdehit Sentezi

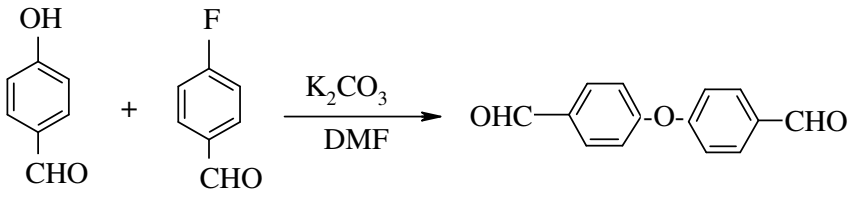
4.1.1. 4,4'-Diformilbifenil Sentezi



Bu maddenin sentezi mevcut literatürlerden faydalanılarak yapıldı (Colon ve Kelsey 1986, Yang ve ark. 1999). 2 litrelik dört boyunlu, yuvarlak dipli balon 500 mL'lik damlatma hunisi, mekanik karıştırıcı, termometre ve musluklu adaptör ile donatıldı. Sonra balona, 131 g (2,00 mol) Zn, 15,0 g (0,146 mol) NaBr, 131 g (0,50 mol) TPP(trifenilfosfin) ve 6,5 g (0,0050 mol) $NiCl_2$ konuldu. Karışım üzerine 15 dk. sonra azot atmosferi altında 600 mL'lik kuru DMF ilave edildi. Karışım mantolu ısıtıcı ile 60˚C'a kadar ısıtıldı ve karışımın rengi kısa süre sonra kırmızımsı kahverengi hal aldı. Karışıma daha sonra iki kısım halinde 145 g (1 mol) p-klor benzaldehit ilave edildi. Reaksiyona 70˚C'da üç saat karıştırılarak devam edildi. Sonra çözelti soğutuldu ve 4 kez 500 mL saf su ile ekstrakte edildi. Organik faz Na_2SO_4 ile 1 saat kadar kurutuldu ve evaparatörde çözücünün tamamı uzaklaştırıldı. Katı organik madde 1:1 oranında hekzan-toluen karışımından kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Elde edilen 4,4'-diformilbifenil ait analiz sonuçları mevcut literatür verileri ile uyum halindedir (Kuroboshi ve ark. 2003).

E.n: 145˚C; [Lit. E.n: 145-145,5˚C]; Verim: % 65

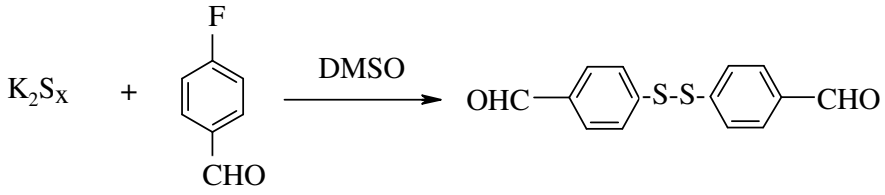
4.1.2. Bis(4-formilfenil)eter Sentezi



15 g (0,12 mol) 4-hidroksi benzaldehit, 18,5 g (0,15 mol) 4-florobenzaldehit, 20,5 g (0,15 mol) potasyum karbonat ve 250 mL DMF karışımı 48 saat 110˚C'da azot atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra, 1,5 L suya döküldü. Oluşan çözelti 4 kez 600 mL etil asetat ile ekstrakte edildi. Birleştirilmiş organik ekstraktlar distile edilmiş su ile yıkandı. Susuz magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu. Uçucu maddeler vakum ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı madde etil asetat ve hekzandan kristallendirildi (Kim ve ark. 1999, Yang ve ark 1999).

E.n: 69˚C; [Lit. E.n: 68˚C], Verim: %83

4.1.3. Bis(4-formilfenil)disülfür Sentezi



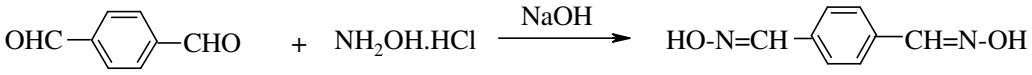
Bu maddenin sentezi için Kim ve çalışma grubunun (1999) yaptıkları çalışmadan yararlanılmıştır. Buna göre, 18,5 g (0,15 mol) 4-florobenzaldehit, 7,72 g potasyum polisülfür ve 200 mL DMSO karışımı, 24 saat 110˚C'da azot atmosferi altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı soğutuldu ve 1,5 L suya döküldü. Çözelti 4 kez 600 mL etil asetat ile ekstrakte edildi. Birleştirilmiş organik ekstrakteler distile edilmiş su ile yıkandı. Susuz $MgSO_4$ ile kurutulan çözelti çöücüsünden vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen kristal ürün kolon kromatografisinde kloroform kullanılarak saflaştırıldı.

E.n: 105˚C; Verim: %76

4.2. Oksimlerin Eldesi

Sentezlenen oksim bileşiklerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri tablo 5.1'de, FT-IR değerleri tablo 5.2'de ve ^{1}H -NMR değerleride Tablo 5.3'de verilmiştir.

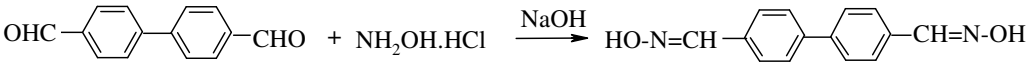
4.2.1. Tereftalaldoksim Sentezi



Tereftalaldoksim literatürlere uygun olarak sentezlendi (Heilbron ve Bunbury 1965, Ricca 1961, Karataş ve Tüzün 1989). 10,72 g (80 mmol) tereftalaldehitin 120 mL alkoldeki çözeltisine 13,92 g (200 mmol) hidroksilaminhidroklorürün 80 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Üzerine 80 mL %10'luk NaOH ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 2 saat ısıtıldı. 1 gün kendi halinde bekletilen çözeltide oluşan açık sarı kristaller süzüldü. Süzüntü asitlendirilerek oluşan kristaller tekrar süzüldü, su ve soğuk alkolle yıkandı. Birleştirilen kristaller alkol ve su karışımından (2:1) tekrar kristallendirildi.

E.n: 221-223˚C, [Lit. E.n: 223˚C], verim: % 83

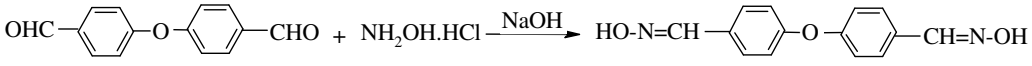
4.2.2. 4,4'-Bifenildialdoksim Sentezi



Bu madde tereftaldehit sentezine göre uyarlanmıştır. 4,2 g (20 mmol) 4,4'-diformilbifenil 100 mL alkoldeki çözeltisine 3,48 g (50 mmol) hidroksilamin hidroklorürün 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Üzerine 20 mL %10'luk NaOH ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 6 saat ısıtıldı. 1 gün kendi halinde bekletilen çözeltide oluşan açık sarı kristaller süzüldükten sonra benzen de çözülüp kristallendirilmeye bırakıldı.

E.n: 212-214˚C Verim: % 80

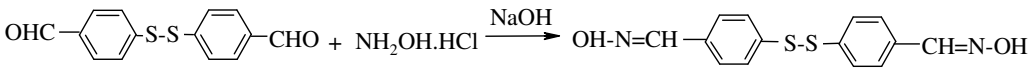
4.2.3. Bis(4-formaldoksim fenil)eter Sentezi



Tereftalaldoksim sentezine göre sadece tereftaldehit yerine bis(4-formilfenil) eter kullanılarak sentezlenmiştir. 4,52 g (20 mmol) bis(4-formilfenil) eter 30 mL alkoldeki çözeltisine 3,48 g (50 mmol) hidroksilaminhidroklorürün 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Üzerine 20 mL %10'luk NaOH ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 3 saat ısıtıldı. Oluşan kristaller süzüldükten sonra alkol ve su karışımından (2:1) tekrar kristallendirildi.

E.n: 142-143˚C, Verim: % 82

4.2.4. Bis(4-formaldoksim fenil)disülfür Sentezi

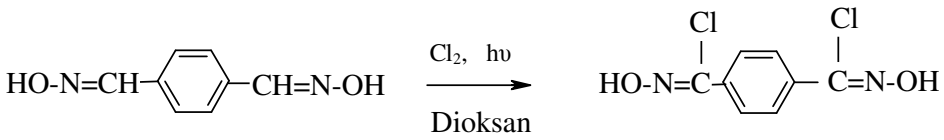


5,48 g (20 mmol) bis(4-formilfenil) disülfür 110 mL alkoldeki çözeltisine 3,48 g (50 mmol) hidroksilaminhidroklorürün 20 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Üzerine 20 mL %10'luk NaOH ilave edildikten sonra geri soğutucu altında 6 saat ısıtıldı. Oluşan kristaller süzüldükten sonra alkol ve su karışımından (2:1) tekrar kristallendirildi. E.n: 207-208˚C, Verim: % 78

4.3. Oksim Klorürlerin Sentezi

Oksimlerin klorlanmasında daha çok tereftalohidroksamoil klorür sentezi referans alınarak (Karataş ve Tüzün 1989) ve bazı benzer çalışmalardan faydalınarak yapılmıştır (Uçan ve Mirzaoğlu 1990). Elde edilen oksim klorürlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 5.1, Tablo 5.2 ve Tablo 5.3'de verilmiştir.

4.3.1. Tereftalohidroksamoil Klorür (Tereftalaldoksim Klorür) Sentezi

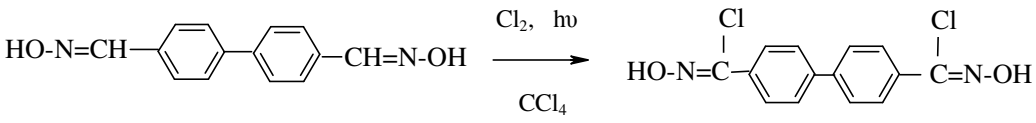


Tereftaldoksimin klorlanması literatüre göre yapılmıştır (Karataş ve Tüzün 1989). 3 g (18 mmol) tereftalaldoksim 20 mL dioksanda çözüldü ve UV ışını altında (λ:366 nm) çözeltiden klor gazı geçirildi. 10˚C'da soğuk su bulunan kap içerisinde yapılan klorlamada, klor gazı önce yıkama şişesindeki der. H_2SO_4 içerisinden daha sonra da $CaCO_3$ üzerinden geçirildi. Yaklaşık 15 dk sonra çözelti koyu yeşil oldu ve renk yavaş yavaş maviye doğru döndü. Kristal oluşumu mavi renkli çözeltide gözlenmeye başlandığında klor gazı geçirmeye son verildi. Çözelti kendi halinde biraz daha karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli kristaller süzüldü ve dioksanda yıkandı. Ham kristallerin e.n.:172˚C. Ham kristaller dioksanda yeniden kristallendirildi.

E.n: 195˚C, [Lit. E.n: 194˚C], Verim: % 81

Klorlama işlemi güneş ışığı altında da yapılabilmektedir. Güneş ışığı altında yapılan klorlama işlemi daha kısa süreli olmakla birlikte çok saf olmamaktadır. e.n.:165˚C. Ancak birkaç kez kristallendirme işlemi ile e.n.:195˚C'ye yüksel mektedir.

4.3.2. 4,4'-Bis(fenilhidroksamoil klorür) Sentezi

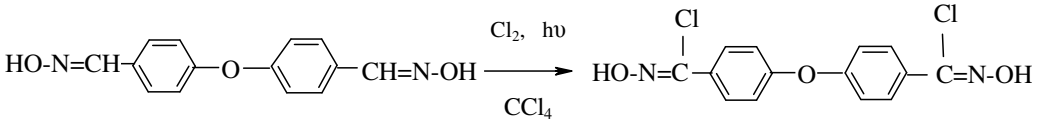


4,4'-Difenilhidroksamoil klorür sentezi tereftalohidroksamoil klorür sentezindeki gibi yapıldı. Ancak klorlama çözücüsü olarak dioksan yerine karbon

tetraklorür kullanıldı. Klorlama işlemi 45 dk kadar sürdü ve kristaller karbon tetraklorürde tekrar kristallendirildi.

E.n: 170-172˚C, Verim: % 60

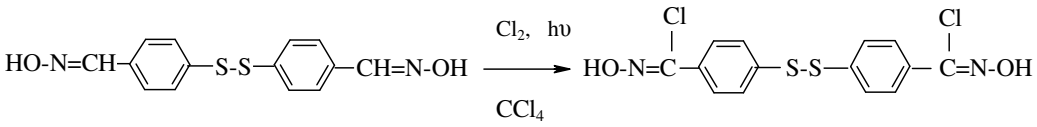
4.3.3. 4,4'-Bis(fenilhidroksamoil klorür)eter Sentezi



4,4'-Bis(fenilhidroksamoil klorür) eter sentezi tereftalohidroksamoil klorür sentezindeki gibi yapıldı. Klorlama çözücüsü olarak dioksan yerine karbon tetraklorür kullanıldı. Klorlama işlemi yarım saat kadar sürdü ve kristaller karbon tetraklorürden kristallendirildi.

E.n: 133-134˚C, Verim: % 70

4.3.4. 4,4'-Bis(fenilhidroksamoil klorür)disülfür Sentezi



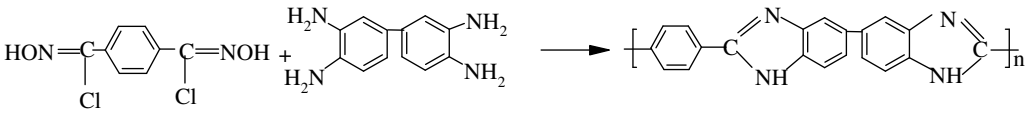
Tereftalohidroksamoil klorür sentezine göre uyarlanarak yapılmıştır. Klorlama çözücüsü olarak dioksan yerine karbon tetraklorür kullanıldı.

E.n: 177-178˚C, Verim: % 56

4.4. Polimerlerin Sentezi

A. Oda Sıcaklığında Sentezlenen Polimerler

4.4.1. Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)]

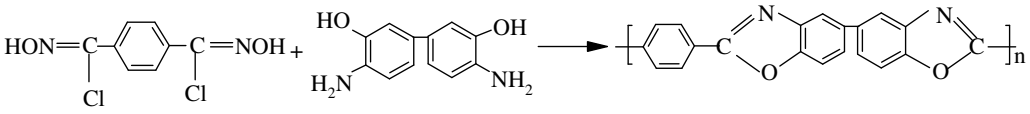


(PBI-I_b)

Bu polimerin sentezinde, 3 L'lik üç boyunlu balona, 0,148 g (0,692 mmol) diaminobenzidinin kuru DMF'deki çözeltisi konuldu ve yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 0,1473 g (0,63 mmol) tereftalohidroksamoil klorürün alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı. Oluşan koyu kahverengi katı polimerler süzüldü. Polimerler sırasıyla saf su, alkol ve kloroform ile yıkandı. Hatta literarüre uygun olarak DMF ile küçük molekül kütleli oligomerlerinden uzaklaştırıldı. Bu işlem için Sokslet (Soxhlet) cihazı kullanıldı (Vogel ve Marvel 1961). Böylece küçük molekül yapısına sahip polimerler kartuştan uzaklaştırıldı. Kartuşta kalan daha yüksek molekül kütleli polimerler, vakumlu etüv kullanılarak kurutuldu.

E.n: >300˚C, Verim: % 72

4.4.2. Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]



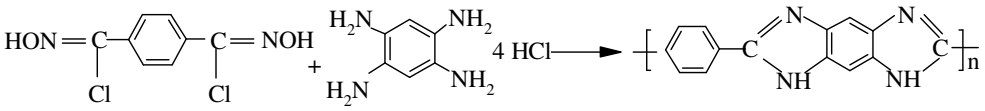
(PBO-I_b)

0,14 g (0,65 mmol) dihidroksibenzidinin kuru DMF'deki çözeltisi yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 0,1473 g (0,63 mmol) tereftalohidroksamoil klorürün alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6

saat karıştırıldı. Oluşan poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(fenilbenzoksazol)] süzüldü. Bu polimerlerin saflaştırılması ve kurutulması poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol) polimerindeki gibi yapıldı.

E.n: >300˚C, Verim: % 60

4.4.3. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5-benzobis(imidazol)]

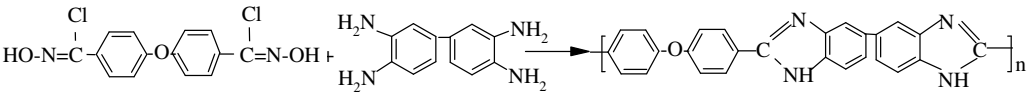


(PBBI-I_b)

0,12 g (0,69 mmol) 1,2,4,5-tetraaminobenzen tetrahidroklorürün kuru DMF'deki çözeltisi yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 0,1473 g (0,63 mmol) tereftalohidroksamoil klorürün alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı. Karışım soğuduktan sonra polimerler süzüldü. Polimerlerin saflaştırılması ve kurutulması poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benz imidazol)] polimerindeki gibi yapıldı.

E.n: >300˚C, Verim: % 67

4.4.4. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzimidazol)]

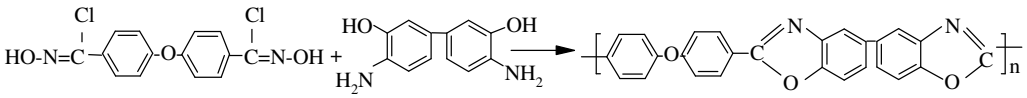


(PBI-II_b)

0,12 g (0,55 mmol) diaminobenzidinin kuru DMF'deki çözeltisi yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 0,16 g (0,50 mmol) 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) eterin alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı. Oluşan polimerler süzüldü. Polimerlerin saflaştırılması ve kurutulması poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] polimerinde anlatıldığı şekilde yapıldı.

E.n: >300˚C, Verim: % 60

4.4.5. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol)]

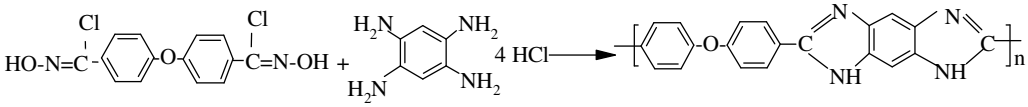


(PBO-II_b)

Dihidroksibenzidinin (0,12 g, 0,55 mmol) kuru DMF'deki çözeltisi yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 0,16 g (0,50 mmol) 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) eterin alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı. Polimerler süzüldü. Polimerlerin saflaştırılması ve kurutulması poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] polimerindeki gibi yapıldı.

E.n: >300˚C, Verim: % 52

4.4.6. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5-benzobis(imidazol)]

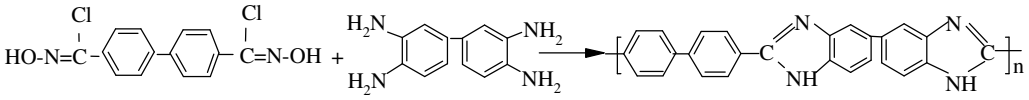


(PBBI-II_b)

1,2,4,5-Tetraaminobenzen tetrahidroklorürün (0,097g, 0,55 mmol) kuru DMF'deki çözeltisi yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 0,16 g (0,50 mmol) 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) eterin alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı. Oluşan polimerler süzüldü ve saflaştırılmaları poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] deneyinde anlatıldığı gibi yapıldı. Sonra polimerler, vakumlu etüv kullanılarak kurutuldu.

E.n: >300˚C, Verim: % 74

4.4.7. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)]

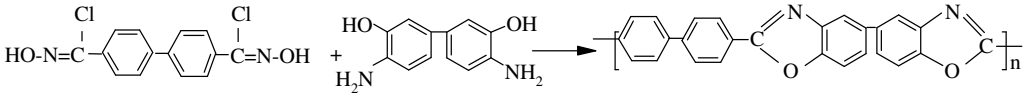


(PBI-III$_b$)

0,12 g (0,55 mmol) diaminobenzidinin kuru DMF'deki çözeltisi yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı ve üzerine 0,15 g (0,50 mmol) 4,4'-difenildihidroksamoil klorürün alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı. Oluşan polimerin saflaştırılması ve kurutulması poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] polimerindeki gibi yapıldı.

E.n: >300˚C, Verim: % 69

4.4.8. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen-5,5'-bis(benzoksazol)]

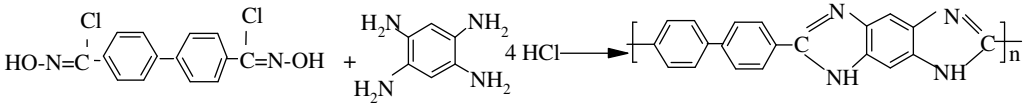


(PBO-III$_b$)

0,12 g (0,55 mmol) dihidroksibenzidinin kuru DMF'deki çözeltisi 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Çözeltiye yavaş olark 0,15 g (0,50 mmol) 4,4'-difenildihidroksamoil klorürün alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı. Elde edilen polimerin saflaştırılması ve kurutulması poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] polimerindeki gibi yapıldı.

E.n: >300˚C, Verim: % 60

4.4.9. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5-benzobis(imidazol)]

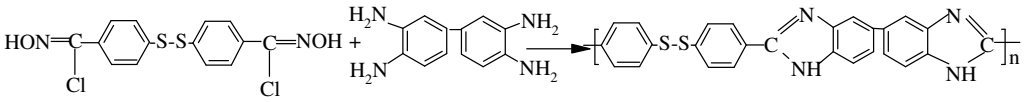


(PBBI-III$_b$)

0,98 g (0,55 mmol) 1,2,4,5-tetraaminobenzen tetrahidroklorürün kuru DMF'deki çözeltisi yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 0,15 g (0,50 mmol) 4,4'-difenildihidroksamoil klorürün alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı. Polimerler süzüldü ve saflaştırılması poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] polimerindeki gibi yapıldı. Elde edilen polimer vakum altında kurutuldu.

E.n: >300˚C, Verim: % 78

4.4.10. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-bis(benzimidazol)]

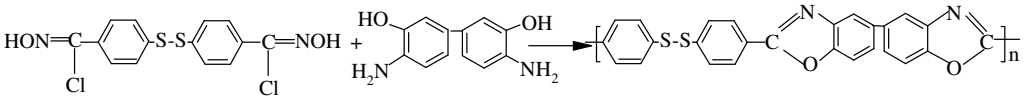


(PBI-IV$_b$)

0,12 g (0,55 mmol) diaminobenzidinin kuru DMF'deki çözeltisi ve 0,19 g (0,50 mmol) 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) disülfürün alkoldeki çözeltisi azot atmosferinde karıştırıldı. Elde edilen polimerlerin saflaştırılması ve kurutulması poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] polimerindeki gibi yapıldı.

E.n: >300˚C, Verim: % 57

4.4.11. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-bis(benzoksazol)]

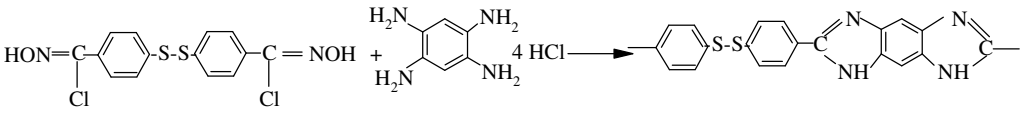


(PBO-IV$_b$)

0,12 g (0,55 mmol) dihidroksibenzidinin kuru DMF'deki çözeltisi yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 0,19 g (0,50 mmol) 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) disülfürün alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı. Elde edilen polimerlerin saflaştırılması ve kurutulması poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] polimerindeki gibi yapıldı.

E.n: >300˚C, Verim: % 58

4.4.12. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5-benzobis(imidazol)]



(PBBI-IV$_b$)

0,98 g (0,55 mmol) 1,2,4,5-tetraaminobenzen tetrahidroklorürün kuru DMF'deki çözeltisi yaklaşık 15 dk kadar azot atmosferinde karıştırıldı. Daha sonra 0,19 g (0,50 mmol) 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) disülfürün alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 6 saat karıştırıldı. Elde edilen polimerlerin saflaştırılması ve kurutulması poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] polimerindeki gibi yapıldı.

E.n: >300˚C, Verim: % 75

B) 150˚C'da Sentezlenen Polimerler

Bu polimerler oda sıcaklığında sentezlenen polimerler için verilen miktarlar kullanılarak sentezlenmiştir. Yine azot atmosferinde sentez yapılmış ancak bu sefer sentez oda sıcaklığında değişi 150˚C'da gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerlerin adları ve kısa formüle adları aşağıdaki Tablo 4. 1'de verilmiştir.

4.4.13. Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)- (PBI-I$_a$)

4.4.14. Poli[(2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]-(PBO-I$_a$)

4.4.15. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5-benzobis(imidazol)]-(PBBI-I$_a$)

4.4.16. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis (benzimidazol)]- (PBI-II$_a$)

4.4.17. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol)]-(PBO-II$_a$)

4.4.18. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5-benzobis(imidazol)]- (PBBI-II$_a$)

4.4.19. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol]- (PBI-III$_a$)

4.4.20. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]-(PBO-III$_a$)

4.4.21. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5-benzobis(imidazol)]-(PBBI-III$_a$)

4.4.22. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-di(benzimidazol)]-(PBI-IV$_a$)

4.4.23. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-di(benzoksazol)]-(PBO-IV$_a$)

4.4.24. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür))-5,5'-benzobis(imidazol)]-(PBBI-IV$_a$)

Tablo 4. 1.Sentezlenen polimerlerin adları, formüle yazılışları ve kısa gösterimi

Polimerin ADI	POLİMERİN FORMÜLE ADI	
poli[2, 2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)]	PBI-I_a	PBI-I_b
poli[2, 2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]	PBO-I_a	PBO-I_b
poli[2, 2'-(p-fenilen)-5-benzobis(imidazol)]	PBBI-I_a	PBBI-I_b
poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzimidazol)]	PBI-II_a	PBI-II_b
poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol)]	PBO-II_a	PBO-II_b
poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5-benzobis(imidazol)]	PBBI-II_a	PBBI-II_b
poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)]	PBI-III_a	PBI-III_b
poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]	PBO-III_a	PBO-III_b
poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5-benzobis(imidazol)]	PBBI-III_a	PBBI-III_b
poli[2,2'-(p,p'-difenilsülfür)-5,5'-bis(benzimidazol)]	PBBI-IV_a	PBI-IV_b
poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-bis(benzoksazol)]	PBO-IV_a	PBO-IV_b
poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5-benzobis(imidazol)]	PBBI-IV_a	PBBI-IV_b

a : 150˚C'da sentezlenen polimerler, **b :** Oda sıcaklığında sentezlenen polimerler

4.5. Sentezlenen Polibenzazolerin Metal Yüzeye Kaplama Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen polibenzazollerin organik çözücülerde çözünme özelliği olmadığı için kaplama işlemlerinde bu polimerlerin oligomerleri kullanıldı. Bunun için elde edilen polimerler DMF ile birkaç kez yıkanarak çözünen kısımları alındı ve çözücünün buharlaştırılması ile katı oligomerler elde edildi.

Kaplama işlemi için bu oligomerlerin DMSO'da %50'lik çözeltileri hazırlandı ve metal yüzeyinde 100-150 µm kalınlığında polimer film tabakası oluşturuldu. Önce oda sıcaklığında, daha sonrada etüvde 70˚C'da 1-2 saat süre ile kurutuldu. Kurutulan metal yüzeyindeki polimer filminin adhezyon (metal yüzeyine yapışma) ve korozyon özellikleri (%3 NaCl, %10 NaOH ve saf su) incelendi.

4.5.1. Adhezyon Kabiliyetinin Tayini

Polimerlerden elde edilmiş kaplamaların adhezyon özelliği "çerçevelere bölünme metoduyla" tayin edildi. Bu işlem için 2×8×0,5 cm boyutlarında çelik levhalar kullanıldı. Hazırlanan levhalar, hazırladığımız polimer çözeltisine batırıldı ve kendi halinde kurutulmaya bırakıldı.

Metal yüzeyindeki polimer film tabakası (100 - 150 µm) önce keskin bir alet ile eşit ve küçük (1-2 cm) parçalara bölündü. Kaplanan metal levhaların üzerine yapışkanlığı kuvvetli bir bant iyice yapıştırıldı ve preslendi ve bir müddet sonra bant kuvvetlice çekilerek plakadan ayrıldı.

Bu işlem sonunda plaka yüzeyinde kalan ve ayrılan kısımların sayısından % adhezyon kabiliyeti bulundu. Deney sonuçları Tablo 5.7'de verilmiştir.

4.5.2. Korozyona Karşı Dayanıklılığı

Polimer ile kaplanan metal levhalar %3 NaCl, %10 NaOH ve saf su çözeltilerine batırıldı. İnce tabakaların korozyona karşı dayanıklılığı çözeltiler içerisinde ve atmosfere karşı 20 gün süresince bekletilerek polimer yüzeyinin bozunma durumuna göre gözlendi. Deney sonuçları Tablo 5.7'de verilmiştir.

4.6. İletkenlik Ölçümleri

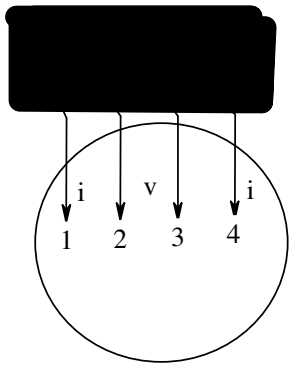
İletkenlik ölçümleri için öncelikle sentezlenen polimerlerin doplandı. Bunun için polimerler 1M HCl çözeltisinde ve azot atmosferinde 24 saat bekletildi. Polimerler asidik çözeltiden süzülüp, vakum altında kurutuldu. Kurutulan polimerler belli kütlelerde tartılıp, basınç altında sıkıştırılarak 1,3 cm çapında pellet haline getirildi.

Pellet haline getirilen doplu polimerlerin iletkenlikleri dört-nokta (four-probe) tekniği ile ölçüldü. Pelletlerin kalınlıkları oküler mikroskopta ölçüldü ve iletkenlik formülünden her polimerin iletkenliği hesaplandı.

Bir polimerin elektriksel iletkenliği akım yoğunluğunun (J) elektrik alanına (E) oranı şeklinde ifade edilebilir.

$$\sigma = J/E$$

İletken polimerlerin yaygın çözücülerde zayıf çözünmesi nedeniyle katı halde iletkenlik ölçümlerinin alınması önemli bir nedendir. Polimerlerin iletkenliği hem doğru akım hem de alternatif akım kullanılarak dört nokta veya iki nokta tekniği ile ölçülmektedir. Doğru akımda iletkenlik ölçümünde yalnız polimerin içinden geçen net yük ölçülür. Aksine alternatif akımda, elektriksel iletkenlik değişen elektrik alanının frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülür. Sıkıştırılarak hazırlanan pelletlerin veya polimer filimlerinin katı durumda iletkenliğini ölçen dört nokta tekniği (four-probe) Van der Pauw (1958) tarafından geliştirilmiştir. Bu teknikte sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimere dört adet elektrot yerleştirilir. Elektrotların ikisine belirli potansiyel uygulanırken diğer ikisinde de akım ölçülür. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü aşağıda verilmiştir.



İletkenlik değerinin bulunması;

$$\sigma = \frac{\ln 2 \; i}{\pi \; d \; v}$$

d : örneğin kalınlığı (cm)

V : Polimere uygulanan potansiyel (Volt)

i : pellet içinden geçen akım (Amper)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

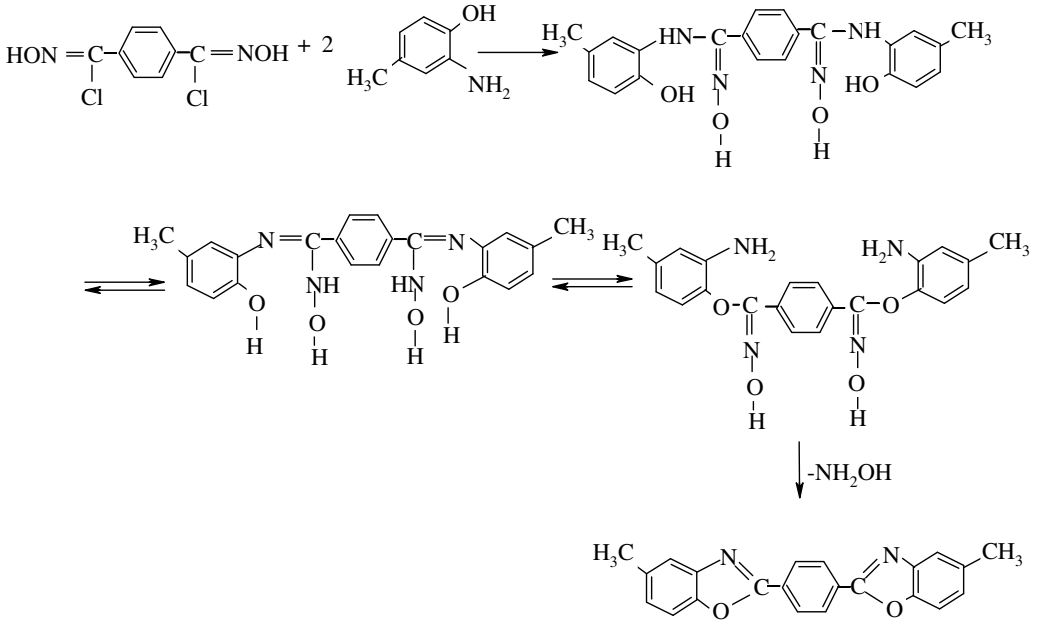
Bu çalışmada; çıkış maddesi olarak kullanılan tereftaldehit hazır olmak üzere, diğer aldehitler; 4,4'-diformilbifenil (Colon ve Kelsey 1986, Yang ve ark.1999), bis(4-formilfenil)eter (Kim ve ark. 1999, Yang ve ark. 1999) ve bis(4-formilfenil)disülfür (Kim 1999) mevcut literatürlerden faydalanarak sentezlendi. Sentezlenen dialdehitlerden bis(4-formilfenil)eter ve bis(4-formilfenil)disülfür uygun çözücüler kullanılarak kristallendirildi. Bununla birlikte 4,4'-diformilbifenilin saflaştırılması için kolon kromotografisi kullanıldı. Kolon kromotografisinde çözücü olarak 1:1 oranında hekzan-toluen karışımı kullanıldı. Böylece 4,4'-diformilbifenil ham kristallerinde bulunması muhtemel olan safsızlıklar (reaksiyona girmemiş nikel ve trifenil fosfin) uzaklaştırıldı. Bu safsızlıklardan trifenilfosfinin 4,4'-diformilbifenil kristallerinden uzaklaştırılmaması halinde kristaller için gözlenen erime noktası 80-106˚C gibi geniş bir aralıkta olmaktadır.

Sentezlenen 4,4'-diformilbifenil, bis(4-formilfenil)eter, bis(4-formilfenil) disülfür bileşikleri ve tereftaldehitin bazik ortamda, alkol-su ortamında hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonundan tereftalaldoksim**,** 4,4'-bifenil dialdoksim, bis(4-formaldoksimfenil)eter ve bis(4-formaldoksimfenil)disülfür bileşikleri elde edildi. Bu sentezlerde tereftaldoksim için mevcut literatürden yaralanılırken, diğer üç aldehitin oksimi de benzer şekilde sentezlendi (Heilbron ve Bunbury 1965, Ricca 1961, Karataş ve Tüzün 1989).

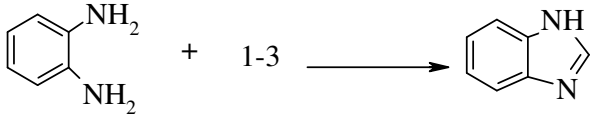
Sentezlenen bu oksim bileşiklerinden tereftalaldoksimin klorlanması için öncelikle dioksanda çözeltisi hazırlandı. Daha sonra bu çözeltiden UV ışını altında (λ:366 nm) ve 10˚C'da klor gazı geçirildi (Karataş ve Tüzün 1989). Diğer oksim bileşiklerinin klorlanması da tereftalaldoksimin klorlanmasındaki gibi yapıldı. Ancak bu oksim bileşiklerinin CCl_4'de süspansiyon çözeltileri hazırlandı ve oda sıcaklığında klorlama işlemi yapıldı. Klorlama işleminde elde edilen klor gazı, önce yıkama şişesindeki der. H_2SO_4 içerisinden, daha sonra da $CaCO_3$ üzerinden geçirildi. Tereftalohidroksamoil klorürde (tereftalaldoksim klorür) klorlamanın yaklaşık 15 dk. sonrasında çözeltinin rengi koyu yeşil oldu. 4,4'-difenildialdoksim, bis(4-formaldoksimfenil)eter ve bis(4-formaldoksimfenil)disülfür bileşiklerinin

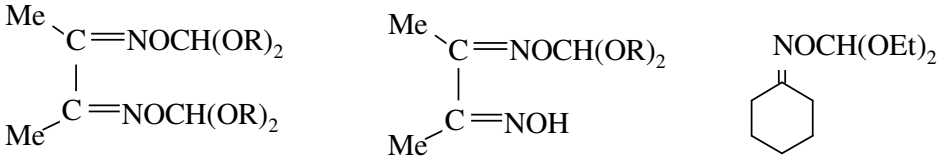
klorlanmasında herhangi bir renk dönüşümü gözlenmemekle birlikte, klorlamanın 45 dk. sonrasında beyaz kristal oluşumu gözlendi.

Sentezlenen oksim klorürlerin, aminlerle (3,3'-diaminobenzidin, 3,3'-dihidroksi benzidin ve 1,2,4,5-tetraaminobenzen) reaksiyonu sonucu polibenzazol polimerleri sentezlendi. Poliazol bileşiklerinin bu şekildeki sentezine, mevcut literatürlerde rastlanılmadı. Literatürlerin geneline bakıldığında, aromatik diasitklorürler, dikarboksilik asit (örneğin 4,4'-oksidibenzoikasit), dinitril, dianhidrit, dikarboksilik asit esteri, vb. bileşikler ile daimin bileşiklerinin [(3,3'-diaminobenzidin, 3,3'-dihidroksibenzidin ve 1,2,4,5-tetraaminobenzen, 2,2'-bis(3-amino-4-hidroksi fenil)hekzafloropropan (6FAP)] azot atmosferinde ve fosforik asit ortamında reaksiyonu sonucu polibenzazoller elde edilmiştir (Korshak ve Teplyakov 1971, Kim ve Bang 2000, Gajiwala ve Zand 2000, Kolenc ve ark 1999, Kim ve Lee 2001). Mevcut literatürlerden sadece bir tanesinde monooksim bileşiği ile amin bileşiklerinin (o-hidroksi amin, o-tiyohidroksi amin, o-fenilendaimin) reaksiyonu sonucu monobenzoksazol türevleri elde edilmiştir (Sasaki ve ark. 1969). Daha sonra benzer bir çalışma da tereftalohidroksamoil klorür ile benzer amin bileşiklerinin reaksiyona sokulmasıyla yapılmıştır. Reaksiyon sonucunda oluşan bisbenzoksazol bileşiğine ait reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir (Özaytekin ve Karataş 2005).



Başka bir literatürde de oksim bileşiklerinden azol bileşiklerinin sentezi yapılmış, bunun için O-alkillenmiş dimetil glioksimler ile fenilendiamin ve o-hidroksi aminin kondenzasyon reaksiyonundan yararlanılmıştır (Kolenc ve ark 1999).



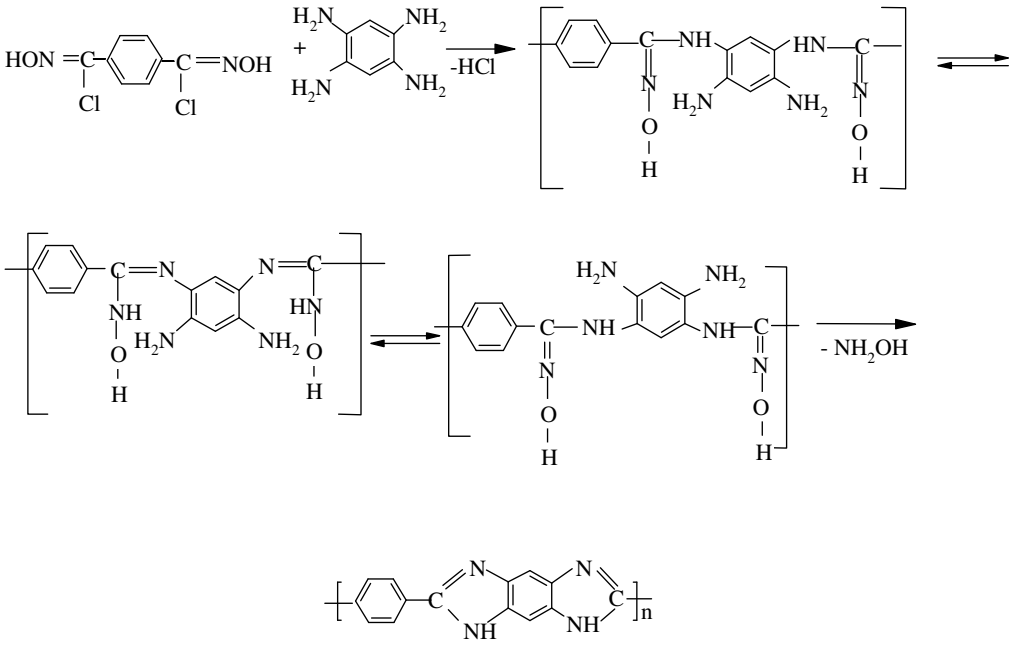


1a (R:Et)
2a (R:Me)

1b (R:Et)
2b (R:Me)

3

Bu çalışmada da sentezlenen polibenzazollerde de bisbenzoksazol sentezine benzer bir mekanizmanın olduğu düşünülmektedir.



Bu çalışmada ise simetrik hidroksamik asit klorürlerin (tereftalohidroksamoil klorür, 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) eter, 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür), 4,4'-

bis(fenilhidroksamoilklorür) disülfür) uygun amin bileşikleri (3,3'-diaminobenzidin, 3,3'-dihidroksibenzidin ve 1,2,4,5-tetraaminobenzen) ile kondenzasyon ve halka kapanması ile polibenzazol bileşikleri sentez edildi ve bu sentezler için uygun bir metot literatür bilgileri ışığında geliştirildi.

Dialdehitlerin (4,4'-diformilbifenil, bis(4-formilfenil)eter, bis(4-formilfenil) disülfür), oksimlerin (tereftalaldoksim**,** 4,4'-difenildialdoksim, bis(4-formal doksimfenil)eter ve bis(4-formaldoksimfenil)disülfür) ve hidroksamoil klorürlerin (Tereftalohidroksamoil klorür, 4,4'-Bis(fenilhidroksamoilklorür)disülfür, 4,4'-Bis (fenilhidroksamoilklorür)eter, 4,4'-Difenildihidroksamoil Klorür) yapıları erime noktası, ^{1}H-NMR ve FT-IR analizleri yapılarak aydınlatılmıştır. Bu analiz sonuçları mevcut literatürler ile uyum halindedir (Colon ve Kelsey 1986, Yang ve Tyberg, 1999, Kim 1999). Sentezlenen bu bileşiklerin erime noktası ve element analiz sonuçları Tablo 5.1.'de, FT-IR analiz değerleri Tablo 5.2.'de ve ^{1}H-NMR değerleri Tablo 5.3'de verilmiştir. Bu bileşiklere ait ^{1}H-NMR spektrumları Ekler 7.4'de ve FT-IR spektrumları da Ekler 7.5'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Dialdehit, dioksim ve dihidroksamoil klorürlerin Erime noktaları, Verim ve Elemental Analiz Değerleri

SENTEZLENEN BİLEŞİKLER	En (°C)	Verim %	Elemental Analiz Hesaplanan (Bulunan) %				
			C	H	N	Cl	S
Bis(4-formilfenil) eter	69	83	74,34 (72,68)	4,42 (4,40)	-	-	-
4,4'-diformilbifenil	145	65	80,00 (79,79)	4,76 (4,42)	-	-	-
Bis(4-formilfenil)disülfür	105-107	75	59,85 (61,96)	3,65 (3,72)	-	-	23,36 (22,78)
Tereftalaldoksim	223	83	58,54 (57,98)	4,88 (4,80)	17,10 (15,84)	-	-
Bis(4-formaldoksimfenil)eter	142-143	82	65,60 (65,90)	4,69 (4,12)	10,90 (11,45)	-	-
4,4'-Bifenil dialdoksim	212	80	70,00 (71,10)	5,00 (5,86)	11,70 (10,74)	-	-
Bis(4-formaldoksimfenil)disülfür	207-208	78	55,30 (54,20)	3,95 (3,90)	9,21 (8,90)	-	21,10 (21,70)

SENTEZLENEN BİLEŞİKLER	En (°C)	Verim %	Elemental Analiz Hesaplanan (Bulunan) %				
			C	H	N	Cl	S
Tereftalohidroksamoil klorür	195	81	41,20 (40,98)	2,58 (2,63)	12,00 (11,45)	30,50 (31,20)	-
4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) eter	133-134	70	51,90 (50,50)	3,09 (4,01)	8,64 (7,92)	21,60 (20,80)	-
4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür)	170-172	60	54,50 (54,00)	3,25 (3,95)	9,10 (9,01)	22,73 (21,98)	-
4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) disülfür	177-178	68	45,20 (44,80)	26,90 (26,60)	75,30 (75,30)	18,82 (19,20)	17,20 (18,00)

Tablo.5.2. Dialdehit, dioksim ve dihidroksamoil klorür bileşiklerinin FT-IR Değerleri (cm^{-1})

SENTEZLENEN BİLEŞİKLER	FT-IR Değerleri (cm^{-1})						
	υ (OH)	υ (CH_{ar})	υ(CH_{alif})	υ(C=N)	υ(C=O)	υ(NO)	(S-S) (C-Cl)
Bis(4-formilfenil) eter	-	3134	2865	-	1691	-	-
4,4'-Diformilbifenil	-	3037	2834	-	1698	-	-
Bis(4-formilfenil) disülfür	-	3022	2864	-	1604	-	1314 (S-S)
Tereftalaldoksim	3167	3072	2988	1624	-	982	-
Bis (4-formaldoksimfenil)eter	3150	3228	2997	1619	-	952	-
4,4'-Bifenil dialdoksim	3170	3239	2988	1619	-	940	-
Bis(4-formaldoksimfenil) disülfür	3167	3225	3036	1611	-	961	1298 (S-S)
Tereftalohidroksamoilklorür	3234	3037	-	1609	-	998	619 (C-Cl)
4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) eter	3190	1536	-	1620	-	959	623 (C-Cl)
4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür)	3210	1564		1620	-	999	664-674 (C-Cl)
4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür) disülfür	3234	3220	-	1666	-	965	672-699 (C-Cl) 1350 (S-S)

Dialdehit, dioksim ve dihidroksamoil klorür bileşiklerinin FT-IR değerleri incelendiğinde, (-CH=O) bağına ait gerilme titreşimleri 1691-1604 cm^{-1} aralığında gözlenirken, oksim bileşiklerinde ise (C=N) bağına ait gerilme titreşimleri 1611-

1624 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Bu oksim bileşiklerinin klorlanması ile υ(C=N) gerilmelesine ait titreşim 1610-1666 cm^{-1} aralığında ve υ(C-Cl) bağına ait titreşim ise 619-699 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Tablo.5.3. Dialdehit, dioksim ve dihidroksamoil klorür bileşiklerinin ^{1}H-NMR Değerleri (ppm)

SENTEZLENEN BİLEŞİKLER	^{1}H -NMR Değerleri (ppm)		
	O-H	C-H (Aro)	C-H (CHO, CH=NOH)
Bis(4-formilfenil) eter	-	7,97 (m, 4H, J:4,76 Hz), 7,27 (m, 4H, J:5.01 Hz)	9,94 (m, 2H, J:29,6 Hz)
4,4'-Diformilbifenil	-	8,04 (q, 8H,J:701 Hz)	10,10 (m, 2H)
Bis(4-formilfenil) disülfür	-	7,81 (d, 4H, J:2,5 Hz) 7,65 (d, 4H, J:2,57 Hz)	9,94 (s, 2H)
Tereftalaldoksim	11,02 (s, 2H)	7,50 (d, 4H, J:4,7 Hz)	8,20 (s, 2H)
Bis(4-formaldoksimfenil)eter	11,19 (s, 2H)	7,64 (d, 4H, J:4,9 Hz) 7,07 (d, 4H, J:4,92 Hz)	8,15 (s, 2H)
4,4'-Bifenil dialdoksim	11,33 (s, 2H)	7,72 (q, 8H, J: 15,12 Hz)	8,24 (s, 2H)
Bis(4-formaldoksimfenil) disülfür	11,46(s, 1H) 11,35 (s, 1H)	7,69-7,54 (q, 8H, J: 5,4 Hz)	8,22 (m, 2H,J:4,8 Hz)
Tereftalohidroksamoil klorür	11,24 (s, 2H)	7,4 (m, 4H, J:5,2 Hz)	-
4,4'-Bis(fenilhidroksamoilklorür) eter	12,61(s, 1H) 11,97 (s, 1H)	6,9-7,8 (m, 8H, J:8,7 Hz)	-
4,4' - Bis(fenilhidroksamoilklorür)	11,35 (s, 2H)	7,88 (q, 8H, J: 17,43)	-
4,4'-Bis(fenilhidroksamoilklorür) disülfür	11,37 (s, 2H)	7,87-7,53 (m, 8H, J: 1,92)	-

Sentezlenen polimerlerlerin ^{1}H-NMR spektrumları incelendiğinde bu polimerlerden sadece poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol)] (PBO-II_b) ve poli[2,2'-(p,p'-difenilsülfür)-5,5'-bis(benzoksazol)] (PBO-IV_b)'nin spektrumları yorumlanabilmiştir. Bu polimerlerin ^{1}H-NMR spektrumu ekler 7.4'de verilmiştir. Polimerlerden oda sıcaklığında sentezlenenler 150˚C'da sentezlenen polimerlere göre daha net NMR pikleri verdiği göstermiştir. Ayrıca 150˚C'de sentezlenen polimerlerden büyük bir çoğunluğunda imidazol halkasına ait υ(N-H) pikleri ve hatta benzen halkasına ait pikler görülmemiştir. Bu yüzden döteryumlu trifloro asetik asit (TFA) ile NMR analizi yapılmak istenmiş ancak bu asitin de cihaza verdiği zarardan

ötürü analizi yapılmamıştır. Sentezlenen polimerler DMSO'da 10 gün kadar bekletildikten sonra NMR'larına bakılmış ancak çoğunlukla gözlenmesi muhtemel olan pikler çözünmede karşılaşılan güçlükler nedeni ile gözlenmemiştir.

Sentezlenen polibenzazollerden poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benz oksazol)] (PBO-II_b)'nin NMR spektrumunda; 10,96 ppm'de (s, 1H) polimerde moleküllerarası hidrojen bağına ait piki, 10,37 ppm'de (s, 1H) oksim (C=NOH) protonuna ait piki, 8,38-7,09 ppm aralığında (m, J: 4,2 Hz) benzen (CH) ve fenol (-OH) protonlarına ait pikleri ve 6,34 ppm'de de (d, 2H, J:8,44 Hz) anilin (-NH_2) grubuna ait proton pikleri gözlenmiştir. Bu da bize (IIb) polimerinin uç gruplarından birinin hidroksamoil klorür gurubu, diğerinin de hidroksianilin gurubu olduğunu göstermektedir. Klor elektrodu ile yapılan klor tayininde de klor tayin edilerek uç grubun bir tanesinin hidroksamoil klorür grubu olduğu kesinleştirilmiştir.

Sentezlenen polibenzazollerden poli[2,2'-(p,p'-difenilsülfür)-5,5'-bis(benzok sazol)] (PBO-IV_b)'nin NMR değerlendirilmesi yapıldığında, 11,86 ve 11,47 ppm 'de (s, 1 H) molekülerarası hidrojen bağına ait piki, 9,81-10,07 ppm aralığında (s, 1H) oksim grubundaki (C=NOH) protona ait piki, 7,48 - 8,05 ppm aralığında benzen halkalarındaki (CH) gruplarına ait protonların pikleri gözlenmiştir. Bu polimerde yapılan NMR değerlendirilmesinde uç gruplardan her ikisininde hidroksamoil klorür grubu olduğu görülmüştür. Klor elektrot ile yapılan klor tayininde de bu polimerde klor tespit edilmiştir. Bu da bu polimerdeki uç gruplardan en az bir tanesinde hidroksamoil klorür olduğunu göstermektedir (Kazimierczuk ve Upcroft 2002, Kim ve Lee 2001, Yang ve Lee 2003, Mathias ve ark. 1985, Hasan ve Shaheen 1979).

Sentezlenen polimerlerden polibenzimidazolllerin FT-IR spektrumu incelendiğinde, hidroksamoil klorürdeki (C=N) bağına ait titreşimlerin 1610-1620 cm^{-1}'den, polibenzimidazole dönüştükten sonra $\upsilon(C=N_{imidazol\ halkasının})$ 1630-1640 cm^{-1}'e kaydığı görülmüştür. Polibenzimidazollerde gözlenen karakteristik ($NH_{imidazol\ halkasının}$) ait gerilme titreşimleri ise 3375-3400 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Dihidroksamoil klorürde, (CH_{arom}) bağına ait titreşimler 3100 cm^{-1}'de gözlenmişken, polimer oluşumu ile birlikte bu band 3072 cm^{-1}'ye kaymıştır. Aromatik hidroksamoil klorürlerindeki p-disubstitüe benzene ait (C-H) cm^{-1} eğilme titreşim piki, benzimidazol halkasına dönüştükten sonra ortalama olarak 857 cm^{-1}'den 893 cm^{-1}'e kaymıştır. Sentezlenen polimerlerin uç gruplarında oksim grubunun

bulunması halinde 935 cm^{-1}'de υ(N-O oksim) bandı gözlenmiştir. Bu değerler eldeki literatürlerle uyum halindedir (Gültek ve ark. 2004, Korshak ve ark. 1974, Kazimierczuk ve Upcroft 2002, Kim ve Lee 2001).

Polibenzoksazollerde ise yine dihidroksamoil klorürdeki υ(C=Noksazol halkası) ait bandın 1620 cm^{-1}'den 1647 cm^{-1}'e kaydığı gözlenmiştir. υ(CHarom) ait band ise 3050 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Polibenzoksazollerde uç gruplarında oksim grubu olması halinde 935 cm^{-1}'de υ(N-Ooksim) bandı gözlenmiştir (Sevil ve Bozkurt 2005, Sakaguchi ve Kato 1993, Ueda ve Sugıta 1986, Wolfe ve Arnold 1981).

Bir genelleme yapılacak olursa, polimer oluşumundan sonra oksim grubunun azol halkasına dönüşümü ile (C=N) gerilme titreşimi yaklaşık olarak 1620 cm^{-1}'den 1645 cm^{-1}'ne kaymaktadır. Yine polimer oluşumunda, polimerin uç gruplarda oksim grubunun kalmasına bağlı olarak υ(N-O) 910-930 cm^{-1}'den daha düşük enerjili bölgeye kaydığı görülmektedir. Polimerlere ait FT-IR spektrumları Ekler 7.6'da verilmiştir.

Polimerlerin doplanması halinde 3450 ve 3400 cm^{-1}'de gözlenen imidazol halkasına ait υ(NH) titreşimi, 2500-3250 cm^{-1}'de geniş υ(N^{+}-H) piki olarak gözlenmiştir. Bu iminin doplanması halinde gözlenilebilecek bir durumdur. Yine 1630 ve 1500 cm^{-1}'de görülen υ(C=C) ve υ(C=N) titreşimleri, doplanma sonucu 1495 ve 1395 cm^{-1} civarına kayarki bu benzimidazol halkasının deformasyonunu gösteren pik değişimlerini göstermektedir (Asensio ve Borros 2004).

Polimerlerin yapısının aydınlatılmasında elemental analiz değerlerinden de yararlanılmıştır. Analiz değerleri tablo 5.4'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre sentezlenen polimerlerin yapıları belirlenmiştir.

Tablo 5.4. Elemental Analiz Sonuçları

Polimer	Elemental Analiz Değerleri Hesaplanan/(Bulunan)			
	C	H	N	S
PBI-I_a	77,92(76,41)	3,89(5,72)	18,18(20,38)	-
PBO-I_a	77,42(77,63)	3.23 (3.40)	9.03(8.80)	-
PBBI- I_a	72,41(77,87)	3,45(4,49)	24,14(26,4)	-
PBI-II_a	78,00(80,12)	3(3,68)	14(15,40)	-
PBO-II_a	77.61(80.12)	3.48(3.68)	6.97(7.40)	-
PBBI- II_a	74,1(75,02)	3,70(3,58)	17,28(20,63)	-
PBI-III_a	81,25(84,40)	4,16(4,09)	14,58(14,52)	-
PBO-III_a	80.83(76.41)	3.63(3.72)	7.25(8.38)	-
PBBI- III_a	77,92(78,13)	3,89(2,96)	18,18(18,58)	-
PBI-IV_a	69,64(73,42)	3,57(3,98)	12,5(11,87)	14,29(15,10)
PBO-IV_a	69.33(75.02)	3.11(3.58)	6.22(5.63)	14.22(13.85)
PBBI- IV_a	64,52(65,3)	3,23(3,70)	15,05(15,43)	17,20(17,85)

Sentezlenen polibenzazollerin ortalama molekül kütleleri hakkında bilgi edinmek amacıyla öncelikle Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) analizi yapılmıştır. Ancak polimerlerin THF içerisinde çözünmemesinden dolayı bu yeterli olmamıştır. Bu yüzden polimerlerin logaritmik viskozite sayısı ölçümleri yapılmıştır. Viskozite ölçümlerinde de polimerlerin büyük bir kısmının der. sülfirik asitte çözünmemiş olmasından dolayı , bu polimerlerin logaritmik viskozite sayıları elde edilememiştir.

Polimerlerin der. sülfürik asit içerisindeki viskozimetrik değeri ölçülmüş ve daha sonra da logaritmik viskozite sayıları hesaplanmıştır. Tablo 5.5'de polimerlerin logaritmik viskozite sayıları verilmiştir. Literatürlerde polibenzimidazollerin der. sülfirik asitteki logaritmik viskozite sayıları ise 1,4-9 dL/g aralığında bulunmuştur (Korshak ve Krongauz 1974, Ueda ve ark.1986, Sakaguchı ve Kato 1993, Asensio ve Barros 2004). Gajiwala ve arkadaşları (2000) yaptıkları bir çalışmada metansülfonik asitte de polibenzazollerin logaritmik viskozite sayısını yaklaşık 0,9 dL/g gözlemişlerdir.

Logaritmik viskozite sayıları sonuçlarına göre 150˚C'a sentezlenen polibenzazollerin logaritmik viskozite sayıları düşük sıcaklıkta sentezlenen

polibenzazollere göre daha yüksek bulunmuştur. Bu durum bize sıcaklıkla birlikte bağlanan mer birimlerinin sayısının arttığını ve sonuçta polimerin molekül kütlesinin de yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 5.5. Polimerlerin logaritmik viskozite sayıları (30˚C ve der. H_2SO_4)

Polimer	**$\eta_{inh.}$ (dL/g) (der. H_2SO_4)**
PBI-I_a	3,73
PBO-I_a	-
PBBI- I_a	-
PBI-II_a	3,6
PBO-II_a	3,32
PBBI- II_a	-
PBI-III_a	-
PBO-III_a	3,7
PBBI- III_a	-
PBI-IV_a	4,09
PBO-IV_a	3,18
PBBI- IV_a	-
PBI-I_b	3,23
PBO-I_b	4,03
PBBI- I_b	4,20
PBI-II_b	3,5
PBO-II_b	3,1
PBBI- II_b	4,2
PBI-III_b	4,77
PBO-III_b	2,73
PBBI- III_b	3,2
PBI-IV_b	2,67
PBO-IV_b	2,2
PBBI- IV_b	4

Tablo 5.5'ya göre polibenzazollerin oluşum mekanizması gözönüne alınırsa genellikle dihidroksamoil klorürlerin reaksiyonda elektrofilik gücünün yüksek olması halinde daha istemli olarak polibenzazol oluşturacağı görülmektedir. Bu durumda

klor anyonunun ayrılması ile oluşan karbon elektrofilin gücünün, indüktif ve rezonans etki gözönüne alındığında tereftalohidroksamoil klorür, 4,4'-bis(fenil hidroksamoil klorür), 4,4'-bis(fenilhidroksamoil klorür)eter, 4,4'-bis(fenil hidroksamoil klorür)disülfür, sırasını takip ettiği görülmektedir.

Viskozite değerlerinin bağlanan amin gruplarına da az da olsa bağlı olduğu da görülmektedir. Buna göre der. sülfürik asitte çözünmeyen polimerlerin geneline bakıldığı zaman 1,2,4,5-tetraaminobenzenin oluşturduğu polimerlerin daha yüksek molekül kütlesine sahip olduğunu görmekteyiz. Bu da amino grubunun nükleofilik gücünün halkaya bağlı diğer üç amino grubu ile arttırıldığını göstermektedir.

Sentezlenen polimerlerin iletkenlik ölçümleri four-prob tekniği ile yapılmıştır. Ölçüm için polimerlerin belli bir miktarı 1M'lık HCl çözeltisinde bir gece bekletilmiş (doplanmış), daha sonra polimerler süzülerek vakum altında kurutulmuştur. Polimerlerden belli miktarlar alınarak pelletler hazırlanmış ve oluşturulan pelletlerin elektrik iletkenliği 30-100˚C aralığında ölçülmüştür. Polimerlerin iletkenlikleri orta derecede iletken aralığında bulunmuştur. Kurutulan polimerlerin HCl ile doplanması halinde iletkenliklerinin yaklaşık olarak 10^{-6} - 10^{-5} S/cm seviyesinde olduğu, ancak dopingleyici çözeltinin kuvvetli seçilmesi halinde daha yüksek derecede iletkenlik gösterebileceği düşünülebilir (Li ve Jensen 2005, Asensio ve Barros 2002, Sevil ve Bozkurt 2005, Gajiwala ve Zand 2000). Savadogo 1995'de yaptığı çalışmada, farklı kuvvetli asitler ile polibenzimidazolleri doplamış ve bu polimer membranlarındaki iletkenlikleri karşılaştırmıştır. Bu çalışmaya göre dop edilen polibenzimidazoldeki iletkenlik $H_2SO_4 > H_3PO_4 > HClO_4 > HNO_3 > HCl$ sıralamasına göre artmaktadır. Bu sıralamaya göre polibenzimidazol dop yapıldığında polimerdeki asit doping seviyesi de artmaktadır. Tablo 5.6'da sentezlenen polimerlere ait iletkenlik ve mağnetik sussebtibilite değerleri verilmiştir.

Tablo 5.6'e göre; 150˚C'da sentezlenen polibenzazollerde iletkenlik değerleri, düşük sıcaklıkta sentezlenen polimerlere göre daha yüksektir. Bunun sebebi kimyasal sentezde, sıcaklığın etkisi ile kısa zincirli polimerlerin oluşumu engellenerek daha konjuge ve uzun polimer yapılarının oluşması olabilir. Bu durumu, PBI-III_a, PBBI-IV_a, iletkenliklerinin PBI-III_b ve PBBI-IV_b polimerlerinin iletkenliklerine göre biraz daha yüksek olması ile açıklayabiliriz. Ayrıca sentezlenen diğer polimerlerden, PBBI-I_a, PBBI-II_a, PBBI-III_a ve PBBI-IV_a polimerlerinin

iletkenlikleri de logaritmik viskozite sayılarının yüksek olması sebebiyle yüksek gözlenmektedir.

Farklı aminler ile sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri incelendiğinde en yüksek iletkenliğin 1,2,4,5 tetraaminobenzen ile sentezlenmiş PBI polimerlerinde 1,02-2,85×10^{-5} S.cm^{-1}aralığında olduğu görülmüştür. Bu iletkenlik değeri özellikle bazı polimerlerin (PBBI-I_a, PBBI-II_a) FT-IR spektrumlarındaki 2500-3200 cm^{-1} aralığındaki titreşim bandının diğer polimerlerin spektrumlarına göre daha keskin olması ile desteklenmiştir. Bu aralıklarda gözlenen titreşim bandının keskin olması doping seviyesinin yüksek olduğunu göstermektedir. 3,3'-diaminobenzidin ve 3,3'-dihidroksibenzidin ile sentezlenen polimerlerin ise iletkenliklerinin de birbirine yakın olduğu gözlenmiştir.

Sentezlenen polimerlerde iletme mekanizmaları hakkında bilgi edinebilmek için Gauy terazisi ile yapılan magnetik sussebtibilite ölçümleri Tablo 5.6'da verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde elde edilen polibenzoksazol ve polibenzimidazollerin hepsinde magnetik sussebtibilite balanslarının negatif olduğu görülmektedir. Bu durum yapıda net bir diamagnetizmanın olduğunu yani iletme mekanizmalarının bipolaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir (Sarı ve Talu 1998).

Literatürlere göre polibenzimidazoller asit ile doplanması halinde 200˚C'a varan sıcaklıklarda bile çok iyi iletkenlik ve termal kararlılığa sahip olduğu belirtilmiş ve bu çalışmada 100˚C'da 45 dkda termal yaşlanma oranları incelenmiştir (Li ve Jensen 2005, Asensio ve Barros 2002, Sevil ve Bozkurt 2005). Sentezlenen polimerlerden bir kısmının 100˚C'da termal yaşlanma oranına karşı 5 dk aralıklı zaman grafikleri Ekler bölümünde 7.1'de verilmiştir.

Tablo 5.6. Polimerlerin 30˚C'daki iletkenlik (S/cm) ve magnetik sussebtibilite Değerleri

POLİMER	İLETKENLİK (S/cm)	MAĞNETİK SUSSEBTİBİLİTE (M_E , BM)
PBI-I_a	$7{,}77 \times 10^{-6}$	-55
PBO-I_a	$1{,}72\times 10^{-5}$	-65
PBBI- I_a	$1{,}90\times 10^{-5}$	-45
PBI-II_a	$3{,}50\times 10^{-6}$	-53
PBO-II_a	$6{,}02\times 10^{-6}$	-60
PBBI- II_a	$1{,}03\times 10^{-5}$	-42
PBI-III_a	$1{,}13\times 10^{-5}$	-47
PBO-III_a	$6{,}18\times 10^{-6}$	-48
PBBI- III_a	$2{,}85\times 10^{-5}$	-30
PBI-IV_a	$4{,}69\times 10^{-6}$	-52
PBO-IV_a	$6{,}21\times 10^{-6}$	-47
PBBI- IV_a	$4{,}53\times 10^{-6}$	-45
PBI-I_b	$3{,}61\times 10^{-6}$	-51
PBO-I_b	$5{,}17\times 10^{-6}$	-40
PBBI- I_b	$1{,}83\times 10^{-5}$	-42
PBI-II_b	$3{,}69\times 10^{-6}$	-55
PBO-II_b	$4{,}28\times 10^{-6}$	-53
PBBI- II_b	$1{,}31\times 10^{-5}$	-46
PBI-III_b	$7{,}26\times 10^{-6}$	-42
PBO-III_b	$3{,}58\times 10^{-6}$	-61
PBBI- III_b	$1{,}90\times 10^{-5}$	-60
PBI-IV_b	$2{,}49\times 10^{-6}$	-50
PBO-IV_b	$3{,}76\times 10^{-6}$	-54
PBBI- IV_b	$1{,}01\times 10^{-5}$	-57

μ_e: Etkin Mağnetik moment, BM: Bohr Magneton

Elde edilen polimerlerin TGA-DTG analiz değerleri incelendiğinde DTg_{max} değerlerinin 150˚C'da sentezlenen polimerlerde daha yüksek olduğu görülmüştür. Polimerlerin büyük bir çoğunluğunda polimerin bozunma aralığı 400-600˚C aralığında görülmüştür ve bu değerler literatür değerleri ile uyum halindedir (Sakaguchi ve Kato 1993, Vogel ve Marvel 1963, Kim ve Lee 2001, Asensio ve

Borros 2002). Sentezlenen polimerlerin DTG-TGA diyagramları Ekler 7.7'de verilmiştir.

Oda sıcaklığında sentezlenen polimerlerden PBBI-I_b polimeri için TGA-DTG analiz diyagramı değerlendirilmesine göre 25-220˚C aralığında nemden kaynaklanan bir kayıp görülmektedir. Reaksiyonun ortalama sıcaklığı ya da reaksiyonun tamamlandığı sıcaklık DTg_{max} 660˚C olarak görülmektedir. 220-471˚C aralığında polimerin uç kısmında bulunması muhtemel olan gaz bozunma ürünlerinden klor gazı deneysel: %15,73 (teo: %15,30)'luk bir kayıp ile reaksiyon kabından uzaklaşmıştır. 471-660˚C aralığında da polimer tamamen bozunmuş, deneysel: %25,74 (teo: %23,71) bir kayıp ile polimerden HCN, N_2 gaz bozunma ürünleri ayrılmıştır. Reaksiyon kabında dibenzen kalmıştır ve 1000˚C'ye kadar bozunma ürünlerinin ortamdan uzaklaşması devam etmektedir.

Oda sıcaklığında sentezlenen PBBI-II_b polimerinin TG diyagramında 164˚C'a kadar %5,72'lik (teo: %5,55) nemin sebep olduğu bir kütle kaybı görülmektedir. 164-329˚C aralığında ise klor ve C=NOH gazlarının sebep olduğu %20,02'lük (teo: % 24) bir kütle kaybı mevcuttur. 329-586˚C aralığında ise reaksiyon kabından %47,9'luk (teo: %51,85) kütle kaybı ile difenil eter uzaklaşmaktadır. Reaksiyon kabında kalan bozunma ürünlerinden o-fenilendisiyanür sıcaklıkla orantılı olarak reaksiyon kabından uzaklaşmaktadır. DTg_{max} noktası 586˚C'dır ve 657˚C'da bozunma ürünlerinin tamamı kaptan uzaklaşmaktadır.

Oda sıcaklığında sentezlenen PBI-III_b polimeri için TG analizi incelendiğinde 207˚C'da %10,01 (teo: %9,38) nemin sebep olduğu kütle kaybı, 207-425˚C aralığında deneysel %9,29 (teo: %9,24)'lük polimerin uç kısmında bulunması muhtemel olan klor bozunma gaz ürünü uzaklaşmıştır. Bu aralıkta DTG diyagramında bir reaksiyon gözükmemesi burada sadece gaz bozunma ürünlerinin uzaklaştığını göstermektedir. 425-600˚C arasında ise %46,48 (teo: %47,91)'lik bir kütle kaybı ile 4,4'-benzidin reaksiyon kabından uzaklaştığını geriye ise kapta 4,4'-disiyanodibenzenin kaldığını göstermektedir. Bu polimerde DTg_{max} noktası 600˚C olarak görülmektedir ve bozunma ürünleri 657˚C'da reaksiyon kabından tamamen uzaklaşmıştır.

Oda sıcaklığında sentezlenen PBO-II_b polimeri için iki basamaklı bir bozunmanın olduğunu DTG eğrisinden görmekteyiz. Bu bozunma aralıklaı 279-

471˚C ve 471-579˚C'dir. Yani bozuna olayı 279-471˚C gibi geniş bir aralıkta meydana gelmektedir. Diyagrama göre 579-DTg_{max} noktası olarak alabiliriz. Bu noktada polimerin tamamen bozunma olayı gerçekeşmiş ve 700˚C'a kadar da bozunma ürünlerinin hepsi ortamdan uzaklaşmıştır. 114˚C'a kadar da ortamda %4,29'lik (teo: % 4,47) nem kaybı gerçekleşmiştir.

PBBI-I_a polimeri için TG analizi incelendiğinde 225˚C'a kadar %14,3'lük (teo: %15,5) kütle kaybı nemin varlığından kaynaklanmaktadır. 225-389˚C aralığında ise N_2 bozunma ürünü %21,45'lik (teo: %19,8) kütle kaybı ile ortamdan uzaklaşmaktadır. 389˚C den 661˚C'a kadar polimer zincirinde bozunma gerçekleşmiş ve 661˚C'da bozunma sona ermiştir. Bu aralıkta kütle kaybı %45,68 (teo: %44,4) şeklinde olmaktadır. 661˚C ile 964˚C'a kadar bozunma ürünleri reaksiyon kabından uzaklaşmıştır.

PBI-III_a polimeri için TGA-DTG analizinde 171˚C'da %10 (teo: % 9,37)'lik kütle kaybı nemden kaynaklanmaktadır. 171-407˚C aralığında gözlenen %6,4 (teo: %7,29)'luk kütle kaybı ise polimerin uç kısımlarında uzaklaşan N_2'ye ait kütle kaybıdır.Bu aralıkta herhangi bir reaksiyonun olmaması da bozunma ürünlerinin burada uzaklaştığını göstermektedir. 407-614˚C aralığında ise polimerin bozunmaya başlama ve bozunmanın bitme aralığı olarak alabiliriz ve meydana gelen kütle kaybı %50 (teo: %47,9)'luk bir kayıptır ki bu da 4,4'-benzidinin ayrılmasına tekabül etmekltedir. Reaksiyon kabında kalan (CN) ve dibenzen ise 700˚C'a kadar da reaksiyon kabından uzaklaşmaktadır.

PBO-III_a polimerinde TG analizi incelendiğinde 157˚C aralığında deneysel: % 4,19 (teo: % 4,6)'lık nem kütle kaybı oluşturmaktadır. 157-392˚C aralığında da deneysel % 8,58'lik (teo: % 9,19) klor muhtemelen polimerin uç kısmından uzak laşmaktadır. 392˚C 'de polimerin bozunma olayı başlayıp DTg max noktası olan 600˚C'ye kadar devam etmektedir. Bu aralıkta % 45,8 (teo: % 47,6)'lık bir kütle kaybı ile gözlenmektedir. Reaksiyon kabında kalan dibenzen ve CO'da yaklaşık 700 ˚C'de ortamdan uzaklaşmaktadır.

PBI-II_a polimeri de diğer (150˚C)'de sentezlenen polimerler gibi bir TG analiz diyagramı göstermiştir. Buna göre reaksiyon kabı tamamen 886˚C'da boşalmıştır. 225˚C'a kadar %8,58'luk, (teo: %9) nemden kaynaklanan kütle kaybı görülmektedir. 225-400˚C aralığında polimerin uç gruplarından kaynaklanan

%7,9'lik kütle kaybı göstermektedir. 400-621˚C aralığında %25,74'ü (teo: %20,5)'lik kayıp görülmektedir. Bu aralıkta polimerin bozunması tamamlanmaktadır. DTg_{max}: 621˚C olarak kabul edilebilir ve 621˚C'dan sonra reaksiyon kabında kalan dibenzen ve difenil eterde ortamdan 886˚C'a kadar tükenmektedir.

PBO-I_a polimeri TGA diyagramında 220˚C'a kadar %11,6'lık (teo: %10,01) kütle kaybı nemin uzaklaşması ile olmaktadır. 220-350˚C aralığında polimerin uç kısımlarından N_2 kaybı %8,58'lik (teo: %9,03) kütle kaybı ile olmuştur. 350-542˚C'da polimerin bozunma reaksiyonu DTG diyagramında ekzotermik bir pik ile tamamlanmaktadır. Bu aralıkda %25 (teo: %27,1)'lik bir kayıp ile polimer zincirinden N_2 ve CO uzaklaşmaktadır. 900˚C'a kadar ortamda kalan dibenzen ve benzen de sıcaklıkla orantılı olarak reaksiyon kabından uzaklaşmıştır.

PBI-I_a polimeri, 142˚C'a kadar %10,01 (teo: %11,7)'lik, muhtemelen nemden kaynaklanan bir kayıp göstermiştir. 142-436˚C'a %11,44'lük (teo: %11,53) kütle kaybı ile polimerin uç kısmında bulunması muhtemel klor ortamdan uzaklaşmıştır. 436-657˚C'de deneysel % 44,33'lik (teo: % 41,88) kütle kaybı fenilsiyanür ve N_2'tun polimer zincirinden bozunma sonucunda uzaklaşmaktadır. 657-783˚C aralığında reaksiyon kabında kalan bozunma ürün lerinden dibenzen reaksiyon kabından uzaklaşmaktadır. DTg_{max}: 657˚C olarak görülmektedir.

PBBI-III_a polimeri için TG analizi değerlendirildiğinde reksiyon kabı yine 900˚C'da boşalmaktadır. 221˚C'a kadar nem kaybı % 14,3'lük (teo: %11,7) kütle kaybı, 221-457˚C aralığında ise (C=NOH) ve klor gaz bozunma ürünü polimerin uç kısmından uzaklaşmaktadır. 457-668˚C aralığında %31,46'lık (teo: %33,44) kütle kaybı ile gözlenmektedir. Ortamda kalan dibenzende 871˚C'da reaksiyon kabından tamamen uzaklaşmaktadır.

PBO-II_a polimeri için TGA-DTG diyagramında 164˚C'de %2,86 (teo: %4,47)'lik kütle kaybı ile nem uzaklaşmaktadır. 164-400˚C aralığında %17,88 (teo: %17,66)'lık kütle kaybı ile polimerin uç gruplarından klor ve 400-620˚C aralığında da %38,6 (teo: %42,2)'lik difenil eter bozunma ürünü olarak uzaklaşmaktadır. 620˚C'da polimerin bozunması tamamlanmış (DTg_{max}: 620˚C) ve 620˚C'dan sonra ortamda kalan bozunma ürünleri 900˚C'a kadar reaksiyon kabından uzaklaşmaya devam etmektedir.

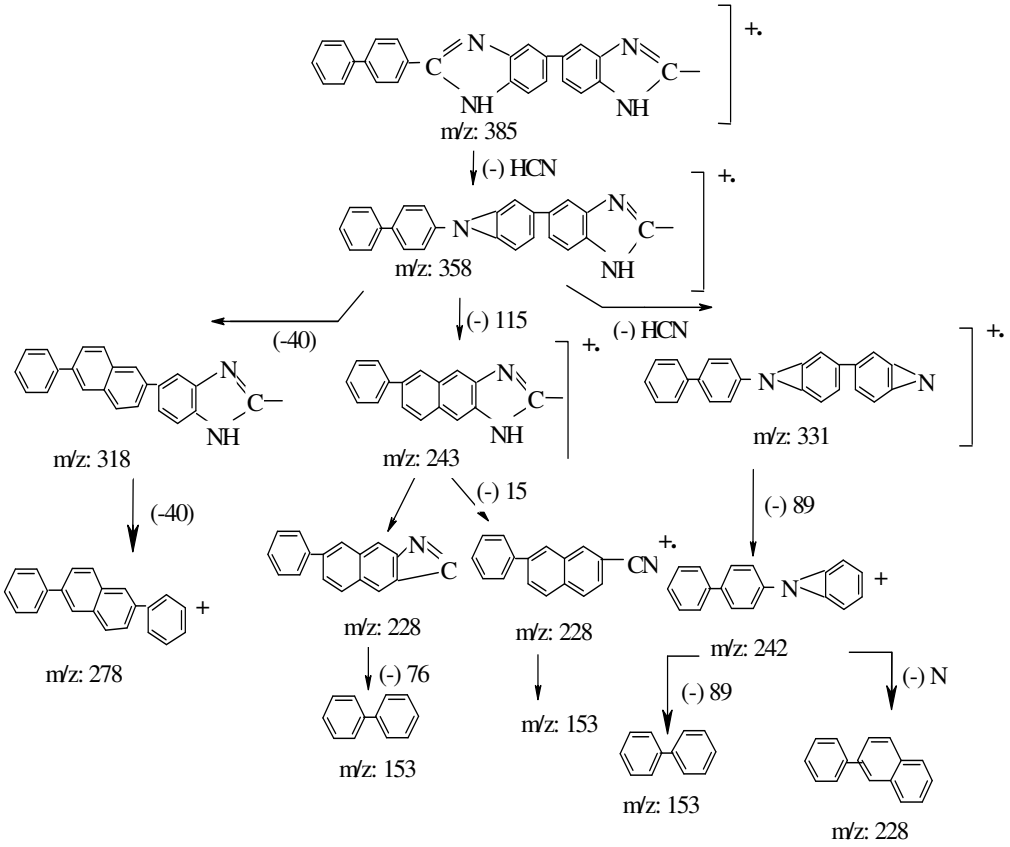
TGA-DTG analiz sonuçlarından da görüleceği üzere geri soğutucu altında sentezlenen polibenzazollerin DTg max noktaları oda sıcaklığında sentezlenen polibenzazollerden +10 ila +20 gibi değişmektedir. Bu da polimerin molekül kütlesiyle açıklanabilir. Molekül kütlesi arttıkça polimerin bozunma reaksiyon sıcaklığı daha yüksek olmaktadır. Ancak polimerlerin genel olarak TGA-DTG analiz değerlendirilmeleri yapıldığında literatürlerdeki değerler ile uyumlu olduğu ve bozunmanın yaklaşık 400-500˚C aralığında olduğu gözlenmiştir (Korshak ve Teplyakov 1971, Wolfe ve Arnold 1981, Kim ve Lee 2001).

Sentezlenen polimerlerle kaplanan plakaların adhezyon ve korozyon özellikleri (%3 NaCl, %10 NaOH ve saf su çözeltileri içerisinde) plaka yüzeyinin bozunma durumuna göre Tablo 5.7'de verilmiştir. Ayrıca adhezyon testinden sonra plakaların görüntüsü mikroskopta alınmış ve görüntüler Ekler 7.3'de verilmiştir. Tablo 5.7 incelendiğinde daha düşük molekül kütlesi olan ve oda sıcaklığında sentezlenen polimerlerde kaplamaların adhezyon ve korozyon özelliklerinin, 150˚C'da sentezlenen polimerlere göre daha iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca polimerlerin uç kısımlarında hidroksamoil klorür grubunun olup olmamasına göre de polimerlerin korozyona karşı dayanıklıkları değişmektedir. Örneğin PBO-IV_b'nin NaOH çözeltisine karşı dayanıklılığı PBO-II_b'ye göre daha azdır. Bu durumu, bu polimerlerin NMR değerlendirilmesinde de açıklandığı üzere, PBO-IV_b'nin her iki ucunda ve PBO-II_b'nin ise sadece tek uç grubunda hidroksamoil klorür grubunun olması ile açıklayabiliriz (Lewis 1982, Yu ve ark. 1999). (PBBI-I_a polimeri DMSO'da çok zor çözündüğü için bu polimerin kaplaması düşük molekül kütlesine sahip fragmenti kullanılarak yapıldı).

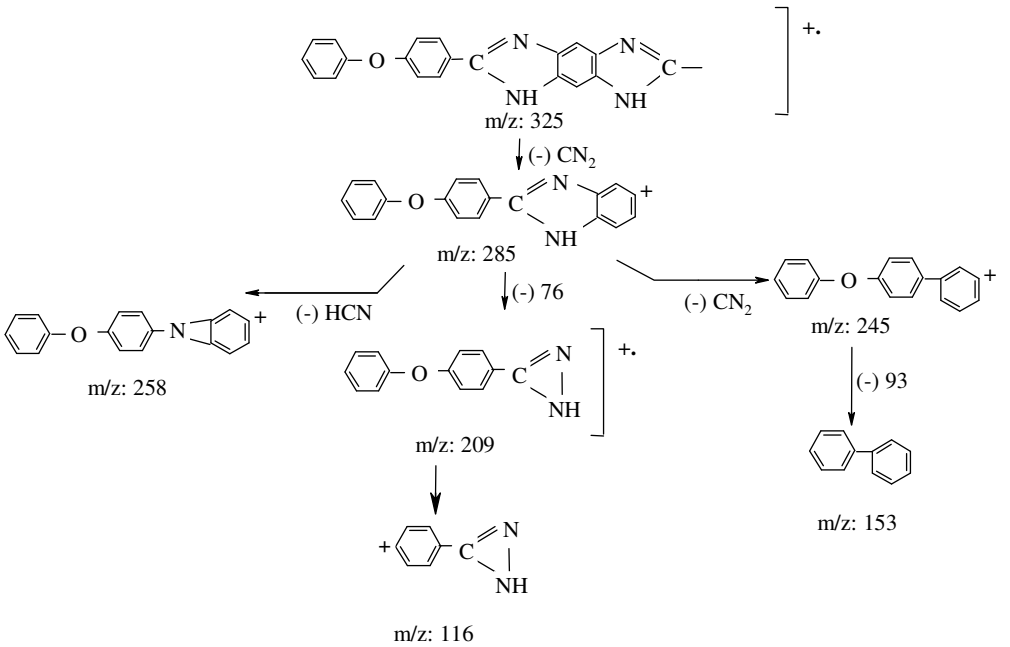
Tablo 5.7. Polimer plakalarının adhezyon ve korozyona karşı dayanıklılığı

POLİMER PLAKALARI	ADHEZYON %	KOROZYONA KARŞI DAYANIKLILIK (saat)		
		% 3 NaCl	%10 NaOH	SAF SU
$PBI\text{-}I_a$	% 61	48	55	96
$PBBI\text{-}I_a$	% 40	192	96	384
$PBI\text{-}II_a$	% 67	336	408	432
$PBO\text{-}I_a$ $PBO\text{-}II_a$ $PBBI\text{-}II_a$ $PBI\text{-}III_a$ $PBO\text{-}III_a$ $PBBI\text{-}III_a$ $PBI\text{-}IV_a$ $PBO\text{-}IV_a$ $PBBI\text{-}IV_a$	DMSO 'da kısmen çözündükleri veya hiç çözünmedikleri için polimerlerin metal üzerinde plakaları yapılamamıştır.	-	-	-
$PBBI\text{-}I_b$	% 100	192	280	384
$PBI\text{-}II_b$	% 85	163	452	600
$PBO\text{-}II_b$	%100	168	320	456
$PBO\text{-}IV_b$	% 87	216	258	408
$PBI\text{-}IV_b$	% 94	168	430	432
$PBBI\text{-}IV_b$	% 100	192	334	444
$PBI\text{-}I_b$, $PBBI\text{-}II_b$, $PBO\text{-}I_b$, $PBI\text{-}III_b$, $PBO\text{-}III_b$, $PBBI\text{-}III_b$	Plakalar kuruduktan sonra döküldü. Metal üzerine kaplama yapılamadı.	-	-	-

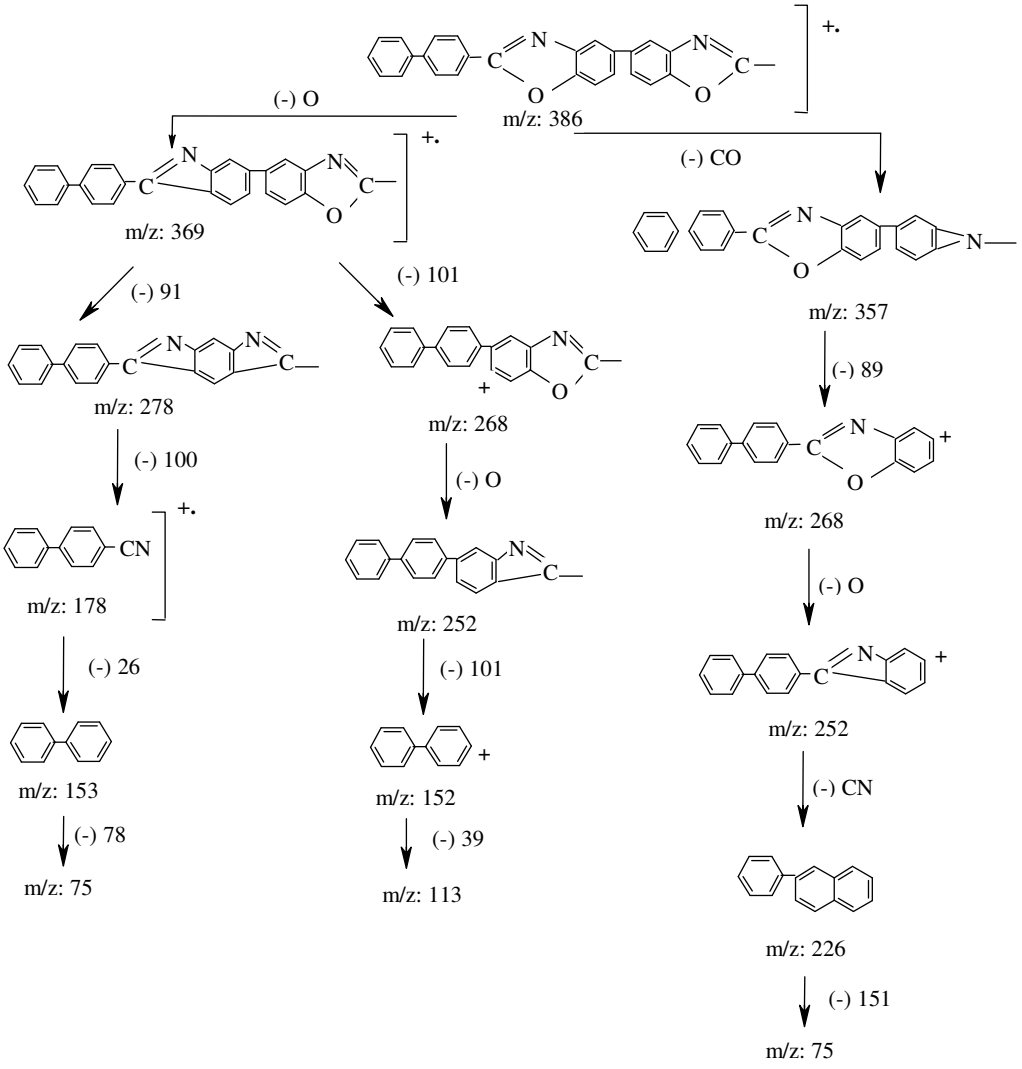
Sentezlenen polimerlerin LC-Mass spektrumları incelendiğinde, polimerleri oluşturan monomerlere ait iyon pikleri gözlenmiş ve monomerlerin fragmentasyonu hakkında bilgi sağlanmıştır. Monomer fragmentasyonunda uzaklaşan gruplar TG analizinde de gözlenmiştir. Her iki analiz değerlendirilmesine göre de monomerden CO, HCN, CN, CN_2 ve N_2 grupları ayrılmaktadır. Polimerlere ait fragmentasyon şemaları; $PBI\text{-}III_a$, $PBI\text{-}III_b$, $PBO\text{-}III_a$, $PBO\text{-}III_b$ ve $PBBI\text{-}II_b$ polimerleri için Şekil 5.1, Şekil 5.2, ve Şekil 5.3,'de verilmiştir. Spektrum değerleri ve fraksiyon şemaları eldeki literatür ile uyum göstermektedir (Hasan ve ark. 2000).



Şekil 5.1. PBI-III$_a$ ve PBI-III$_b$ polimerlerine ait fragmentasyon şeması



Şekil 5.2. PBBI-II$_b$ polimerine ait LC-Mass fragmentasyon şeması



Şekil 5.3. PBO-III$_a$ ve PBO-III$_b$ polimerlerine ait LC-Mass fragmentasyon şeması

6. KAYNAKLAR

Acheson, R. M. 1976. An Introduction To The Chemistry Of Heterocyclic Compounds, 3nd ed. Parkinsons Postfree-By-Airmail Worldwide, United Kingdom.

Anschel, J. 1968 Bactericidal and Fungicidal Compounds. Chemical Abstract 68: 104139x.

Asensio, J. A., Borros, S. and Romero, P. G. 2002 Proton Conducting Polymers Based on Benzimidazoles And Sulfonated Benzimidazoles. Journal of Polymer Science 40:3703-3710.

Asensio, J. A. and Barros S. 2004 Proton Conducting Memranes Based on Poly (2,5-benzimidazole) (ABPBI) and Phosphoric Acid Prepared By Direct Acid Casting. Journal of Membrane Science 24:89-93.

Bierlein, T.K. and Lingafelter, E.C. 1951 The Crystal Structure Of Acetoxime. Acta Crystallographica 4:450.

Brady, O.L. and Chokshi, N.M. 1929 The Isomerism of The Oximes. Journal of The Chemical Society 946:2271.

Burakovich, J.W., Lore, A.M. and G.P. 1971 Phenylglyoxime Separation Characterization, and Structure of Three Isomers. Journal of Organic Chemstry 36:1.

Carlos, D.D. and David. A. 1972 Oximes as Accelators For The Amine Curing Of Epoxy Resins. USA Pat. N:3,703,497.

Choe, E.W. and Kim, S. N. 1981 Synthesis, Spinning And Fiber Mechanical Properties Of Poly(p-phenylenebenzobisoxazole). Journal of The American Chemical Society 14:920-924.

Colon, I. and Kelsey, D. R. 1986 Coupling of Arylchlorides by Nickel and Reducing Metals. Journal of Organic Chemistry 51:2627-2637.

Dawans, F. and Marvel, C. S. 1965 Polymers from ortho Aromatic Tetraamines and Aromatic Dianhydrides. Journal of Polymer Science A3:3549.

Durstock, M. F. and Alexander, M. D. Baur,.W. Dang,T.D. and Arnold F.E. 2001. Fundamental Studies on N-type Polymers And Their Incorporation Into Photovoltaic Devices, Poster Presentation:C5.39. Symposum C: Electronic, Optical, and Optoelectronic Polymers and Oligomers (Spring 2001 Program), Boston, April 17 - 20.

Evers, R. C., Arnold, F. E. and Helminiak, T. E. 1981 Articulated All-Para Polymers With 2,6-Benzobisoxazole, 2,6-Benzobisthiazole And 2,6-Benzobisimidazole Units In The Backbone. Macromolecules 14: 925-930.

Field, L., Hughmark, S.H. and Shumaker, S.H. 1961 Isomerization of Aldoximes Under Substantially Neutral Conditions. Journal of The American Chemical Society 83:1983.

Gajiwala, H. M. and Zand, R. 2000 Synthesis And Characterization Of Thermally Stable Polymers Containing Phenazine. Polymer 41: 2009-2015.

Gaudiana, R. A. and Conley, R. T. 1969 Weak-Lınk Versus Active Carbon Degradation Routes In The Oxidation Of Aromatic Heterocyclic Systemps. Polymer Letters 7:793-801.

[a]Gaudiana, R. A. and Conley, R. T. 1970 Weak-Link Versus Active Carbon Degradation Routes in The Oxidation Of Aromatic Heterocyclic Systems. II. Journal of Macromoleculer Science-Chemistry (A4) 2: 441-462.

[b]Gaudiana, R. A. and Conley, R. T. 1970 Weak-Link Versus Active Carbon Degradation Routes In The Oxidation Of Aromatic Heterocyclic Systems. III. Journal of Macromoleculer Science-Chemistry (A4) 2:463-480.

[c]Gaudiana, R. A. and Conley, R. T. 1970 Weak-Link Versus Active Carbon Degradation Routes in The Oxidation Of Aromatic Heterocyclic Systems. IV. Journal of Macromoleculer Science-Chemistry (A4) 7: 1599-1617.

Gray D. N., Rouch L. L. and Strauss, E. L. 1968 Poly(2,2´-(1,4-phenylene)-5,5´-bibenzimidazole) from 3,3´,4,4´-Tetraaminobiphenyl and 1,4-Diacetylbenzene. Macromolecules 1:473.

Green, A.L. and Saville, B. 1956 Reaction of Oxime with Isopropyl Methylphosphonofluoridate. Journal of The Chemical Society 27:3887-3892.

Gültek, M., İçduygu, G. ve Seçkin, T. 2004 Preparation And Characterization of Polybenzimidazole-Clay Hybrid. Materials Science And Engineering B107:166-171.

Hasan M., Shaheen F., Yunus U., and Munir S. 2000 Preparation Of Optically Active Amino Acid Derivatives Of Some Methylated 5-amino-Azaheterocycles. Turkish Journal of Chemistry 24:165-175.

He, R., Li, Q., Xiao, G. and Bjerrum, N. J. 2003 Proton Conductivity Of Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole And Its Composites With Inorganic Proton Conductors. Journal of Polymer Science 226:169-184.

Hedberg, F.I. and Marvel, C.S. 1974 New Sıngle-Step Process For Polybenzimidazole Synthesis. Journal of Polymer Science; Polymer Chemistry Edition 12:1823-1828.

Heilbron, J. and Bunbury, H.M. 1965 Terephthalaldoxime. Dictionary of Organic Compounds. 5: 2949.

Hergenrother P. M., Wrasidlo W. and Levine H. H. 1965 Polybenzothiazoles. I. Synthesis and Preliminary Stability Evaluation. Journal of Polymer Science A3: 1665-1674.

Hsu I. and Craven B. 1974 Hydrogen Bonding NH...N Of Barbiturates: The 1:1 Crystal Complex Of Imidazole And 5,5-diethylbarbituric Acid (Barbital). Acta Crystallography B30:988-993.

Hückel, W. and Sachs, M. 1932 Stereoisomeric Alicyclischer Oxime. Liebigs Annalen Der Chemie 498:166-172.

Imai,Y., Uno, K. and Iwakura,Y. 1965 Polybenzazoles. Macromolecular Chemistry 83:179.

Imai, Y., Taoka, I., Uno, K. and Iwakura Y. 1964 Polybenzoxazoles And Polybenzothiazoles. Die Makromolekulare Chemie 83:167 - 178.

[a]Iwakura Y., Uno K. and Imai Y. 1964 Polybenzimidazoles. II. Polyalkylenebenzimidazoles. Makromoleculer Chemistry 77:33-40.

[b]Iwakura Y., Uno K. and Imai Y. 1964 Polyphenylenebenzimidazoles. Journal of Polymer Science A2:2605–2615.

Iwakura, Y., Uno, K. and Hara, S. 1965 Poly-1,3,4-oxadiazoles.I. Polyphenylene-1,3,4-Oxadiazoles. Journal of Polymer Science Part A: 3:45-54.

Izyneev A. A., Teplyakov M. M., Samsonova V. G. and Maksimov A. D. 1967 Polyazoles. Russian Chemical Reviews 36:912-932.

Johnson, R. A. and Mathias, L. J. 1995 Synthesis and Characterization of Thianthrene-Containing Poly(benzoxazole)s. Journal of Polymer Science Part:A Polymer Chemistry 33:1901-1906.

Karataş, İ. and Tüzün, C. 1989 Terephthalohydroximoyl Chloride. Organic Preparations And Procedures International 21:517.

Kawahara, M., Morita, J. and Rikukawa M. 2000 Synthesis and Proton Conductivity of Thermally Stable Polymer Electrolyte: Poly(benzimidazole) Complexes with Strong Acid Molecules. Electrochim Acta 45:1395-1398.

Kazimierczuk, Z. and Upcroft, J. A. 2002 Synthesis, Antiprotozoal And Antibacterial Activity Of Nitro- And Halogeno-Substituted Benzimidazole Derivatives. Acta Biochimical Polonica 49:185-195.

Kim, D. J., Kim, S. H., Jin, S. H., Park, D. K., Cho, H. N., Zyung, T., Cho, I. and Choi, S. K. 1999 Synthesis of New Class of Processable Electroluminescent Poly(terephthalylidene) Derivatives With Ether and Sulfide Linkage. European Polymer Journal 35:227-233.

Kim, J. H. and Lee, J. K. 2001 Hydroxy-Subsutituted Polyenaminonitrile As A Soluble Precursor For Rigid-Rod Polybenzoxazole. Bulletin of the Korean Chemical Society 22 (9):999-1004.

Kim, Y. J. 2005 Synthesis of High Moleculer Weight Polybenzoxazoles in Polyphosphoric Acid and Investigation of Their Hydrolytic Stability Under Acidic Conditions. High Performance Polymers 17:377-401.

Kolenc, I., Kocevar, M. and Polanc, S. 1999 Application of Oximes For The Transfer of A C-H Fragment. Acta Chimica Slovenica 46:281-288.

Korshak, V. V. and Teplyakov, M. M. 1971 Synthesis Methods and Properties of Polyazoles. Journal of Macromolecular Science-Reviews Macromolecular Chemistry 2:409-450.

Korshak, V. V. and Kazakova, G. V. 1989 Catalytic Methods of Synthesizing Polybenzazoles Review. Polymer Science U.S.S.R. 1:4-21.

Korshak, V. V., Krongauz, E. S., Travnikova, A. P., and Rusanov A. L. 1974 Polybenzazoles Containing 2-Benzimidazolyl Side Groups. Macromolecules 7: 589.

Korshak, V. V., Rusanov, A. L. 1989 Thermostable and Fire-Resistant Polymers Based on Chloral and Its Derivatives. Russian Chemical Review 58 (6):588-601.

Korshak, V. V., Teplyakov, M. M. and Fedorova, R. D. 1971 Synthesis And Investigation Of Polybenzimidazoles Containing Alkyl Substituents In Aromatic Nuclei. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry 9:1027 - 1043.

Kovacs, H. N., Alvin, D. and Simms, B. 1968 Silicon-Containing Amide, Benzimidazole, Hydrazide And Oxadiazole Polymers. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry 6:2103 - 2115.

Kuroboshi, M., Waki Y. and Tanaka, H. 2003 Palladium-Catalyzed Tetrakis (dimethylamino)ethylene-Promoted Reductive Coupling of Aryl Halides. Journal of Organic Chemistry 68:3938-3942.

Lachman, A. 1943 Diphenyl Metan Imine Hydrochloride. Organic Syntheses Coll. 2: 234.

Lecterc, G., Mann, A., Wermuth, C.G., Bieth, N. and Schwartz, J. 1977 Synthesis and β-adrenergic Bloking Activity of a Novel Class Aromatic Oxime Ethers. Journal of Medicinal Chemistry 20:1657.

Lecterc, G., Mann, A. and Schwartz, J. 1980 Synthesis and β-adrenergic Bloking Activity of New Aliphatic Oxime Ethers. Journal of Medicinal Chemistry 23: 620.

Lewis, G. 1982 The Corrosion Inhibition of Copper by Benzimidazol. Corrosion Science 22 (6):579-584.

Li, Q., Jensen, J. O. and Noye, P. P. 2005. Proton Conductivity and Operational Featüres of PBI-Based Membranes. p:267-271, 26th International Symposium on Metarials Science, Solid State Electrochemistry, Denmark.

Mathias, L. J., Ahmed, S. U. and Livant, P. D. 1985 Two-Step Synthesis of Alkyl- and Alkenylbenzoxazole Polymers. Macromolecules 18:616-622.

Mazeikine, R. and Malinauskas, A. 2000 Doping of Polyaniline by Some Redox Active Organic Anions. Europen Polymer Journal 36:1347-1353.

Moller, C.R., 1966, Chemistry of Open Compounds, 3nd. Edition, Philadelphia, W.B., Saunders Company.

Moyer, W. W., Cole, J. C. and Anyos, T. 1965 Aromatic Polybenzoxazoles. Journal of Polymer Science Part A 3**:**2107 - 2121.

Overberger, C. G., Pierre, T. S., Vorchheimer, N., Lee, J. and Yaroslavsky, S. 1965 The Enhanced Esterlysis of Poly-4(5)-vinylimidazole and Poly-5(6)-Vinylbenzimidazole. Journal of The American Chemical Society 87:296-304.

Overberger, C. G., Salamone, J. C., and Yaroslavsky, S. 1967 Cooperative Effects in the Esterolytic Action of Synthetic Macromolecules Containing Imidazole and Hydroxyl Functions. Journal of The American Chemical Society 89:6231-6236.

Özaytekin, İ. and Karataş,İ. 2005 Synthesis of 2,2'-(p-phenylene)bisbenzazoles Compounds From Terephthalohydroxamoyl Chloride. Journal of Heterocyclic Chemistry 42(7):1283-1287.

Plummer, L. and Marvel, C. S. 1964 Polybenzimidazoles III. Journal of Polymer Science A-2:2559-2569.

Pozharskii, A. F., Garnovskii, A. D. and Simonov, A. M. 1966 Advances In The Chemistry of Imidazole. Russian Chemical Reviews 35:122-144.

Rheinbold, H. and Denold, M. 1927 Acetaldoxim und Nitrosylchlorid. Liebigs Annalen Der Chemie 451:276-279.

Ricca, A. 1961 Sintesi di Poli-fenilisossazoli. Gazzetta Chimica Italiana. 91:83-89.

Ruckenstein, E. and Yin, W. 2001 Polyaniline Co With Camphor Sulfonic And Hydrochloric Acids By Chemical Oxidation In Aqueous Solution. Journal of Applied Polymer Science 79:80-85.

Sakaguchi, Y. and Yasua, K. 1993 Synthesis Of Polyimide And Poly (Imide-Benzoxazole) In Polyphosphoric Acid. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 31:1029-1033.

Samms, S. R., Wasmus, S. and Savinell, R. F. 1996 Thermal Stability of Proton Conducting Acid Doped Polybenzimidazole (PBI) in Simulated Fuel Cell Environments. Journal of The Electrochemical Society 143:1225-1232.

Sarı, B. and Talu, M. 1998 Electrochemical Polymerization and Analysis of Some Anilin Derivatives. Turkish Journal of Chemistry 22:301-307.

Sasaki, T., Yoshioka, T. and Suzuki,Y. 1969 Studies of Heteroaromaticity XXXII. New Synthesis of 1,2,4-Oxadiazoles, Benzoxazoles, Benzimidazole from Aromatic Hydroxamoyl Chlorides. Bulletin of the Chemical Society of Japan 42:3335-3338.

Scholl, R. and Kacer, F. 1903 Die Aldoximirung der Benzolhomologen durch Knallguecksilber und Aluminiumoxychlorid. Berichte 36:322-327.

Seanor, D. A. 1982. Electrical Properties of Polymers, 3th Academic Press Inc., New york USA.

Semon, W.L. 1946 Hydroxylamine Hydrochloride and Acetoxime. Organic Syntheses Collection 1: 318.

Sevil, F. ve Bozkurt, A. 2005 Proton Conduction In PVPA-Benzimidazole Hybrid Electrolytes. Turkish Journal of Chemistry 29:377-383.

Smith, P.A.S. 1966. The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds. 2th, pp:29-40, Benjamin, W.A., Inc:New York.

Theilacker, W. and Chou, L.H. 1936 Übergönge Zwischen Stereisomeren Aldoximen. Liebigs Annalen Der Chemie 523:143-147.

Tsur, Y., Levine, H.H. and Levy, M. 1974 Effects of Structure on Properties of Some New Aromatic-Aliphatic Polybenzimidazoles. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 12:1515 - 1529.

Tüzün, C. 1999. Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 3. Baskı, Sayfa s:331 Palme Yayıncılık, Ankara.

Uçan H.İ. and Mirzaoglu R. 1990 Synthesis And Complex-Formation Of 6 New Unsymmetrical Vic-Dioximes. Synthesis And Reactivity in Inorganic And Metal-Organic Chemistry 20(4):437 - 449.

Ueda, M., Sugitıo, H. and Sato, M. 1986 Synthesis of Poly(benzoxazole)s By Direct Polycondensation Of Dicarboxylic Acids With 3,3'-Dihydroxybenzidine Dihydrochloride Using Phosphorus Pentaoxide/Methanesulfiric Acid As Condensing Agent And Solvent. Journal of Polymer Science Part: A : Polymer Chemistry 24:1019-1026.

Ungnade, H.E., Fritz, B. and Kissinger, L.W. 1963 Structure and Physcial Properties of Glyoximes. Tetrahedron 19:235-242.

Van der Pauw, L. J. 1958 A Method of Measuring Specific Resistivity And Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape. Philips Research Peports 13:1-9.

Vogel, H. and Marvel, C. S. 1961 Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymer Journal of Polymer Science 50:511–539.

Vogel, H. and Marvel, C. S. 1963 Polybenzimidazoles. II. Journal of Polymer Science A-1:1531-1541.

Wainright, J. S., Wang, J-T., Weng, D., Savinell, R.F. and M.H. Litt. 1995 Acid-Doped Polybenzimidazoles, A New Polymer Electrolyte. Journal of Electrochemical Society 142:L121-L123.

Wallace, G. G., Spinks, G. M. and Teasdale, P.R. 1997 Conductive Electroactive Polymers:Intelligent Materials Systems, (1-56676-437-8). Technomic Publishing Company, Lancaster USA.

Wang, Z. H., Scherr, E.M., Mac Diarmid, A. G. and Epstein, A. J. 1992 Transport and EPR Studies of Polyaniline : A Quasi-One-Dimensional "Metalic" States. Physic Reviews 45 (8):4190-4202.

Wiland, H. 1907 Über Acethydroxamsaurechlorid. Berichte. 40:1667.

Wolfe, J. F. and Arnold, F. E. 1981 Rigid-rod polymers. 1. Synthesis and Thermal Properties of Para-aromatic Polymers With 2,6-benzobisoxazole Units in the Main Chain. Macromolecules 14:909-915.

Wrasidlo, W. and Levine H. H. 1964 Polybenzimidazoles. I. Reaction Mechanism and Kinetics. Journal of Polymer Science A2:4795-4808.

Yang, J., Tyberg, C. S. and Gibson, H. W. 1999 A polyketone Synthesis Involving Nucleophilic Substitution Via Carbanions Derived From Bis(α-aminonitrile)s 4. Aromatic Poly(ether ketone)s. Macromolecules 32:8259-8268.

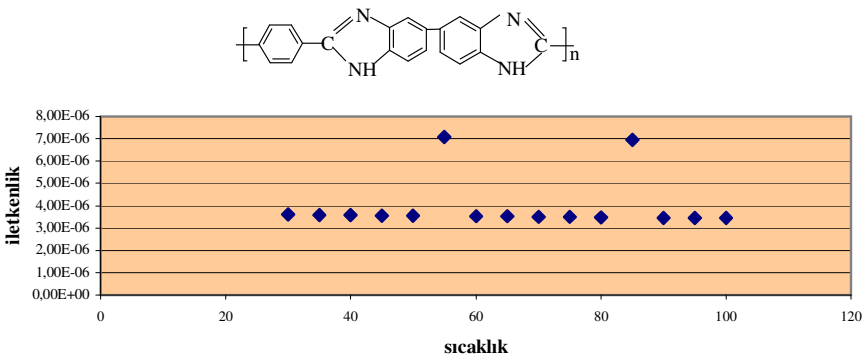
Yang, N. C. and Lee, S. M. 2003 An Iodide Sensory Property Of A Strongly Blue-Fluorescent Polycationic Moleculer Wire From A New Polybenzimidazole. Polymer Bulletin 49:371-377.

Yu, J., Ree, M. and Shin, T. J. 1999 Miscibility of Polyimide with Polymeric Primer and Its Influence on Adhesion of Polyimide to the Primed Copper Metal: Effect of Precursor Origin. Journal of Polymer Science Part B 37: 2806-2814.

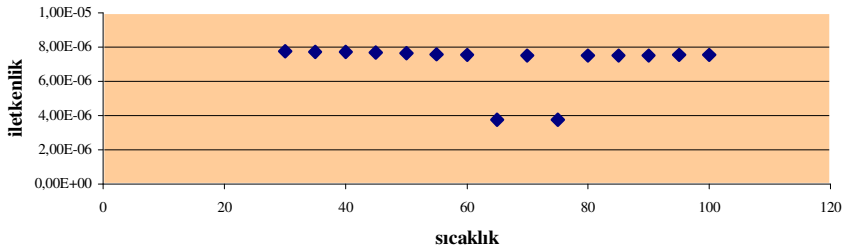
7. EKLER

7.1. HCl İLE DOP EDİLEN POLİMERLERİN İLETKENLİK VE SICAKLIK GRAFİKLERİ

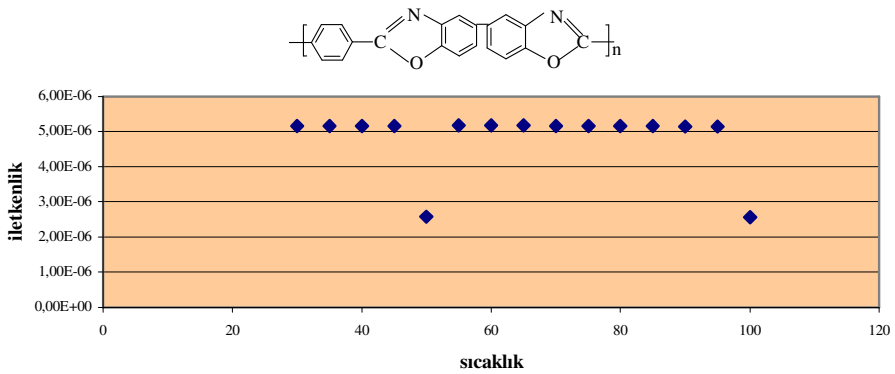
İletkenlik (S.cm $^{-1}$), Sıcaklık (˚C)



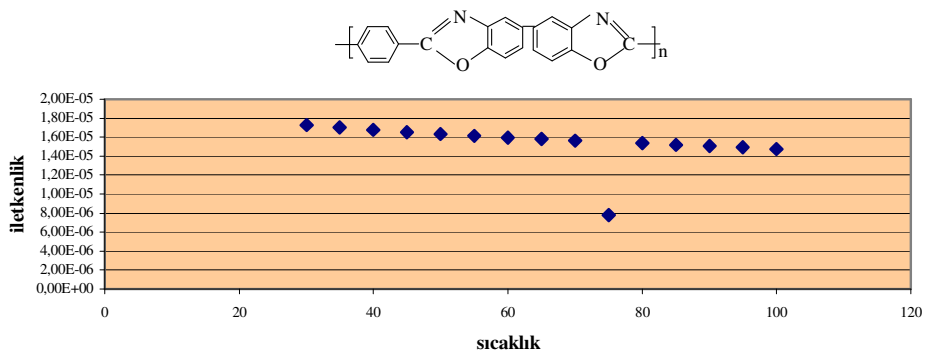
Şekil 7.1.1. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)]



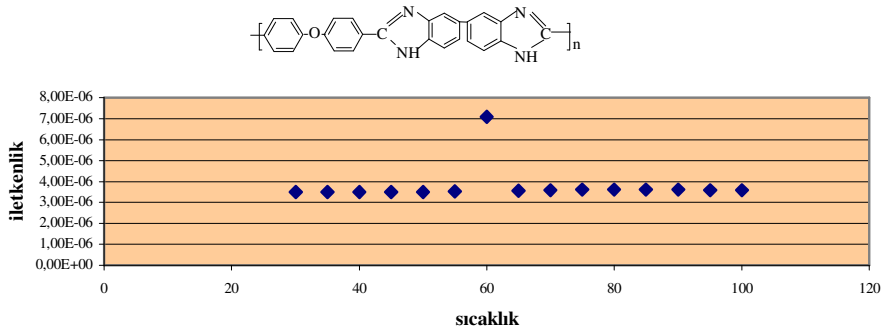
Şekil 7.1.1. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] (150˚C)



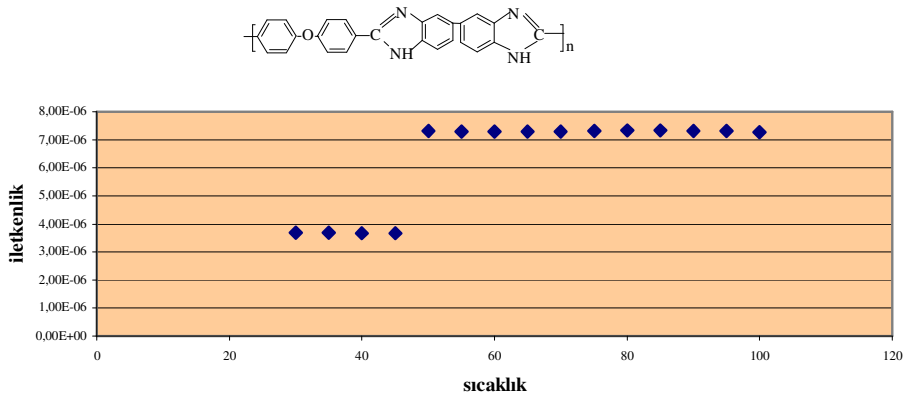
Şekil. 7.1.2. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]



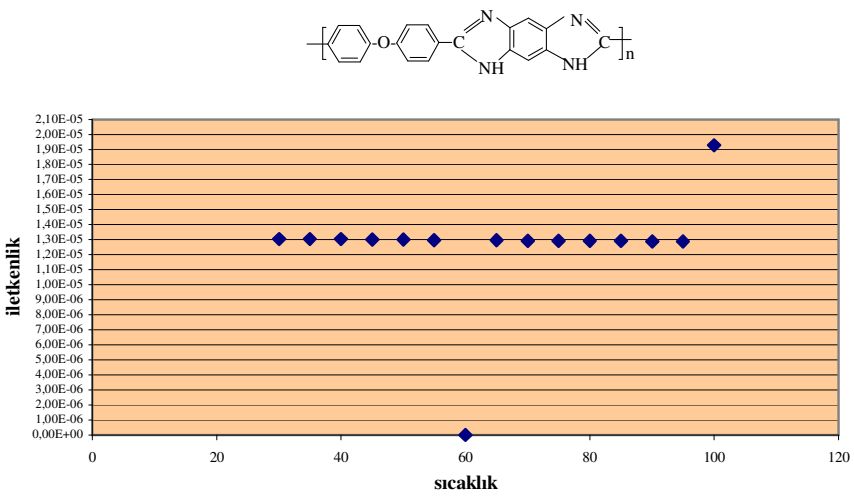
Şekil. 7.1.2. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)] (150˚C)



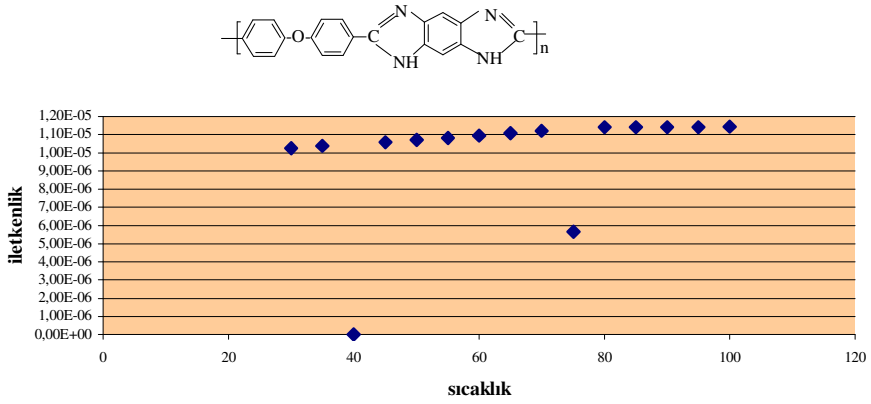
Şekil. 7.1.3. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzimidazol)]



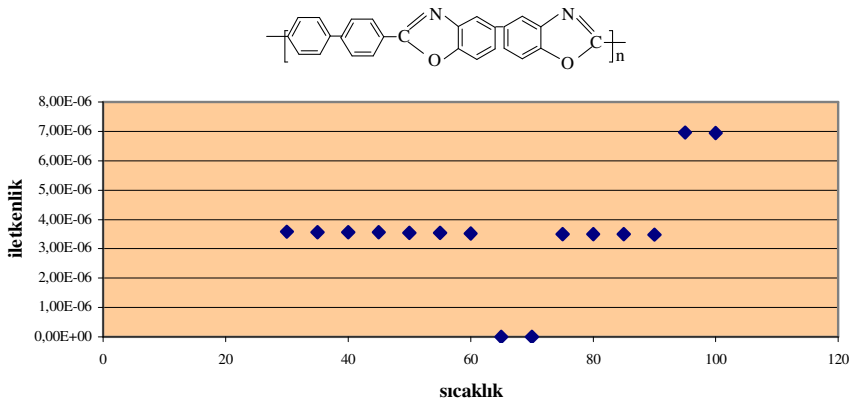
Şekil. 7.1.4. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)- 5,5'-bis(benzimidazol)] (150˚C)



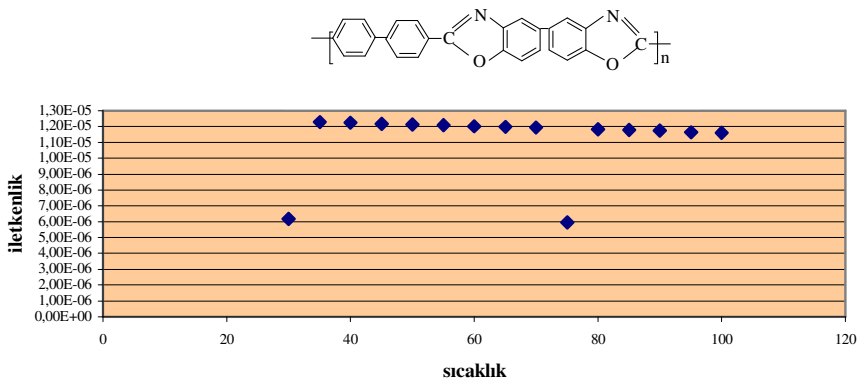
Şekil. 7.1.5. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5-benzobis(imidazol)]



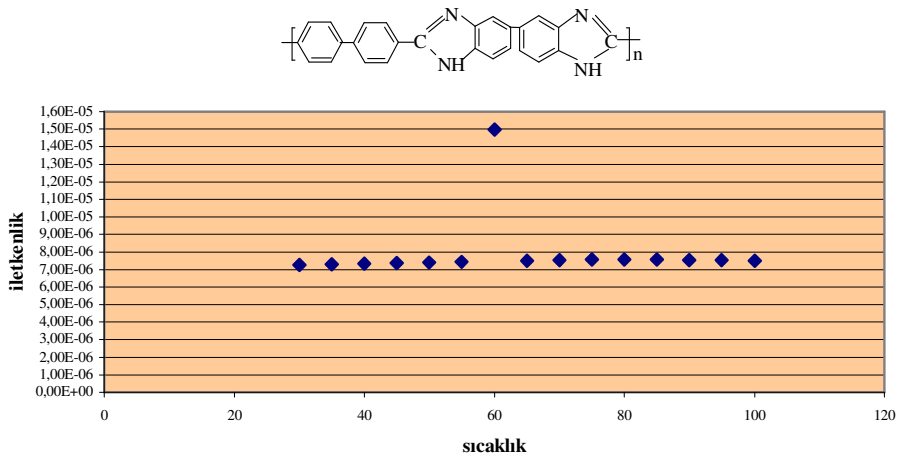
Şekil. 7.1.6. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5-benzobis(imidazol)] (150˚C)



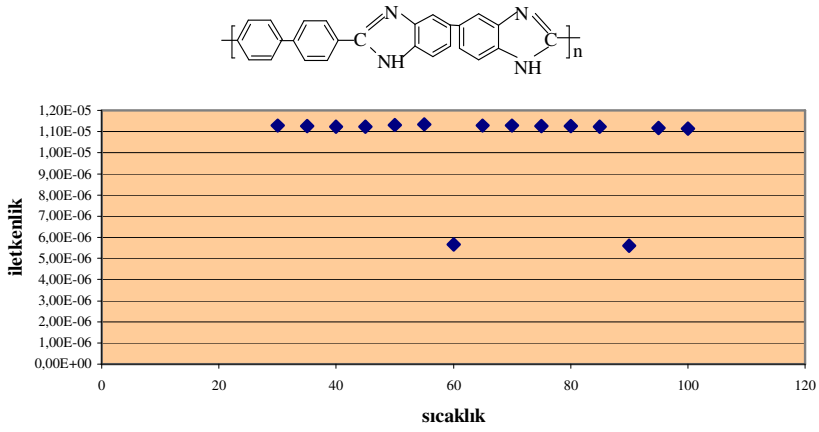
Şekil. 7.1.7. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]



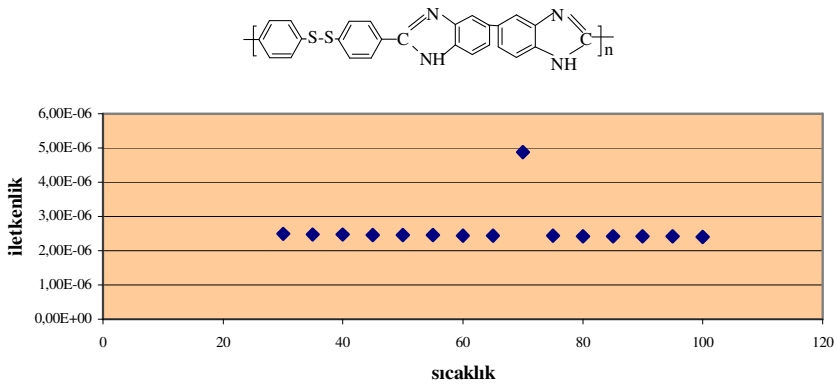
Şekil. 7.1.7. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)] (150˚C)



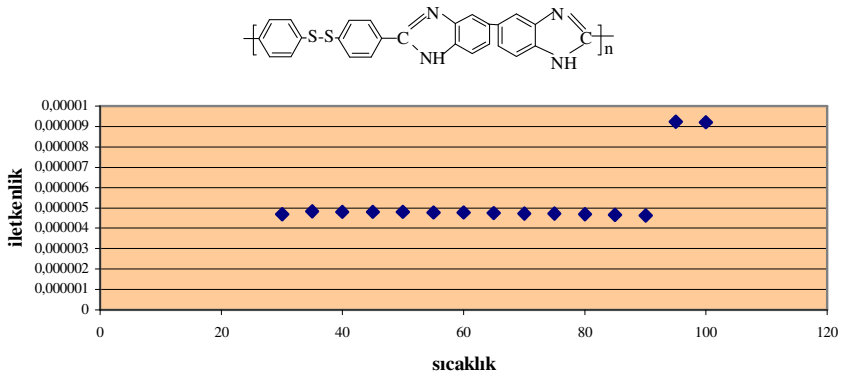
Şekil .7.1.8. poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)]



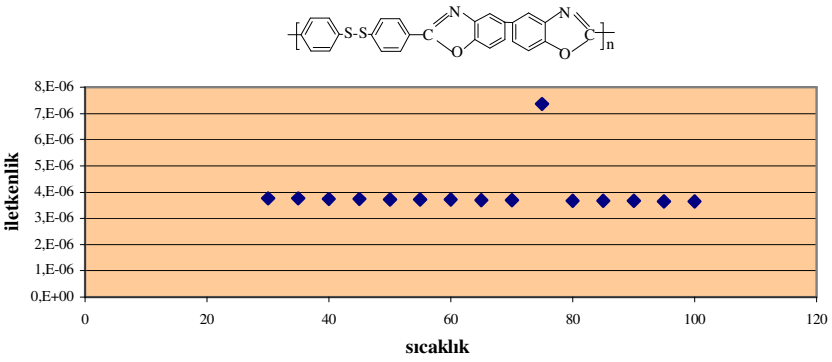
Şekil .7.1.9. poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] (150˚C)



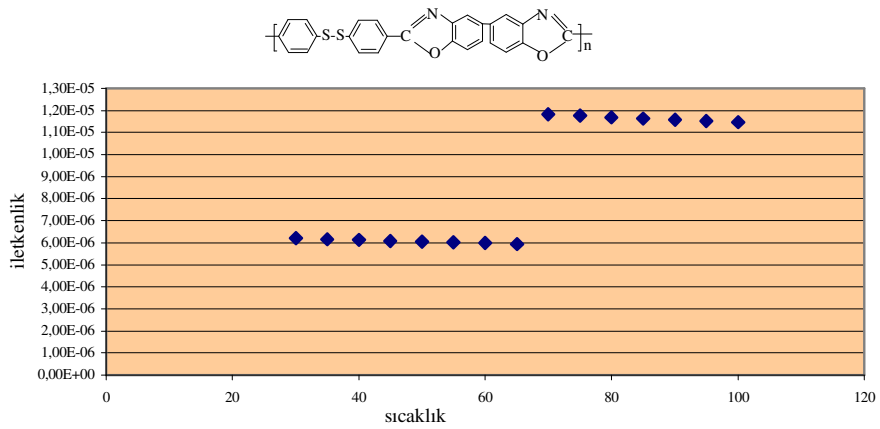
Şekil. 7.1.10. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-bis(benzimidazol)]



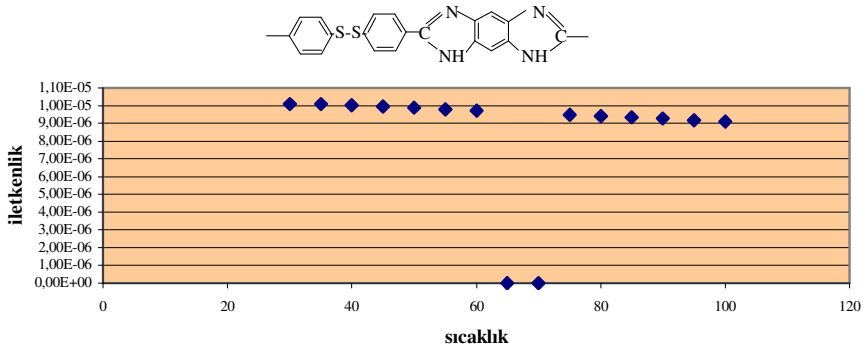
Şekil. 7.1.11. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-bis(benzimidazol)] (150˚C)



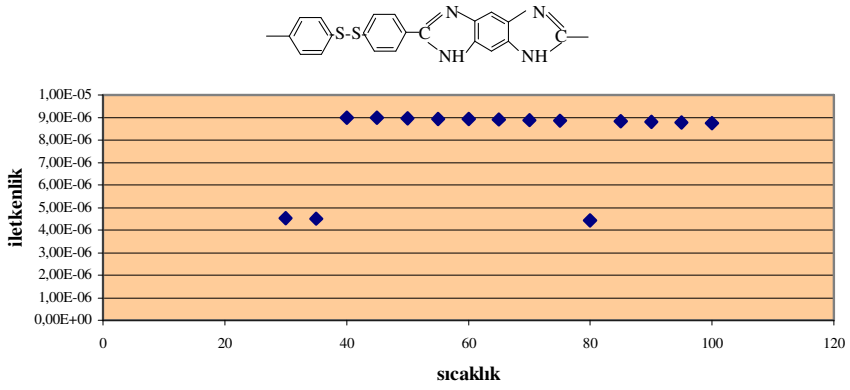
Şekil. 7.1.12. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-bis(benzoksazol)]



Şekil. 7.1.13. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-bis(benzoksazol)] (150˚C)

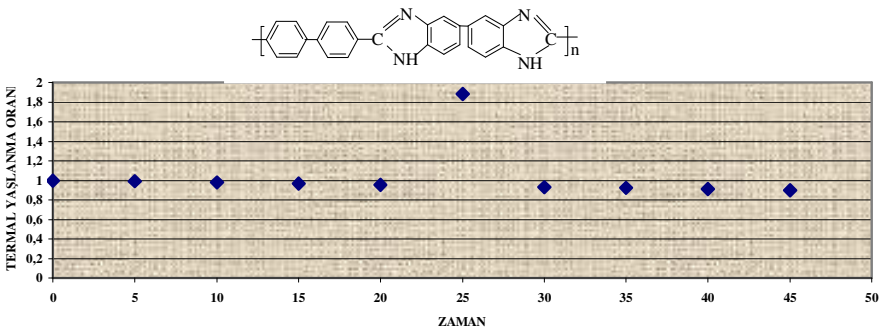


Şekil. 7.1.14. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5-benzobis(imidazol)]

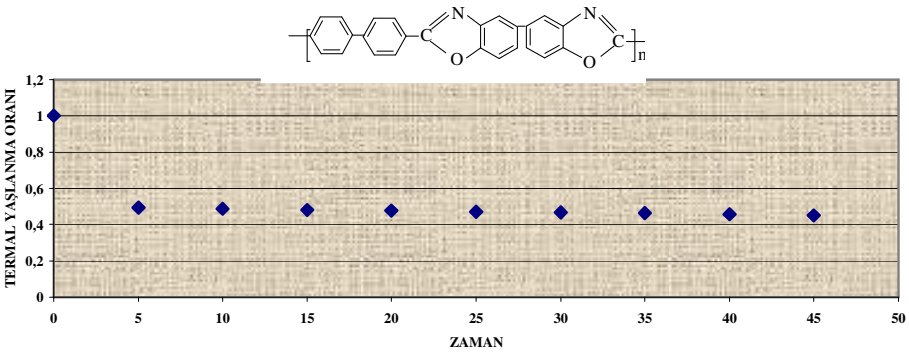


Şekil.7.1.15.Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5-benzobis(imidazol)] (150˚C)

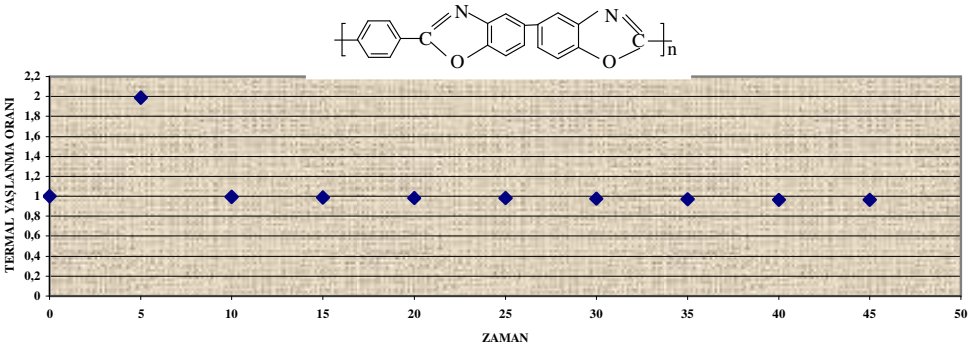
7.2. DOPLANMIŞ POLİMERLERİN TERMAL YAŞLANMA ORANI- ZAMAN GARAFİKLERİ



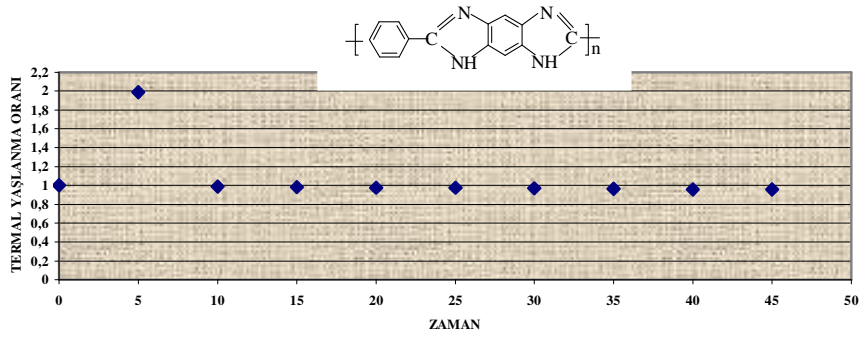
Şekil. 7.2.1. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] (150˚C)



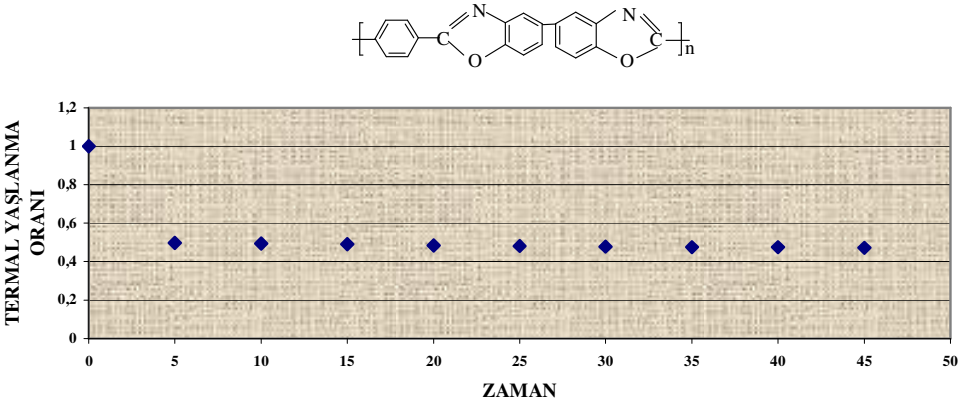
Şekil.7.2.2. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)] (150˚C)



Şekil. 7.2.3. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)]

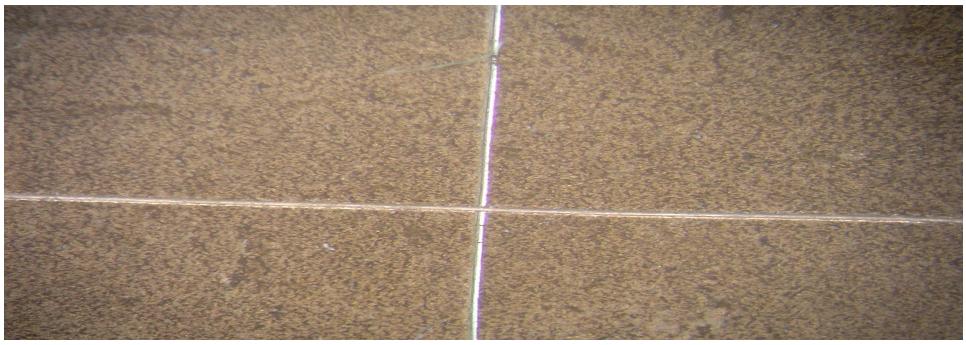


Şekil.7.2.4. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5-benzobis(imidazol)] (150˚C)

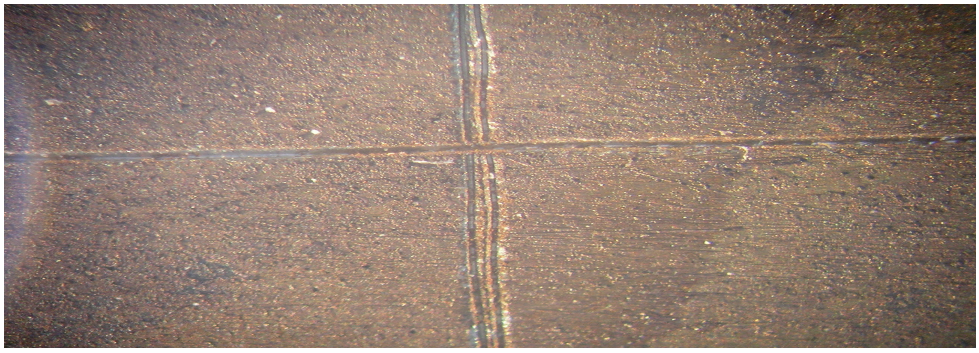


Şekil. 7.2.5. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)] (150˚C)

7.3. KAPLAMA YAPILMIŞ METAL PLAKANIN ADHEZYON ÖZELLİKLERİ İNCELENDİKTEN SONRA MİKROSKOPTAKİ GÖRÜNTÜSÜ



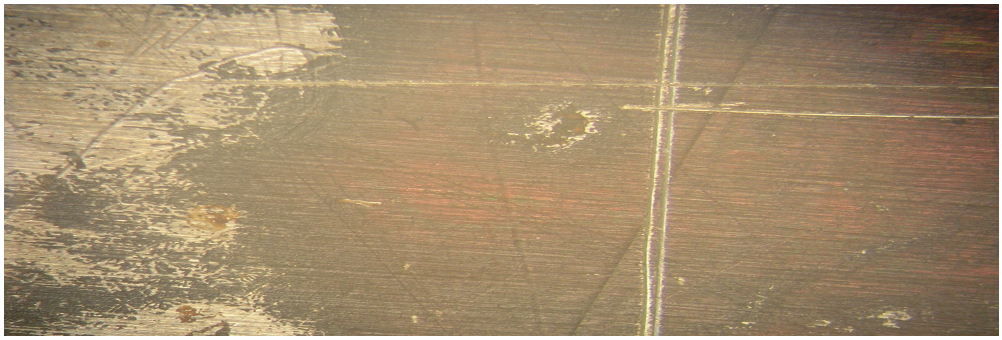
7.3.1. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzimidazol)) PBI-II$_a$



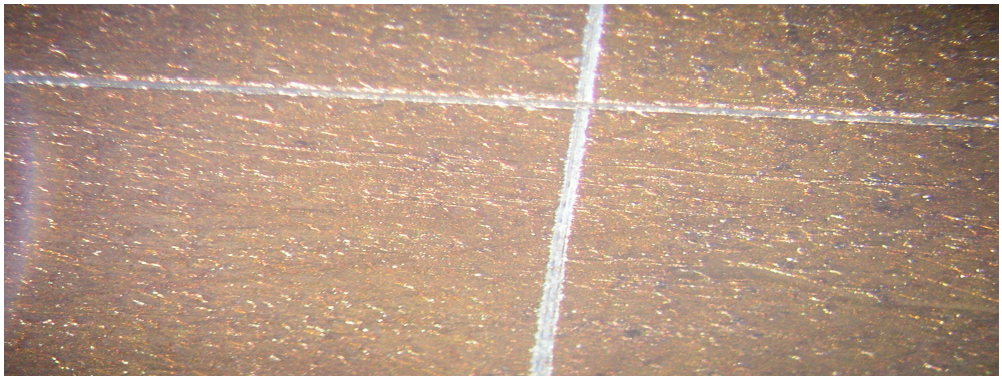
7.3.2 Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzimidazol))



7.3.3. Şekil.7.2.4. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5-benzobis(imidazol)]

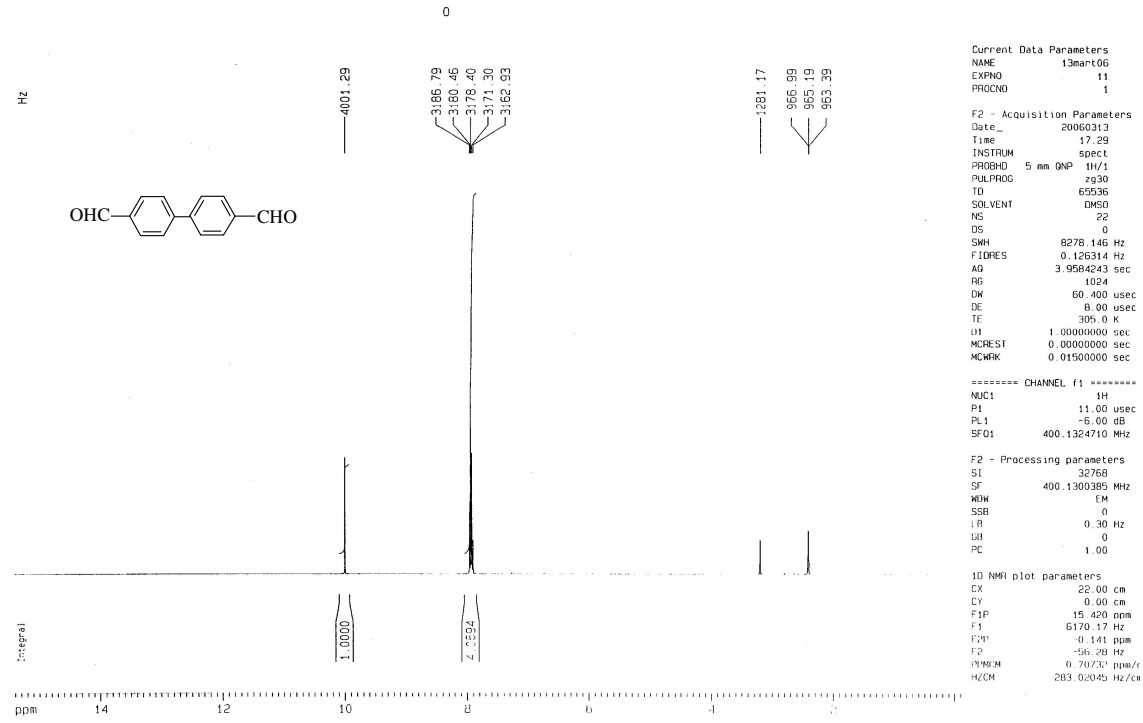


7.3.4. Şekil.7.2.4. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5-benzobis(imidazol) (PBBI-Ia)

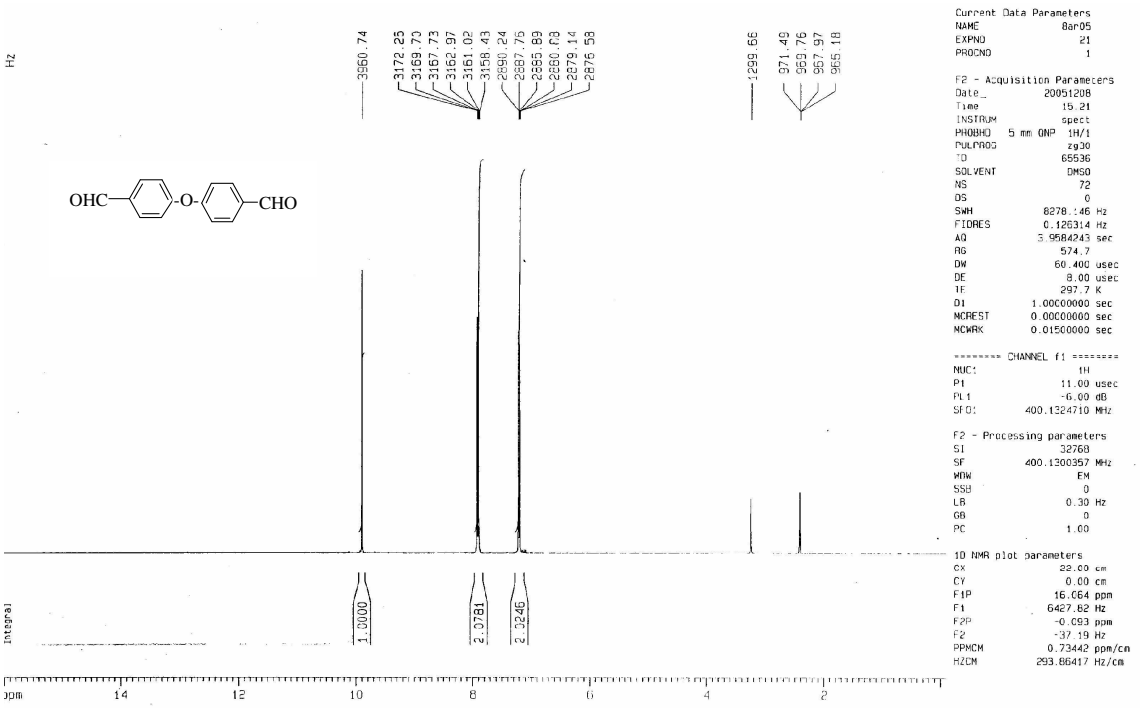


“Şekil.7.3.5. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol)]

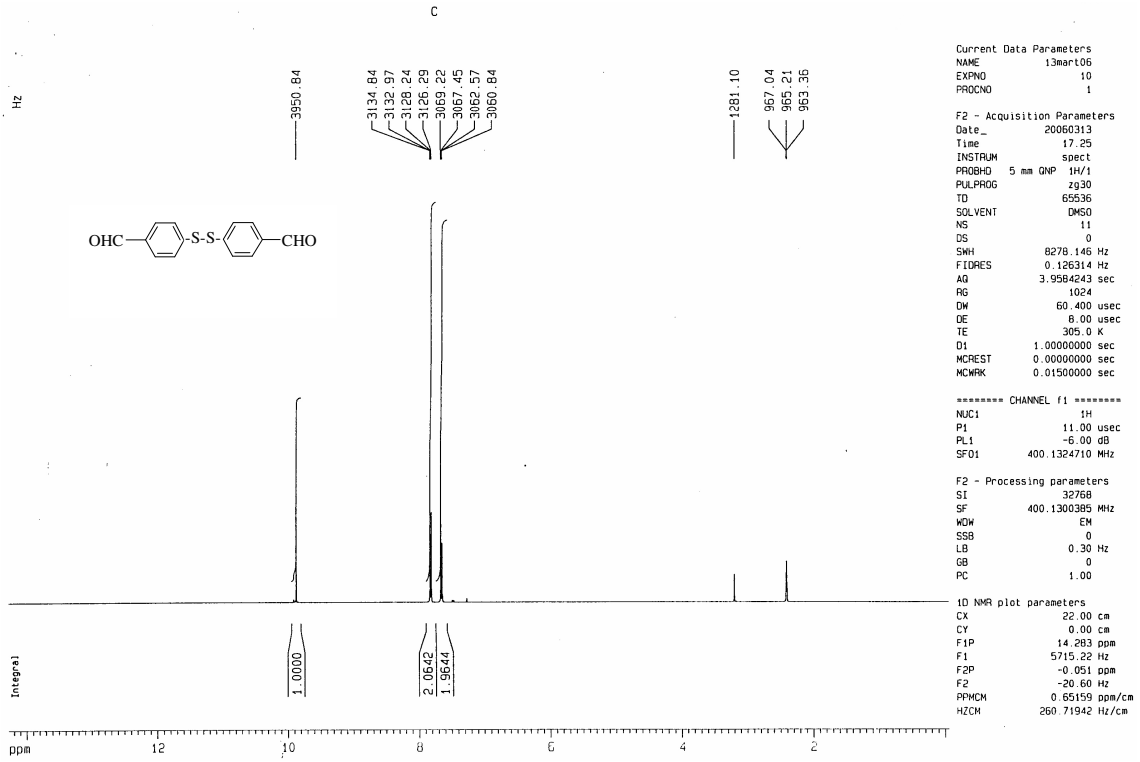
7.4. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ^{1}H- NMR SPEKTRUMLARI



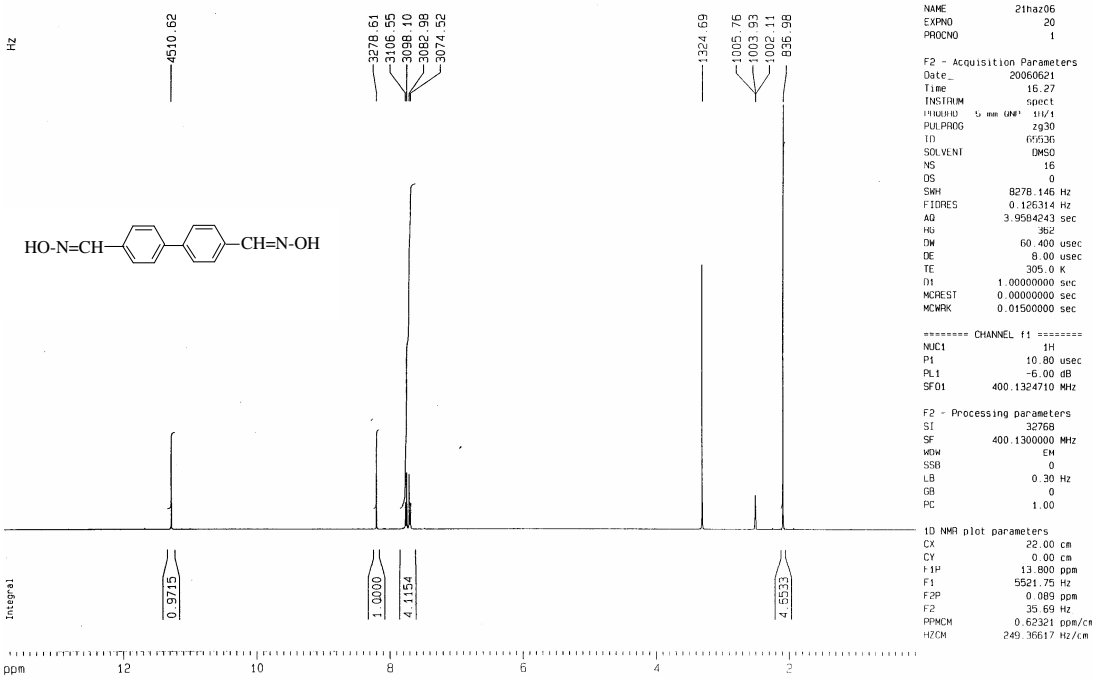
Şekil. 7.4.1. 4,4'- Diformilbifenil



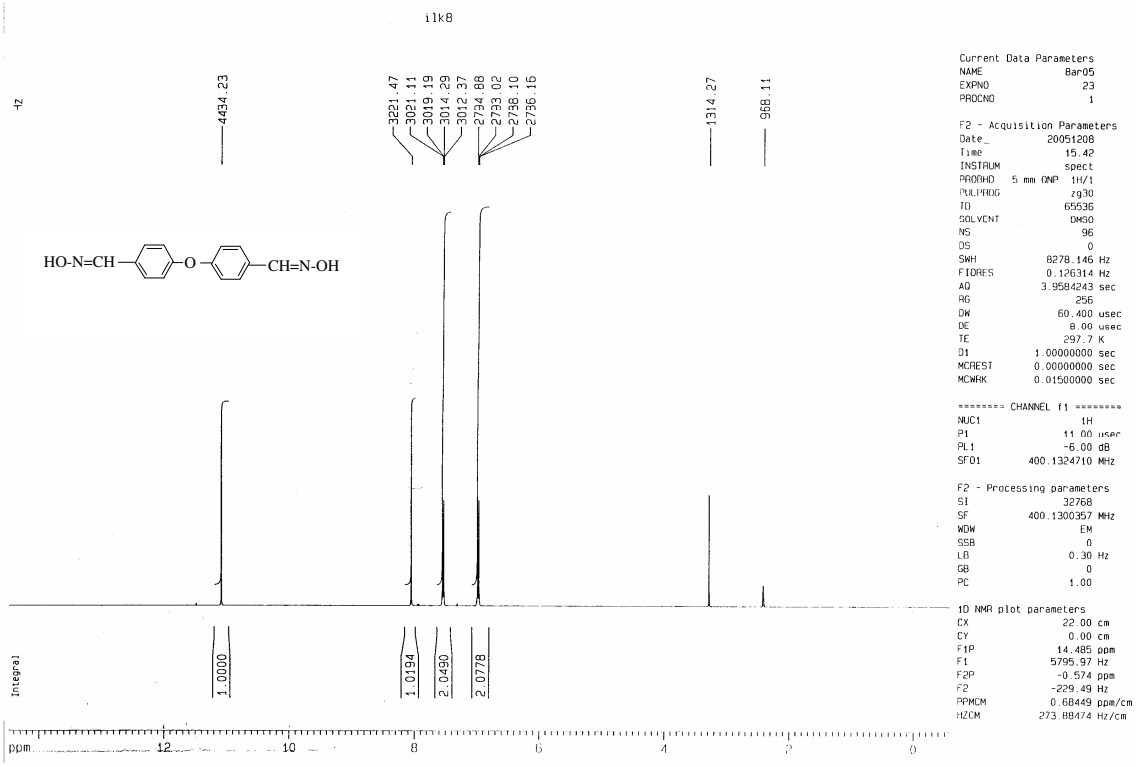
Şekil. 7.4.2. Bis(4formilfenil)eter



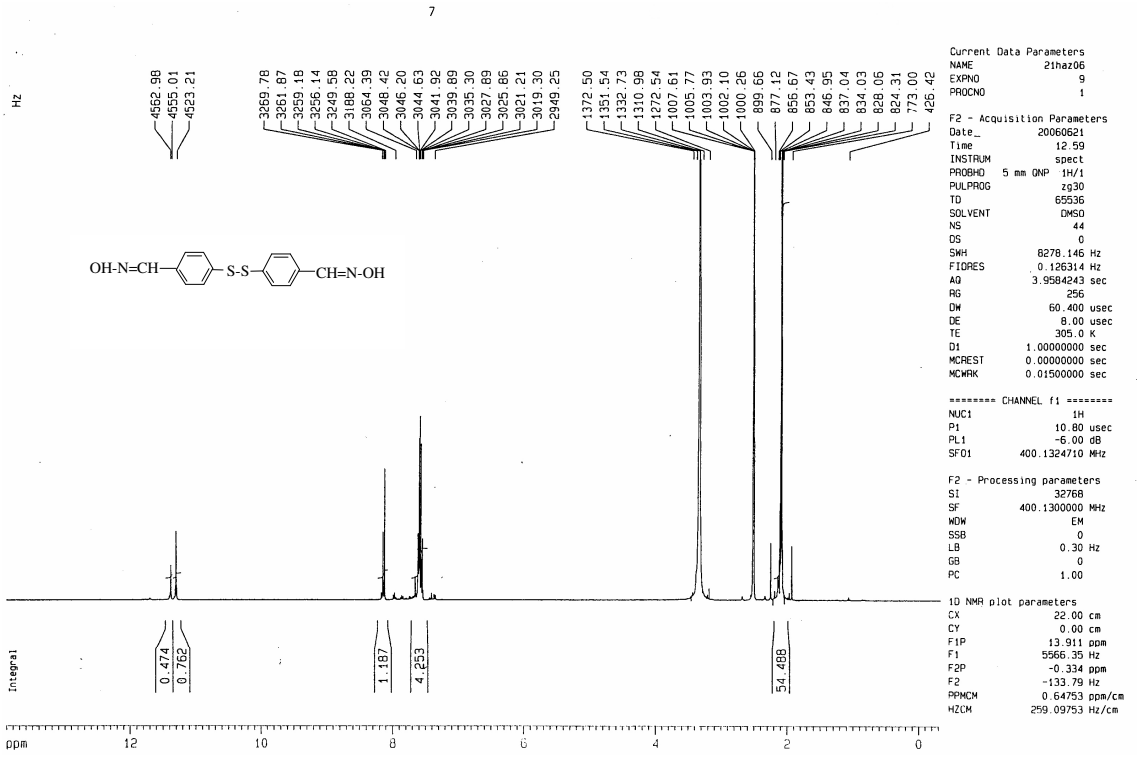
Şekil. 7.4.3. Bis(4-formilfenil)disülfür



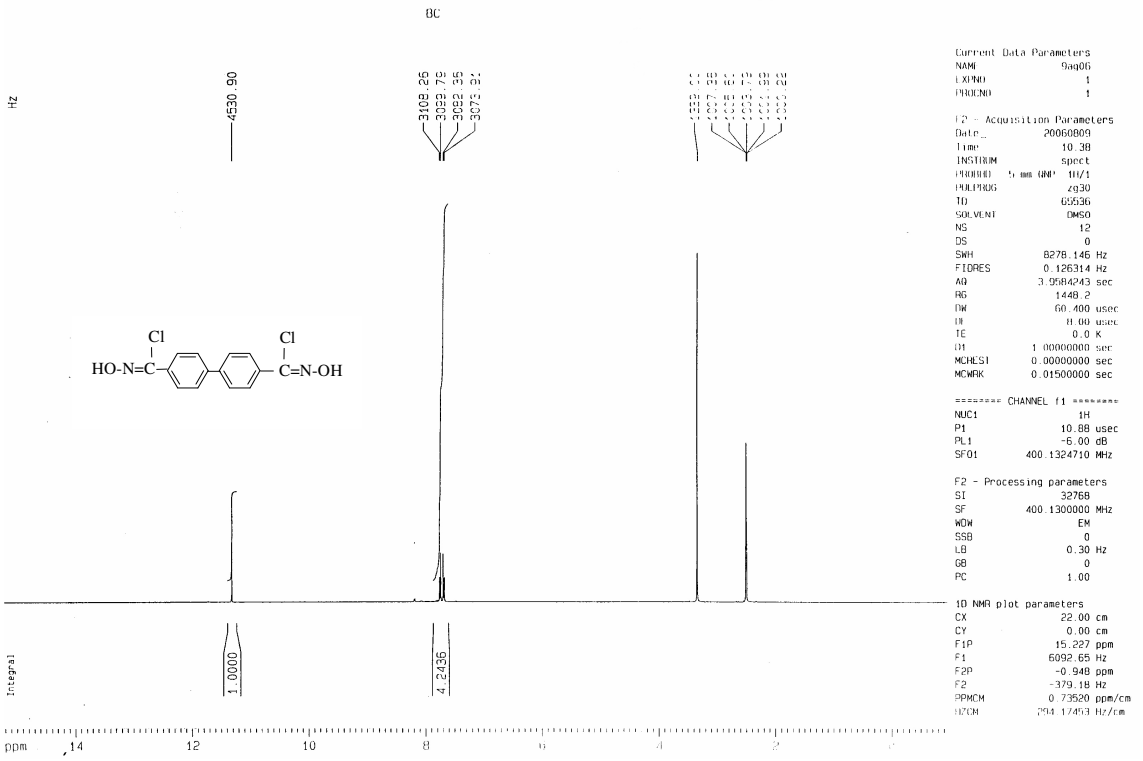
Şekil. 7.4.4. 4,4'-Bifenildialdoksim



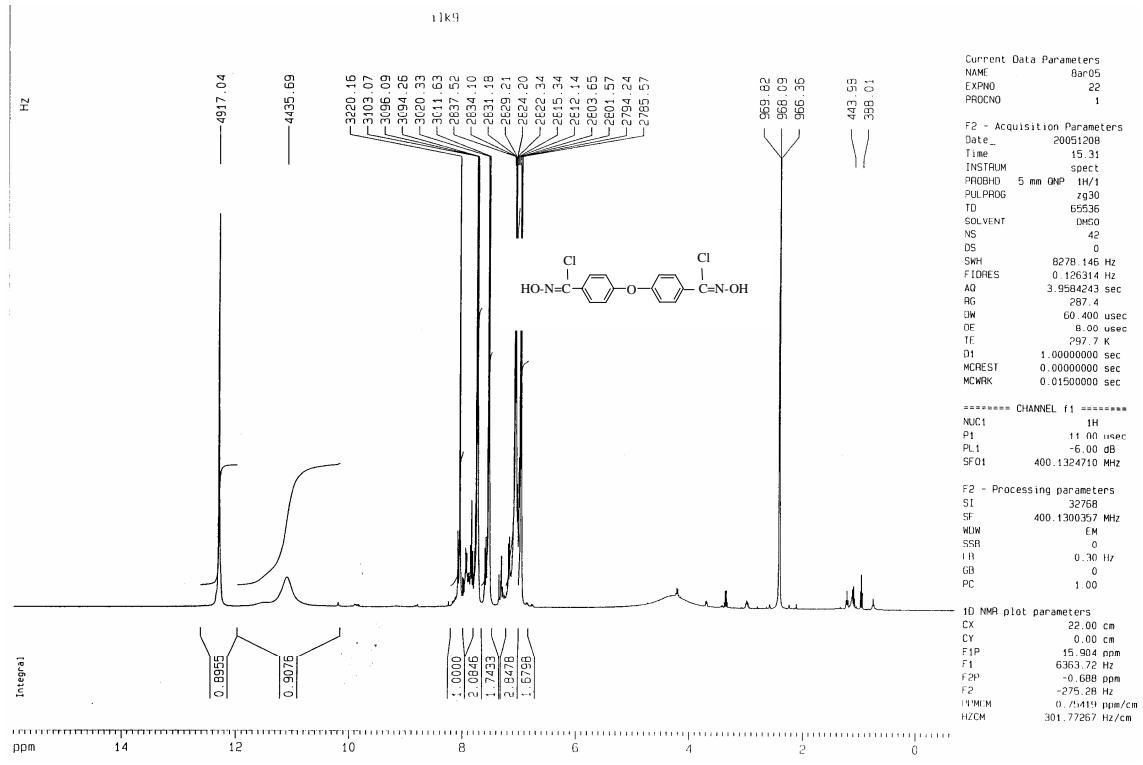
Şekil. 7.4.5. Bis(4-formaldoksimfenil)eter



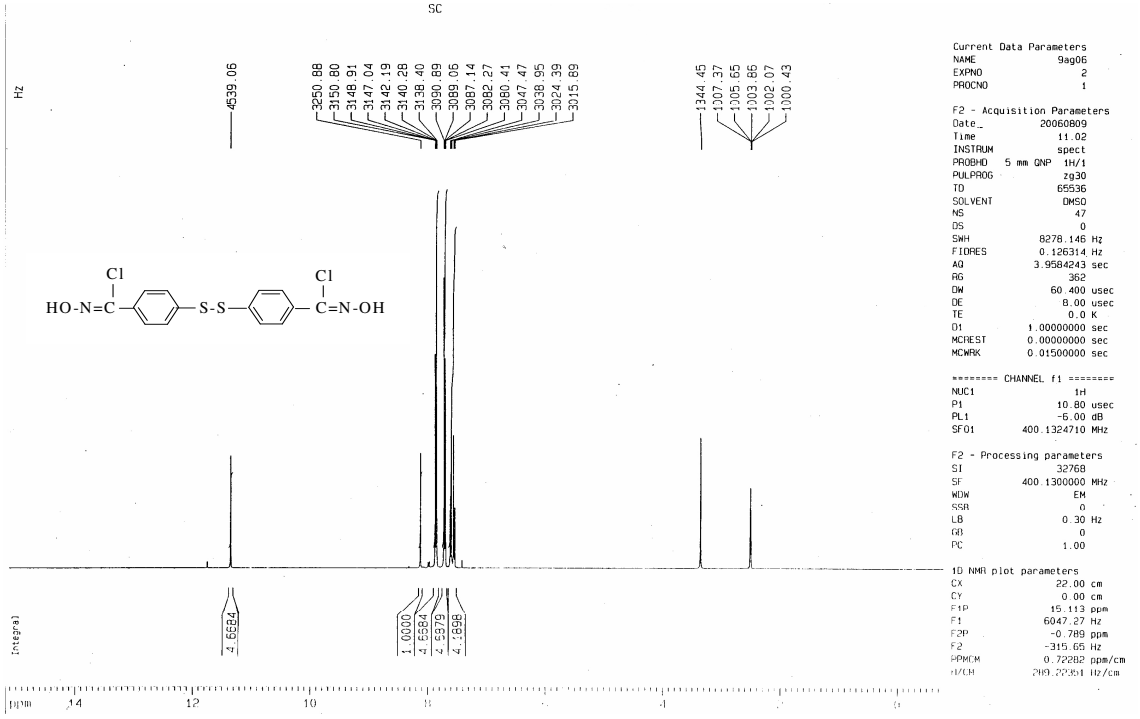
Şekil. 7.4.6. Bis(4-formaldoksimfenil)disülfür



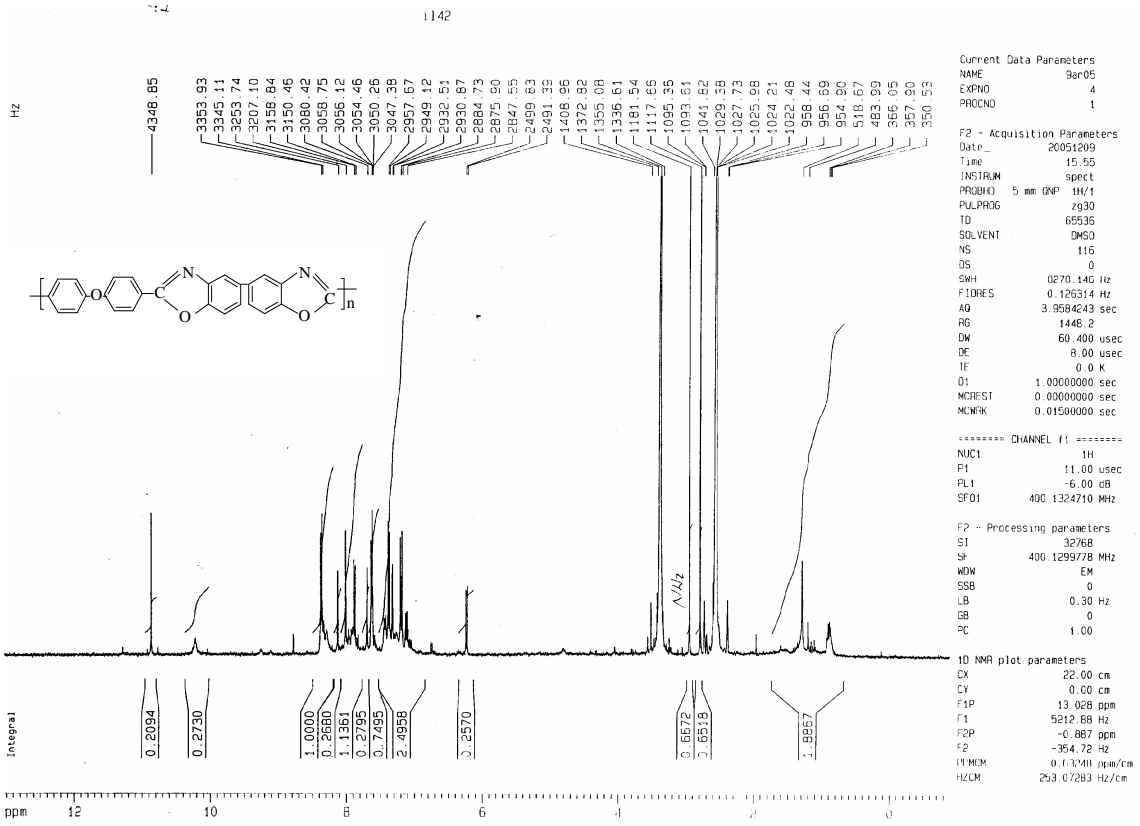
Şekil. 7.4.7. 4,4'-bis(fenilhidroksamoil klorür)



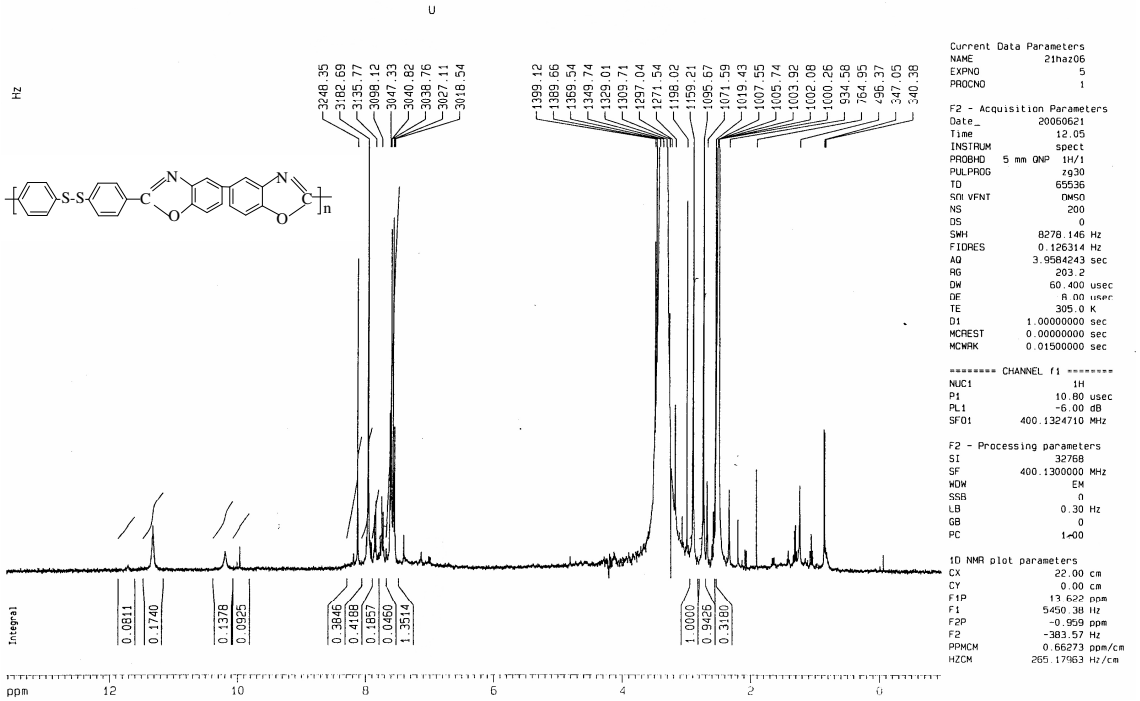
Şekil. 7.4.8. 4,4'-bis(fenilhidroksamoil klorür)eter



Şekil. 7.4.9. 4,4'-bis(fenilhidroksamoil klorür)disülfür

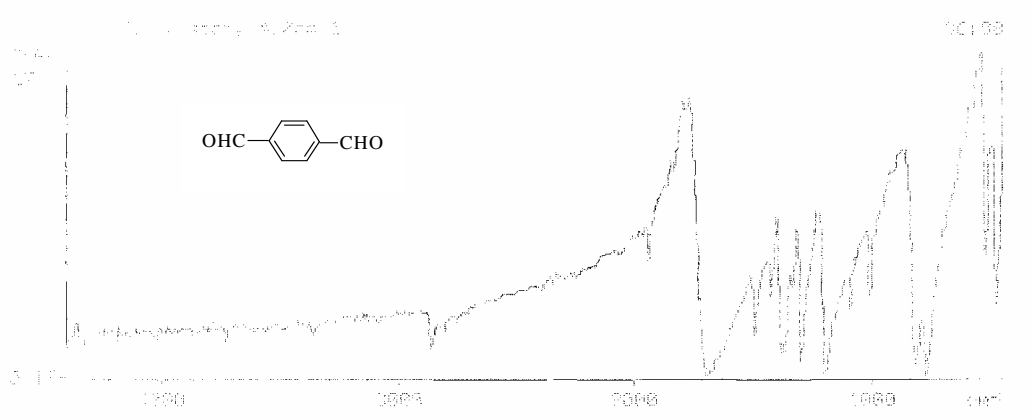


Şekil. 7.4.10. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol))

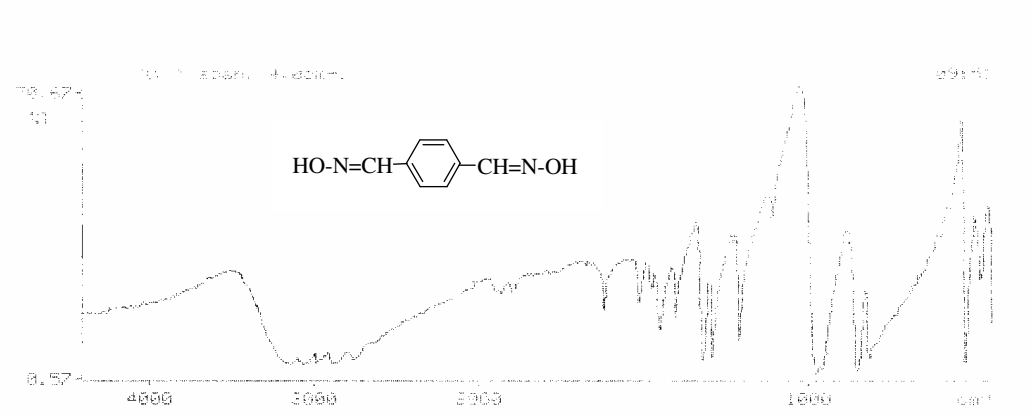


Şekil. 7.4.11. Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-bis(benzoksazol))

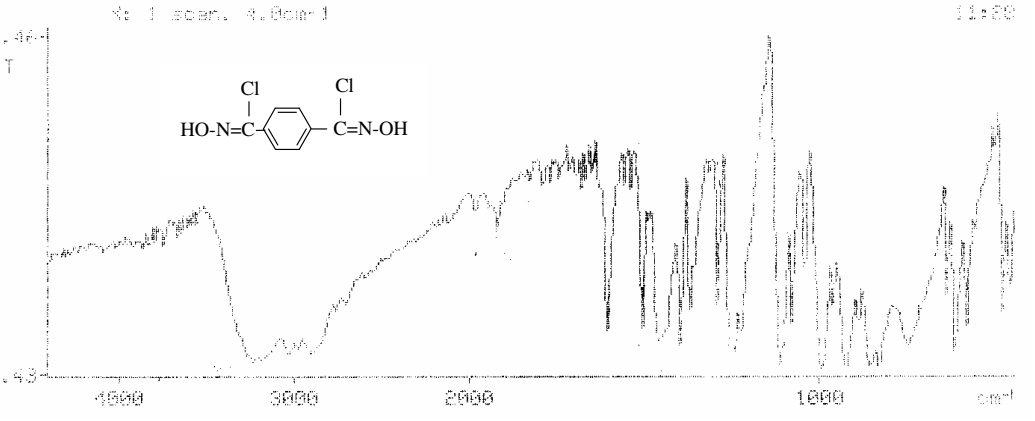
7.5. SENTEZLENEN DİALDEHİT, DİOKSİM VE DİHİDROKSAMOİL KLORÜR BİLEŞİKLERİNİN FT-IR SPEKTRUMLARI



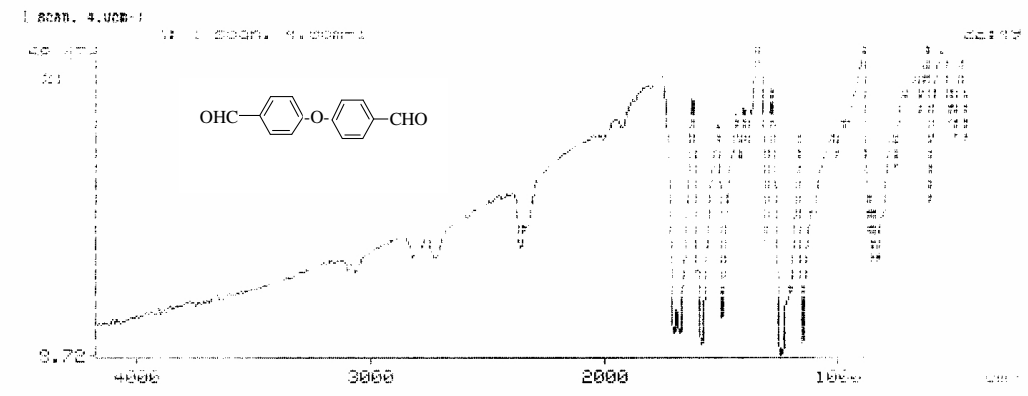
Şekil. 7.5.1. Tereftaldehit



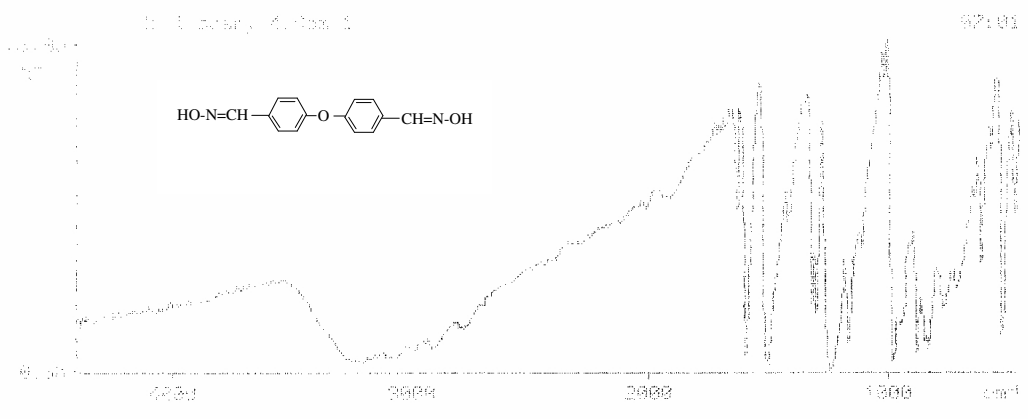
Şekil. 7.5.2. Tereftaldoksim



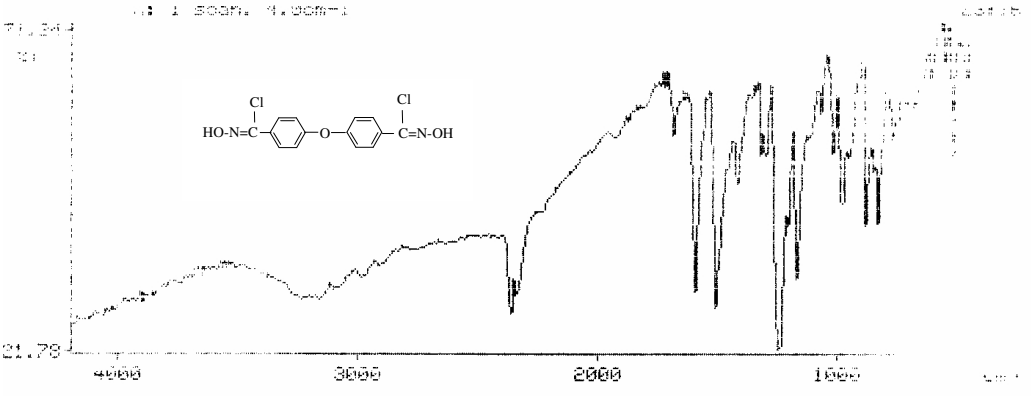
Şekil. 7.5.3. Tereftalohidroksamoilklorür



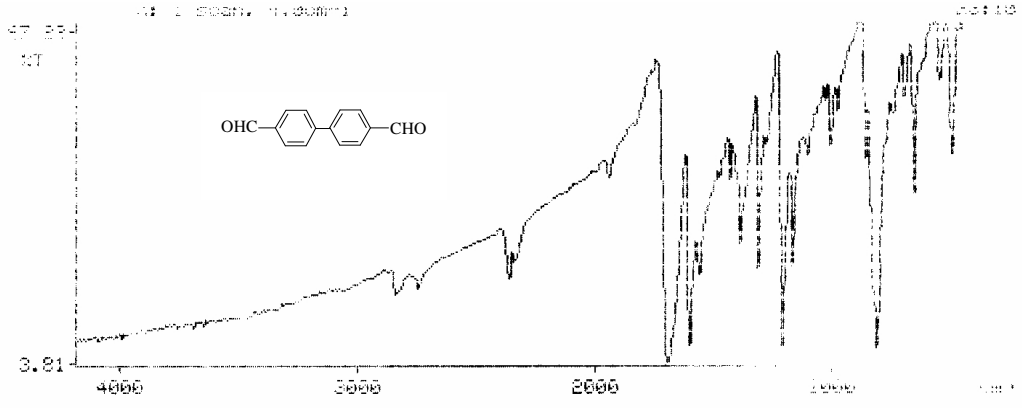
Şekil. 7.5.4. Bis(4-formilfenil)eter



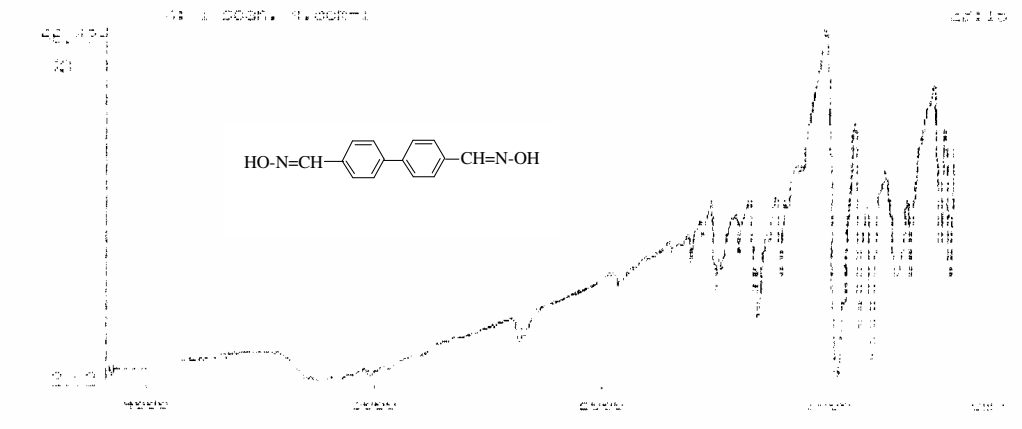
Şekil. 7.5.5. Bis(4-formaldoksimfenil)eter



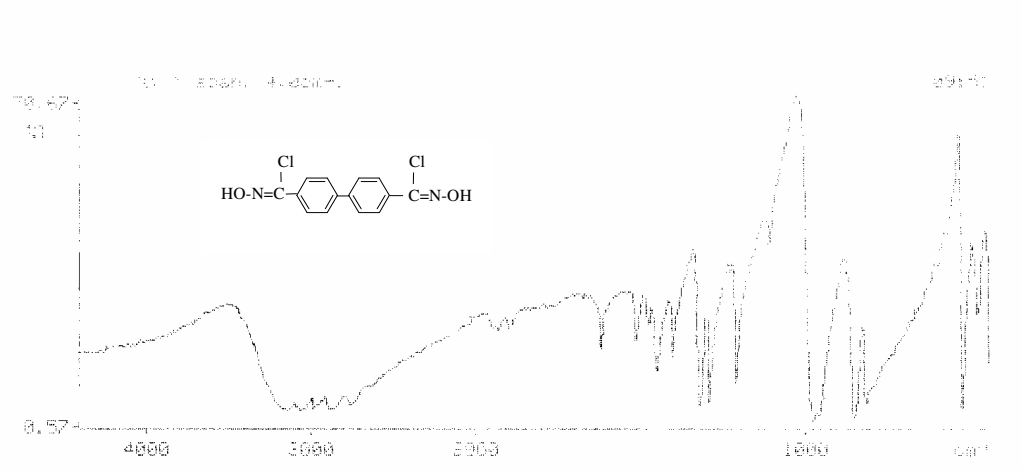
Şekil. 7.5.6. 4,4'-Bis(fenilhidroksamoilklorür)eter



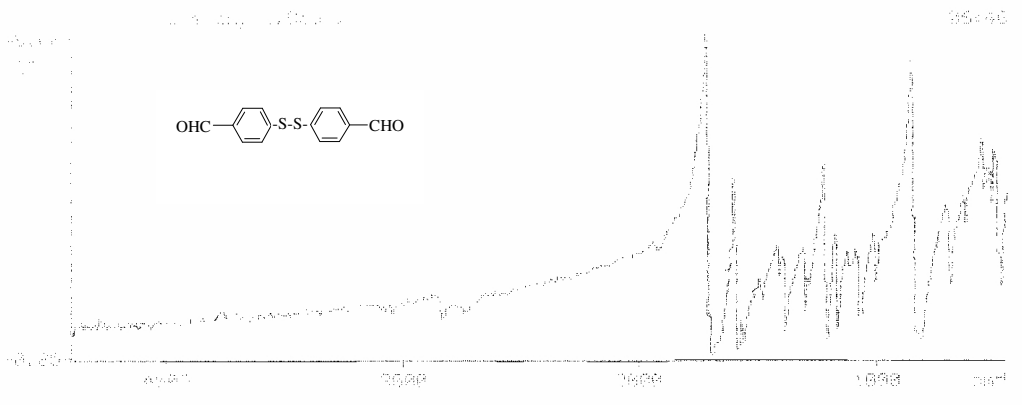
Şekil. 7.5.7. 4,4'-Diformilbifenil



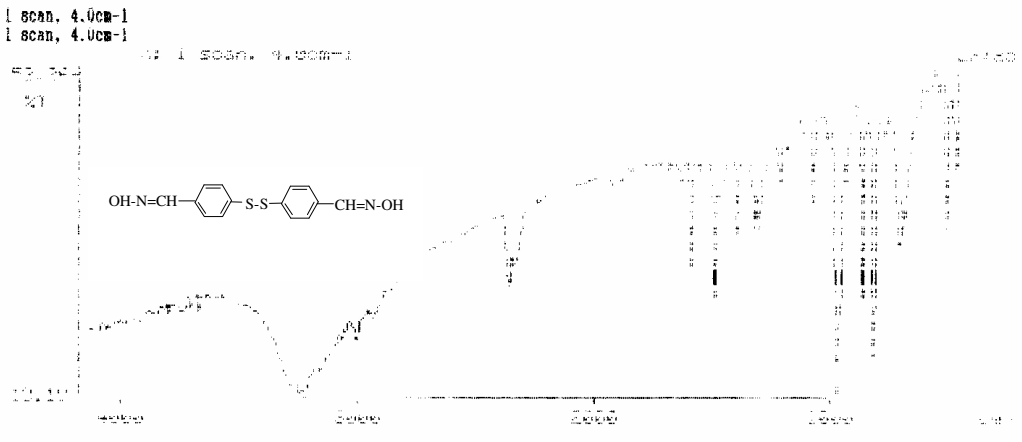
Şekil. 7.5.8. 4,4'-Bifenildialdoksim



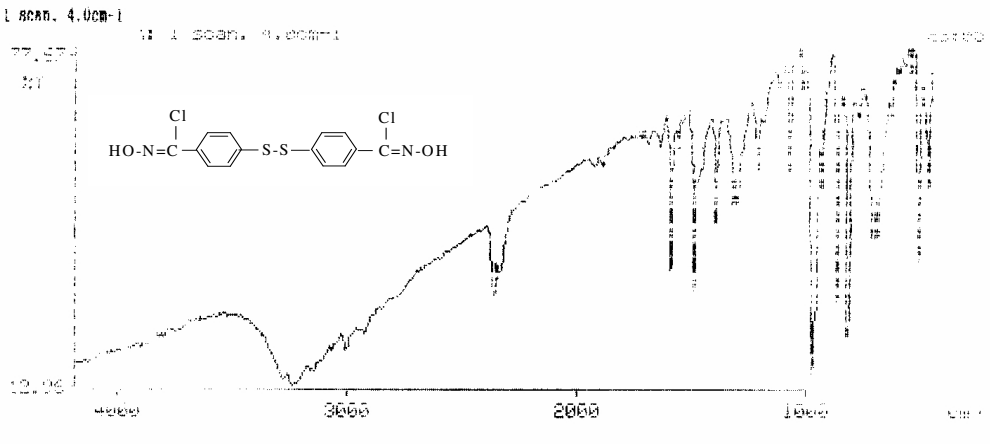
Şekil. 7.5.9. 4,4'-Bis(fenilhidroksamoil klorür)



Şekil. 7.5.10. Bis(4-formilfenil)disülfür

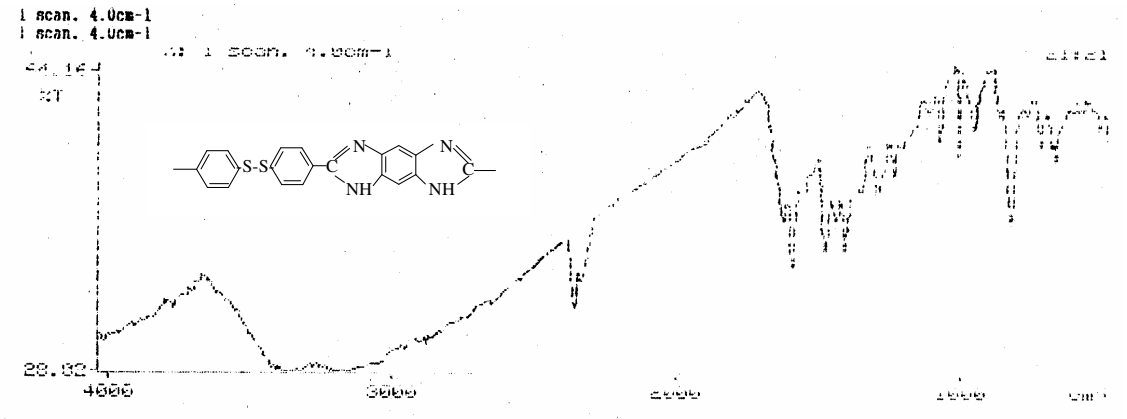


Şekil. 7.5.11. 4,4-bis(fenilformaldoksim)disülfür

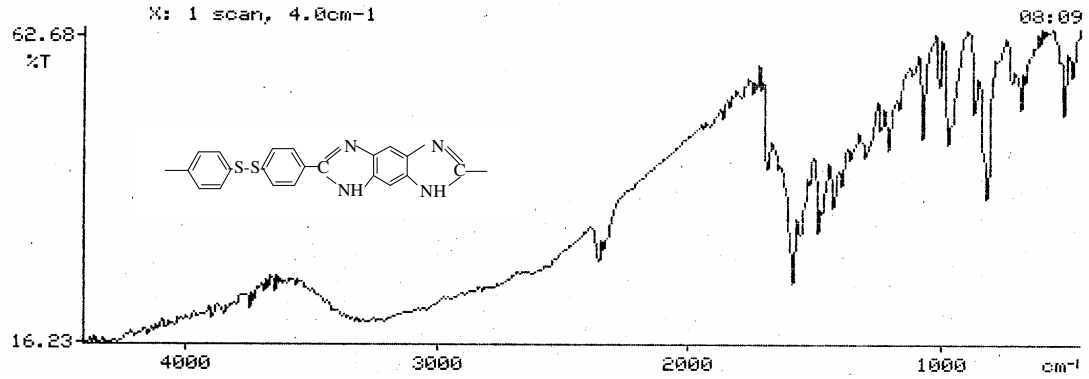


Şekil. 7.5.12. 4,4'-bis(fenilhidroksamoilklorür)disülfür

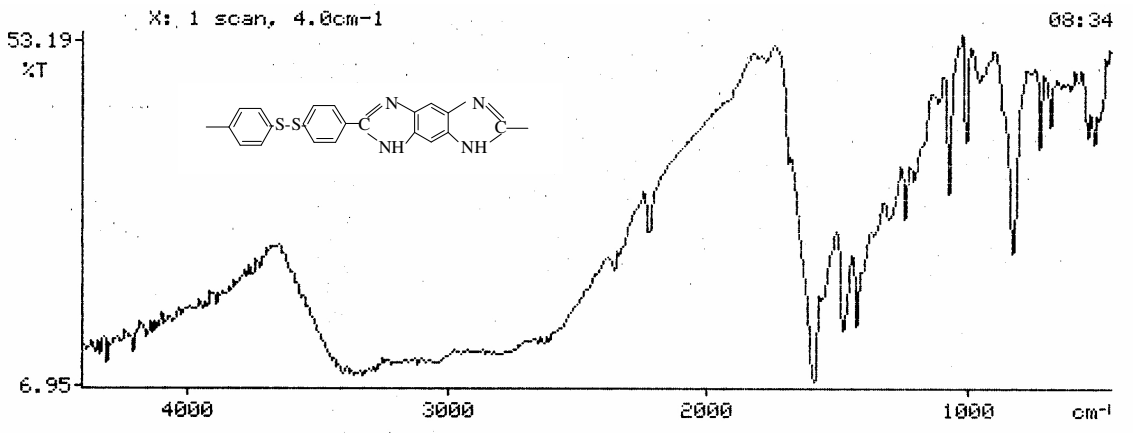
7.6. SENTEZLENEN POLİMERLERİN DOP EDİLMEDEN VE DOP EDİLDİKTEN SONRAKİ FT-IR SPEKTRUMLARI



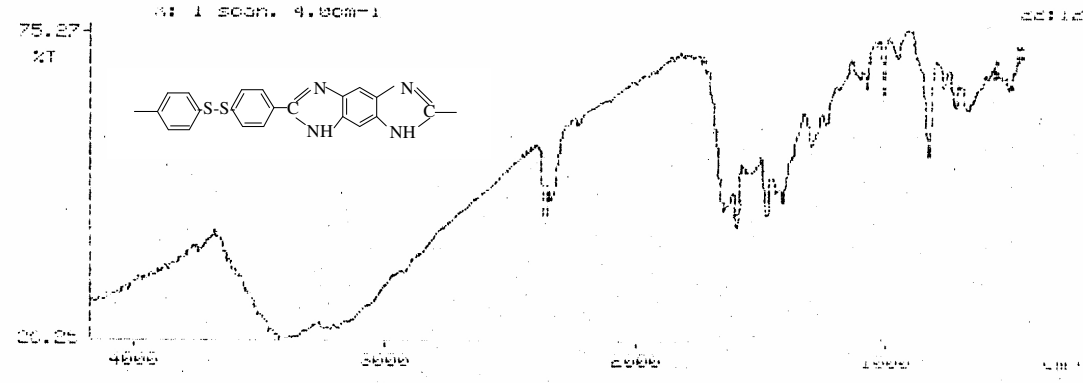
Şekil.7.6.1. Doplanmış Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5-benzobis(imidazol) (PBBI-IV$_b$)



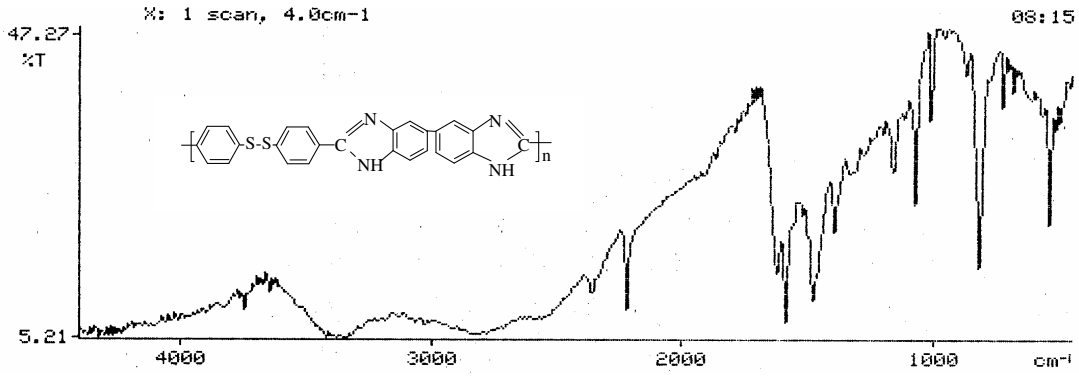
Şekil.7.6.2. Doplanmamış Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5-benzobis(imidazol) (PBBI-IV$_b$)



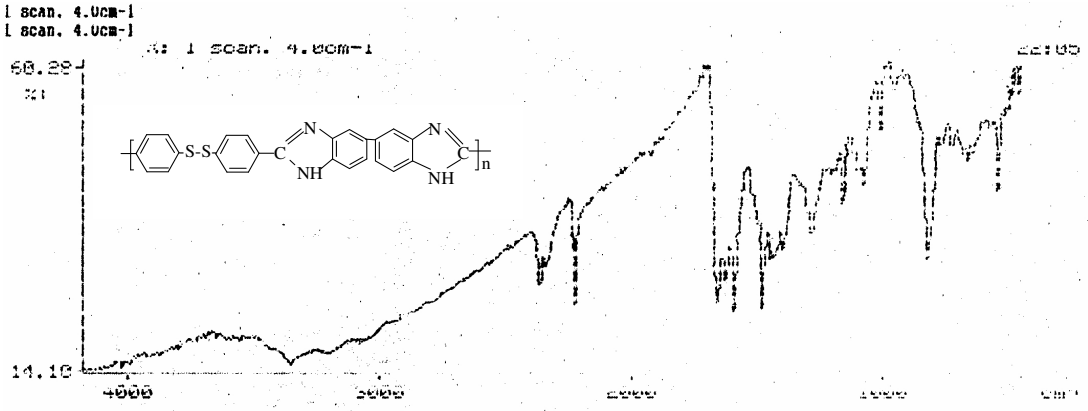
Şekil.7.6.3. Doplanmış Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5-benzobis(imidazol) (PBBI-IV$_a$)



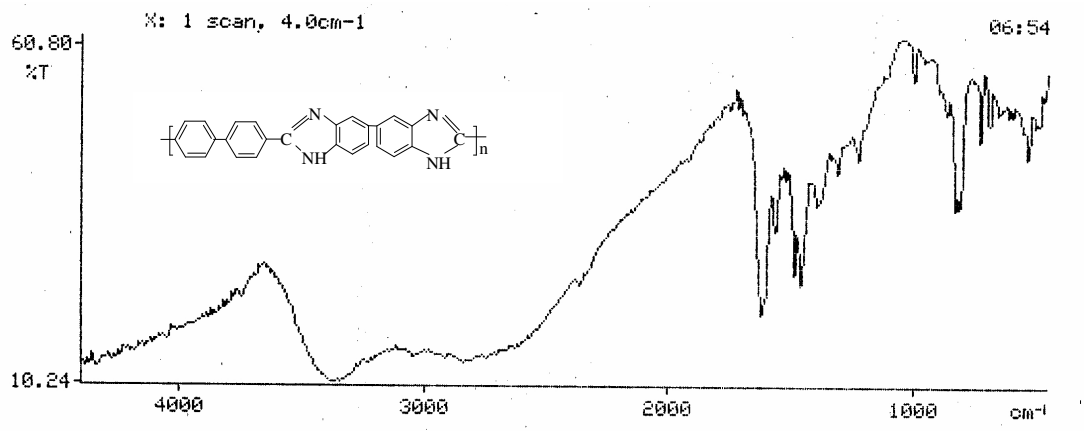
Şekil.7.6.4. Doplanmamış Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5-benzobis(imidazol) (PBBI-IV$_a$)



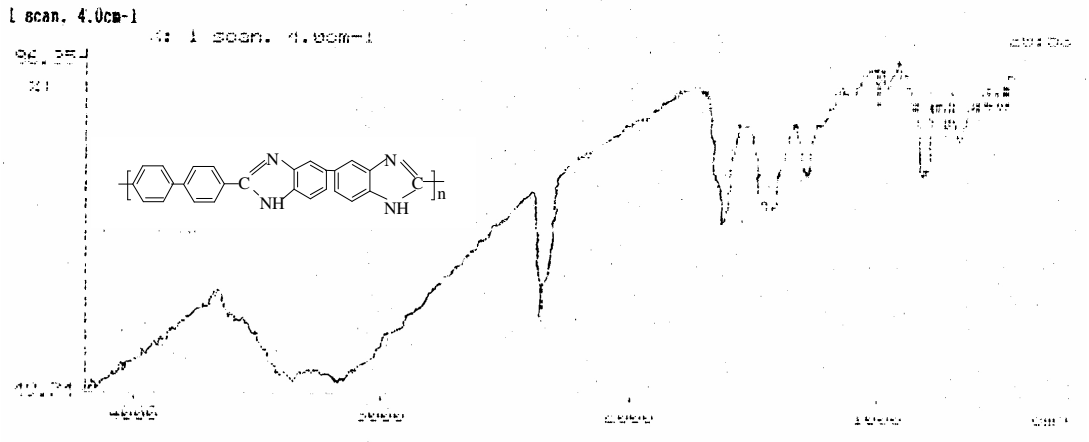
Şekil.7.6.6. Doplanmış Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-bis(benzimidazol) (PBI-IV$_a$)



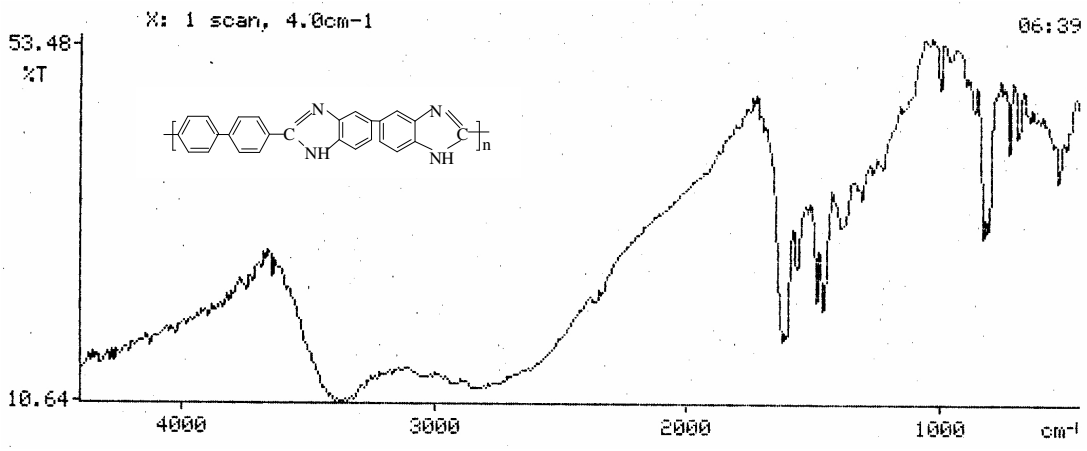
Şekil.7.6.6. Doplanmamış Poli[2,2'-(p,p'-difenildisülfür)-5,5'-bis(benzimidazol) (PBI-IV$_a$)



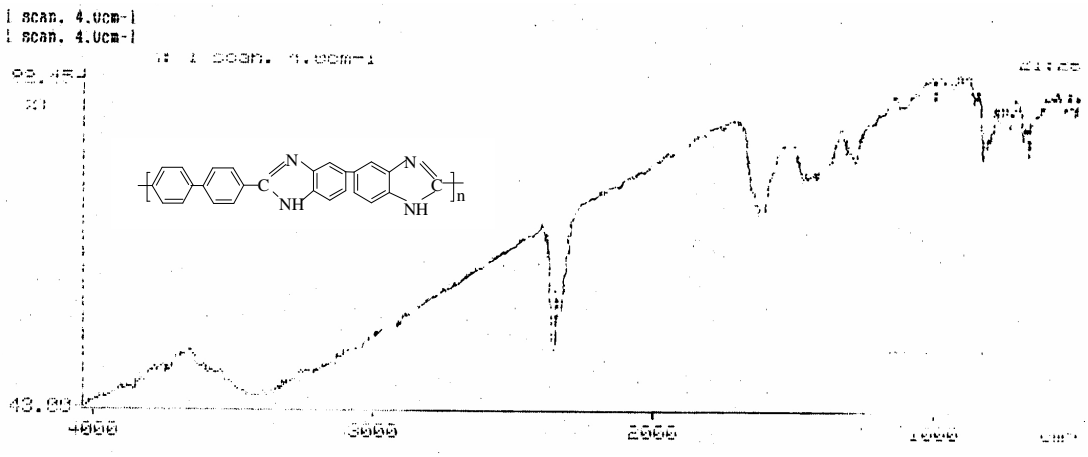
Şekil.7.6.7. Doplanmış Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] (PBI-III$_a$)



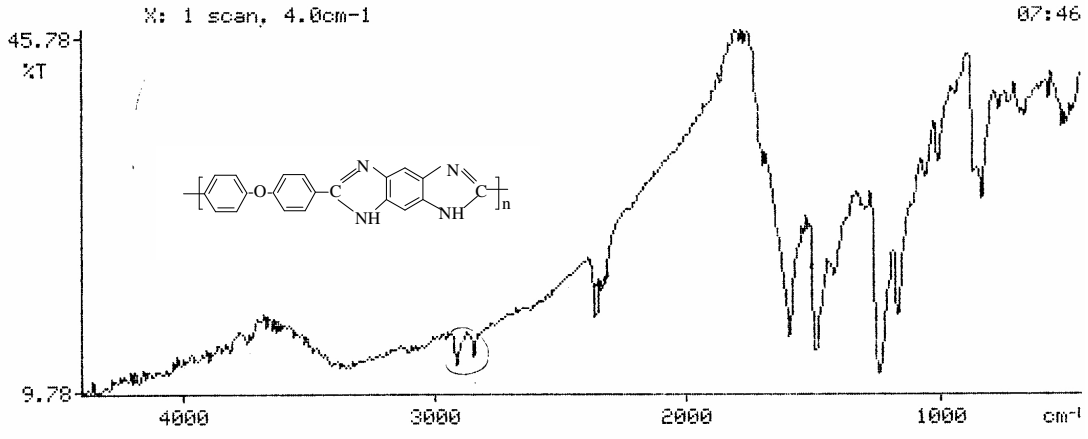
Şekil.7.6.8. Doplanmamış Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] (PBI-III$_a$)



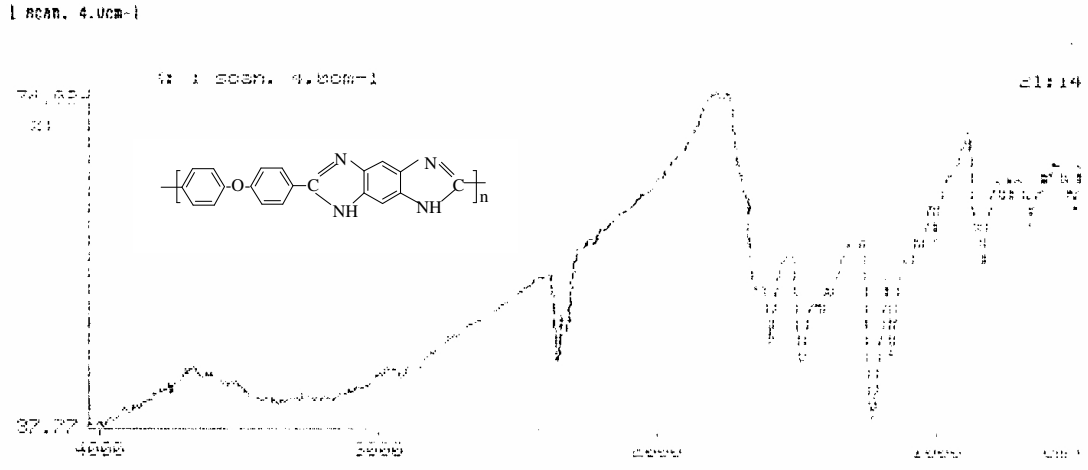
Şekil.7.6.9. Doplanmış Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] (PBI-III$_b$)



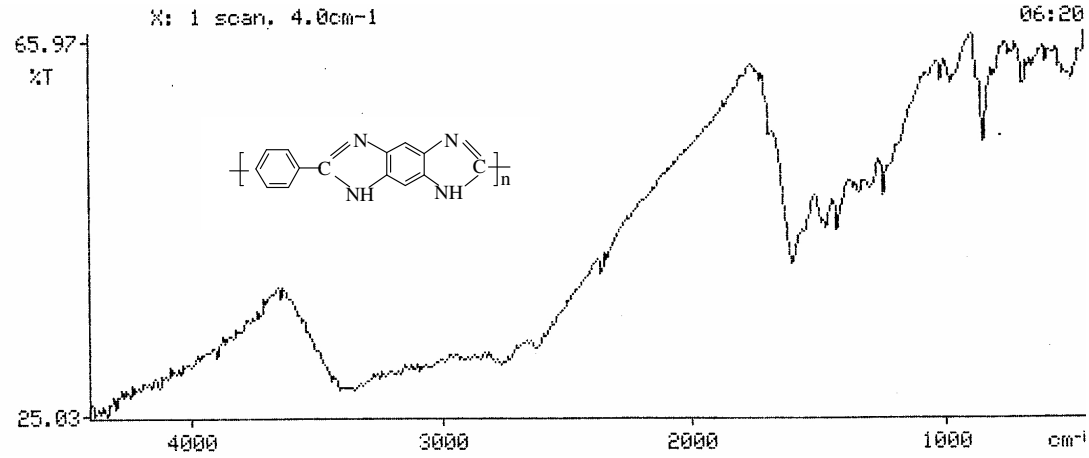
Şekil.7.6.10. Doplanmamış Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] (PBI-III$_b$)



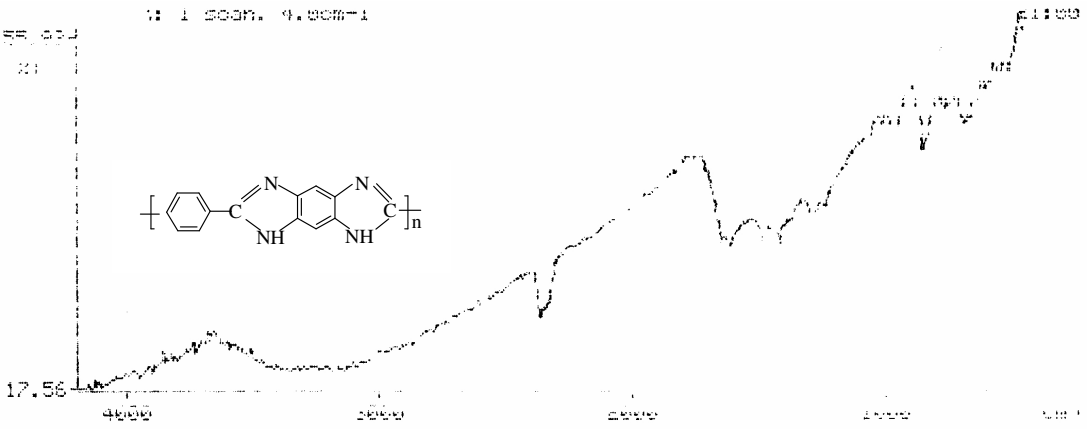
Şekil.7.6.11. Doplanmış Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5-benzobis(imidazol)] (PBBI-II$_a$)



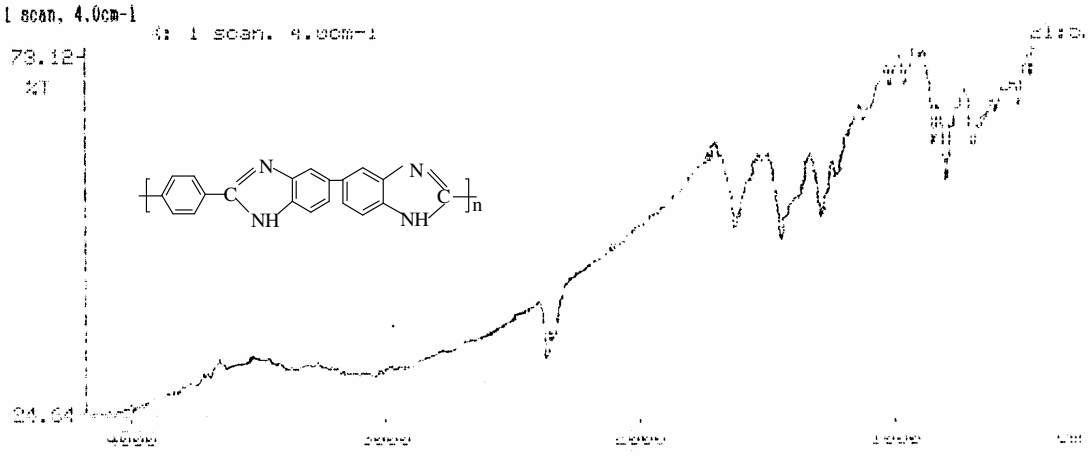
Şekil.7.6.12. Doplanmamış Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5-benzobis(imidazol)] (PBBI-II$_a$)



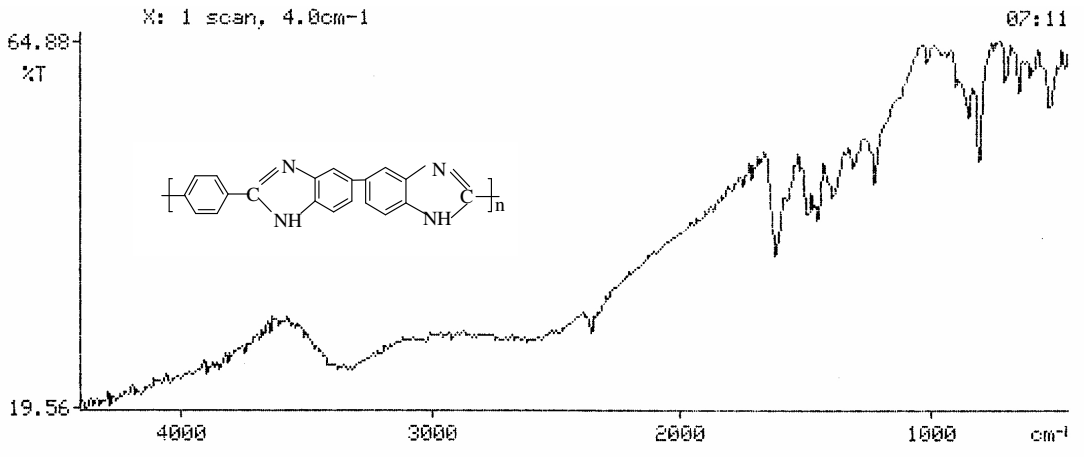
Şekil.7.6.13. Doplanmış Poli[2,2'-(p-fenilen)-5-benzobis(imidazol)] (PBBI-I_a)



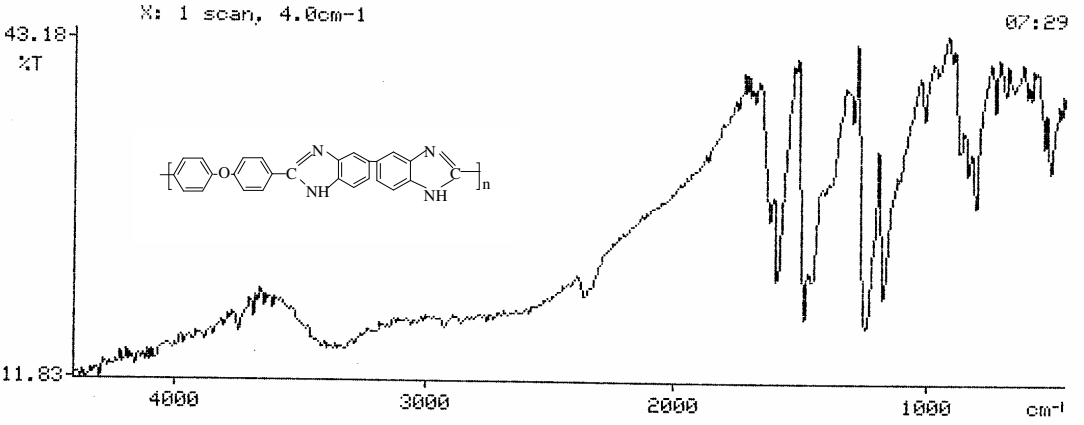
Şekil.7.6.14. Doplanmamış Poli[2,2'-Poli[2,2'-(p-fenilen)-5-benzobis(imidazol)] (PBBI-I_a)



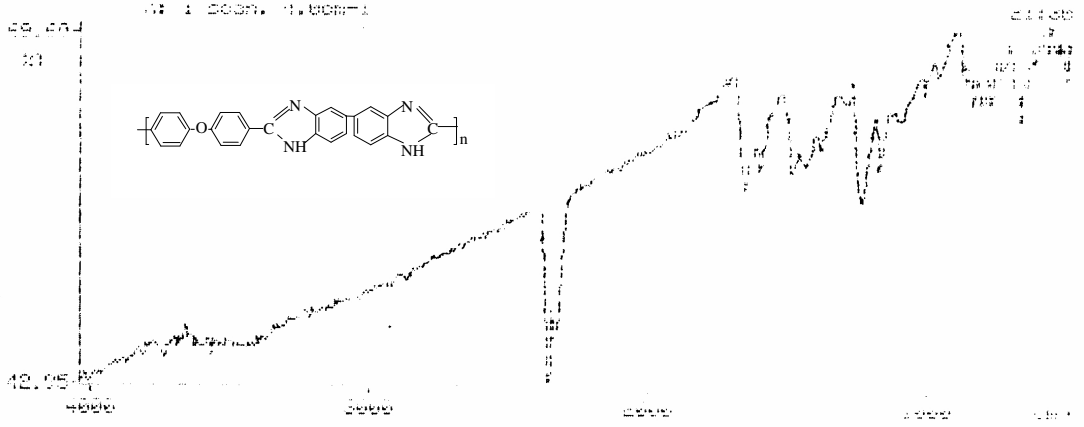
Şekil.7.6.15. Doplanmamış Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol) (PBI-I_a)



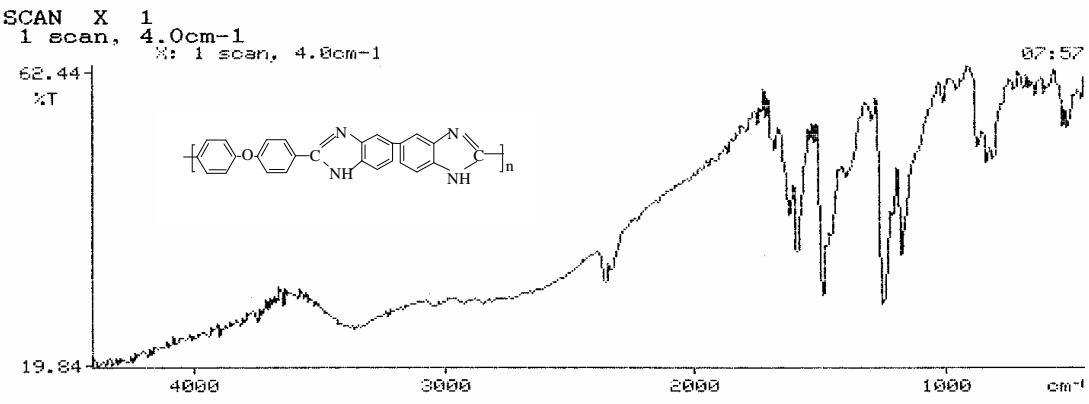
Şekil.7.6.16. Doplanmış Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol) (PBI-I_a)



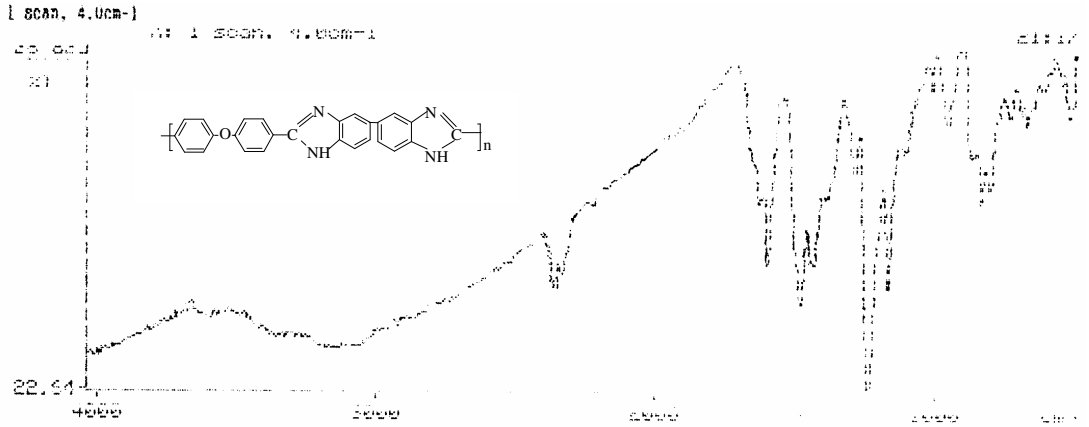
Şekil.7.6.17. Doplanmış Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzimidazol) (PBI-II_a)



Şekil.7.6.18. Doplanmamış Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzimidazol)] (PBI-II_a)



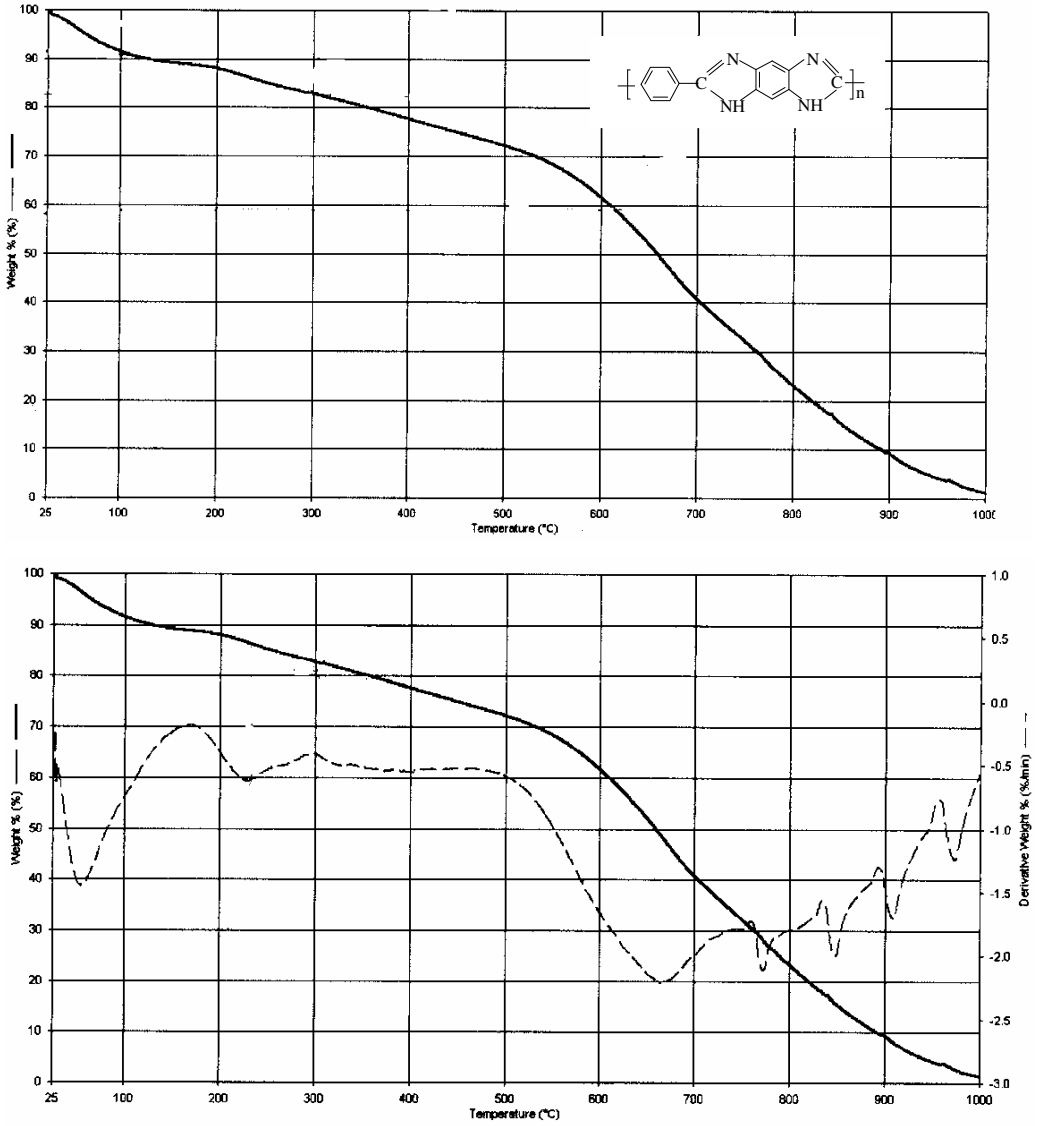
Şekil.7.6.19. Doplanmış Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzimidazol)] (PBI-II$_b$)



Şekil.7.6.20. Doplanmamış Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzimidazol)] (PBI-II$_b$)

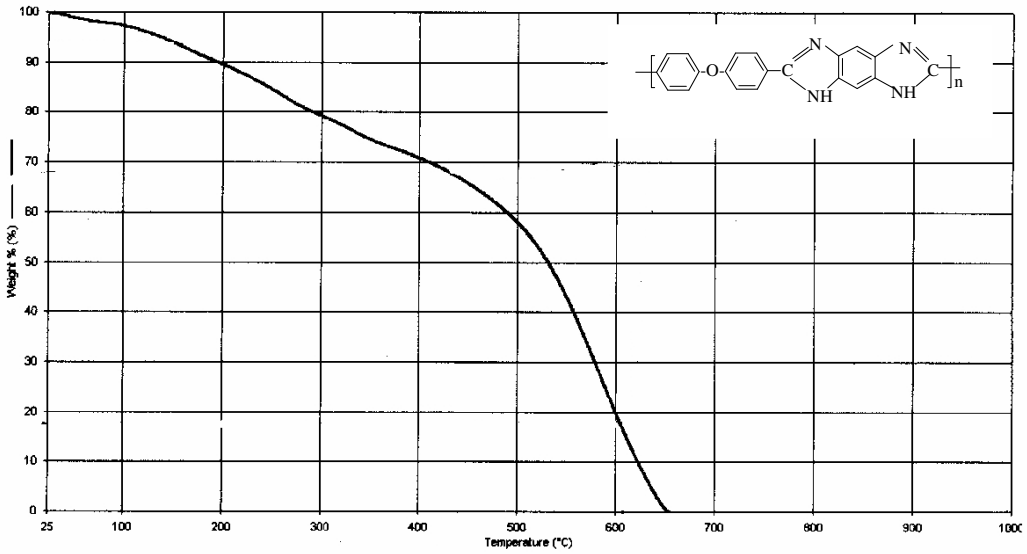
7.7. SENTEZLENEN POLİMERLERİN TGA-DTG ANALİZ DİYAGRAMLARI

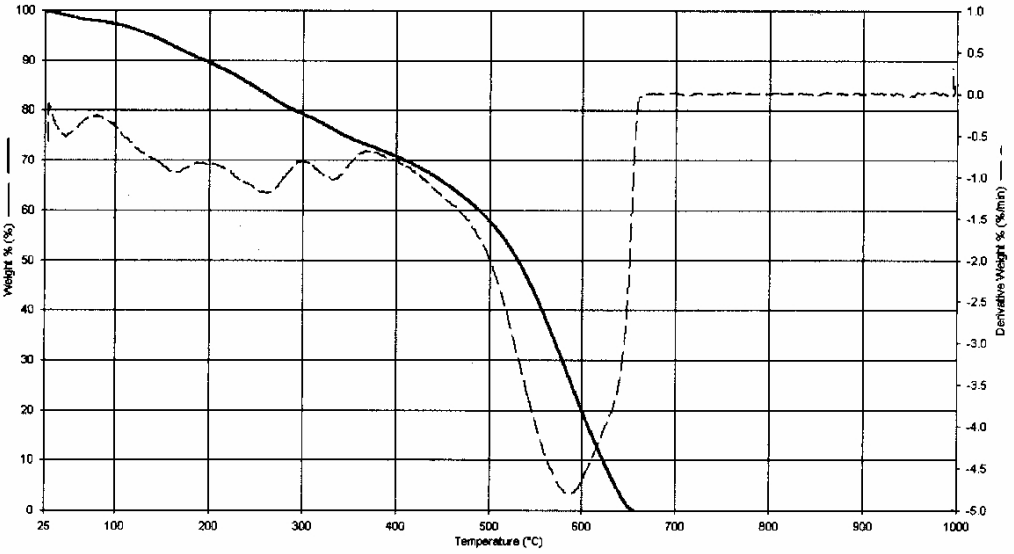
9. Numune: L



Şekil.7.7.1. Poli[2,2'-(p-fenilen)-5-benzobis(imidazol)] (PBBI-I_b)

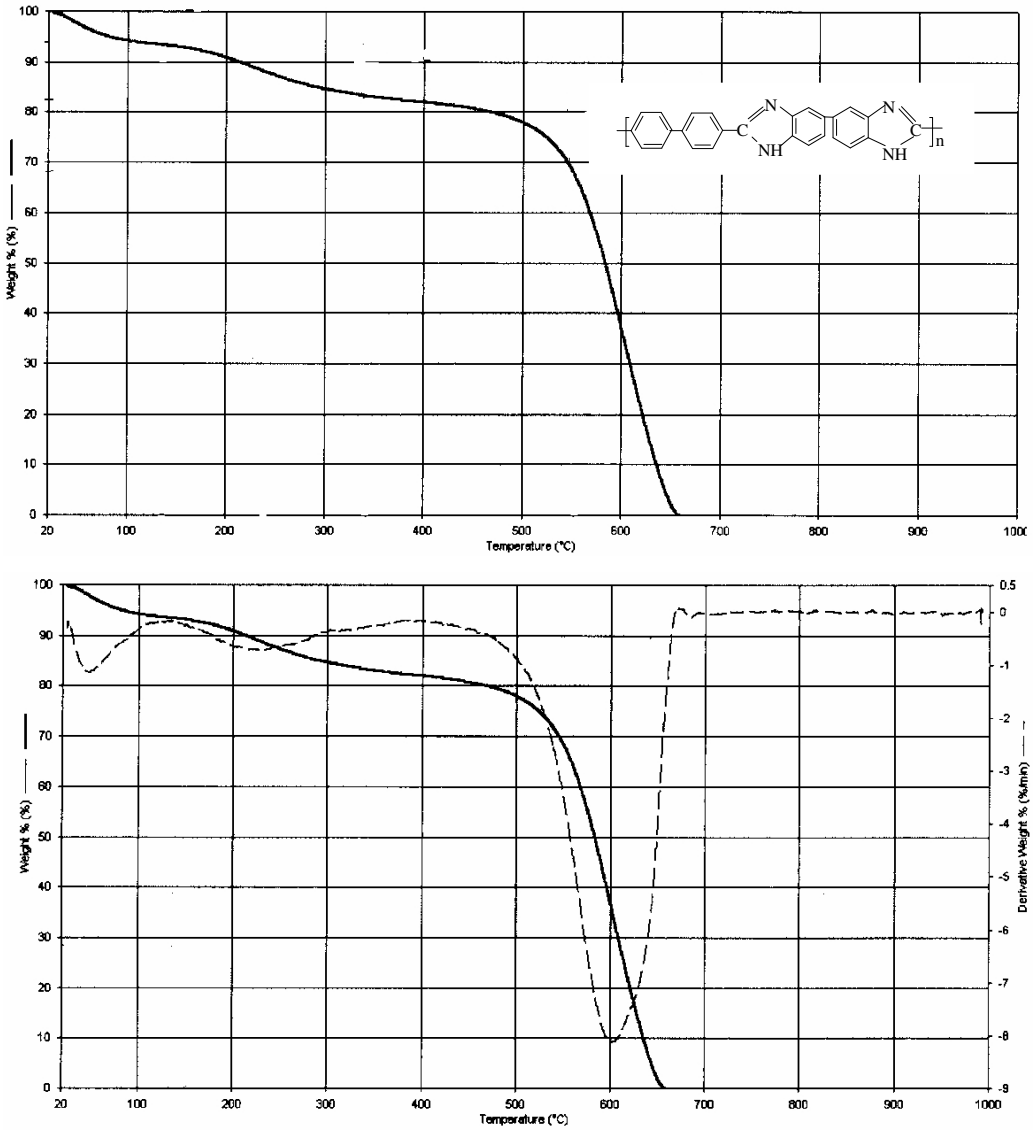
10. Numune: W





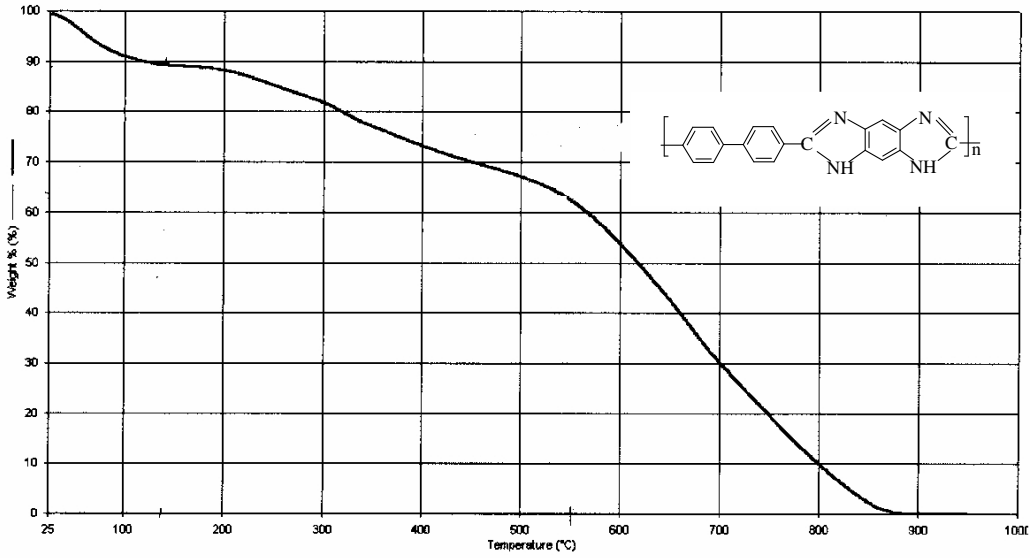
Şekil.7.7.2. Poli[2, 2'-(p,p'-difenileter)-5-benzobis(imidazol)] (PBBI-II$_b$)

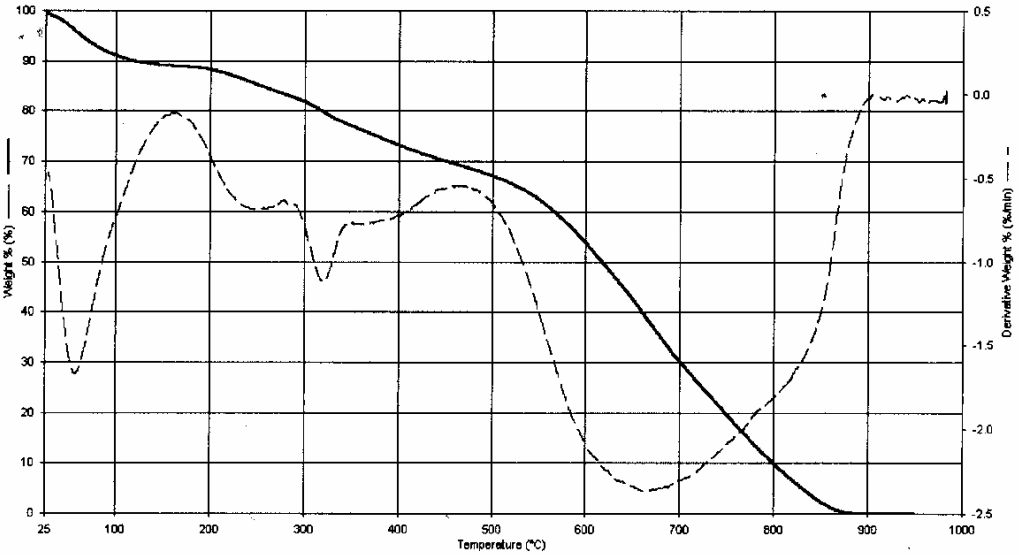
11. Numune: M



Şekil.7.7.3. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] (PBI-III$_b$)

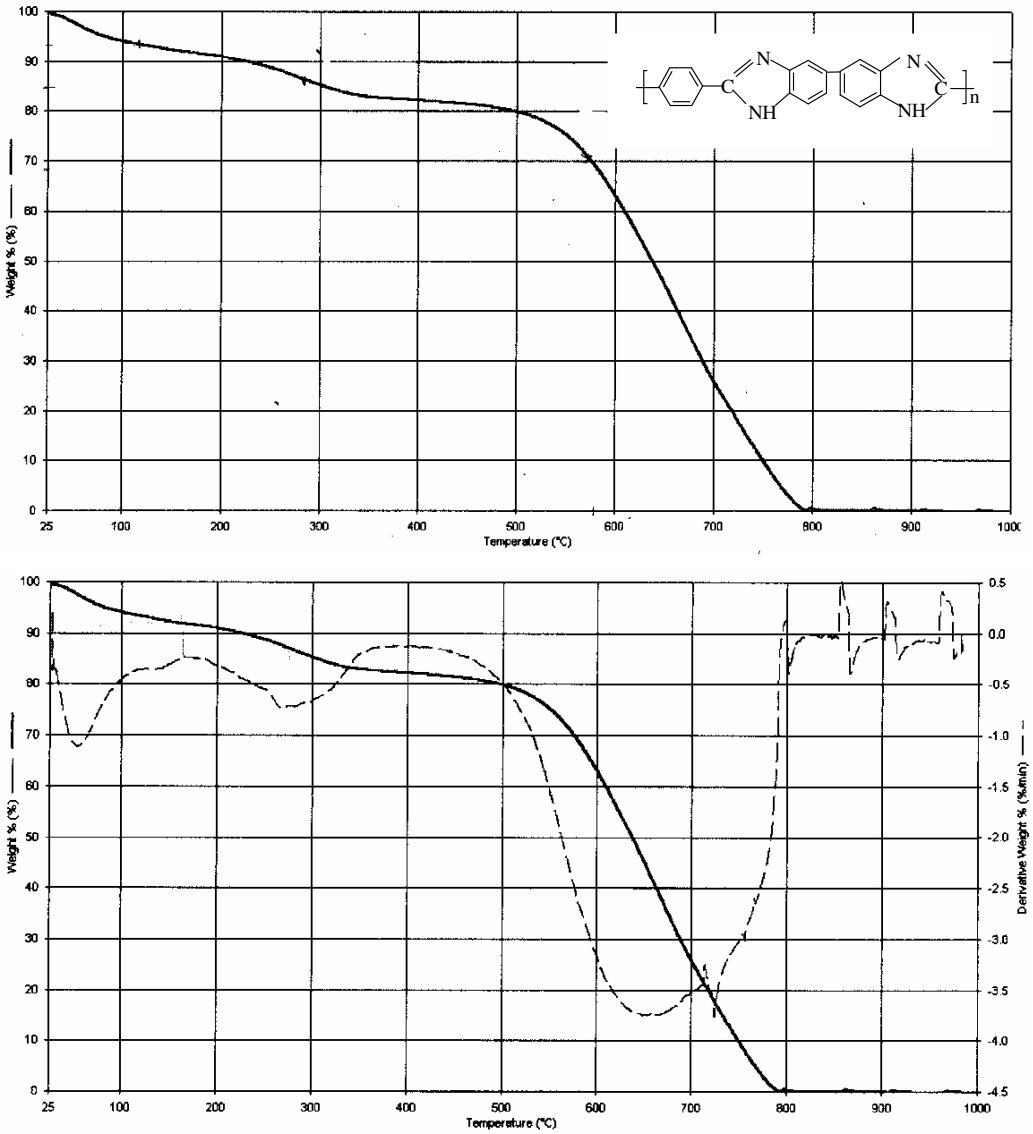
17. Numune: R





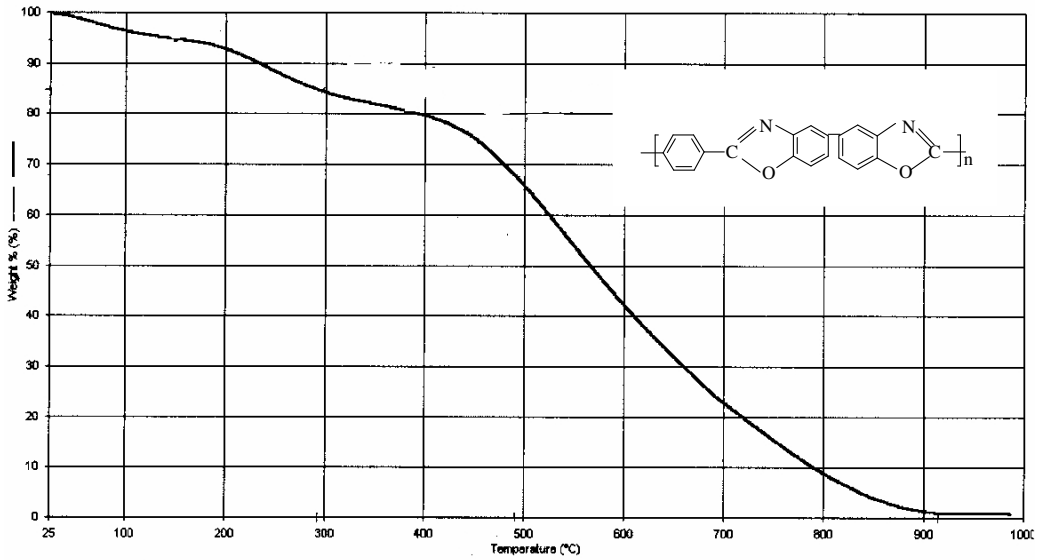
Şekil.7.7.4. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen) -5-benzobis(imidazol)] (PBBI-III$_b$)

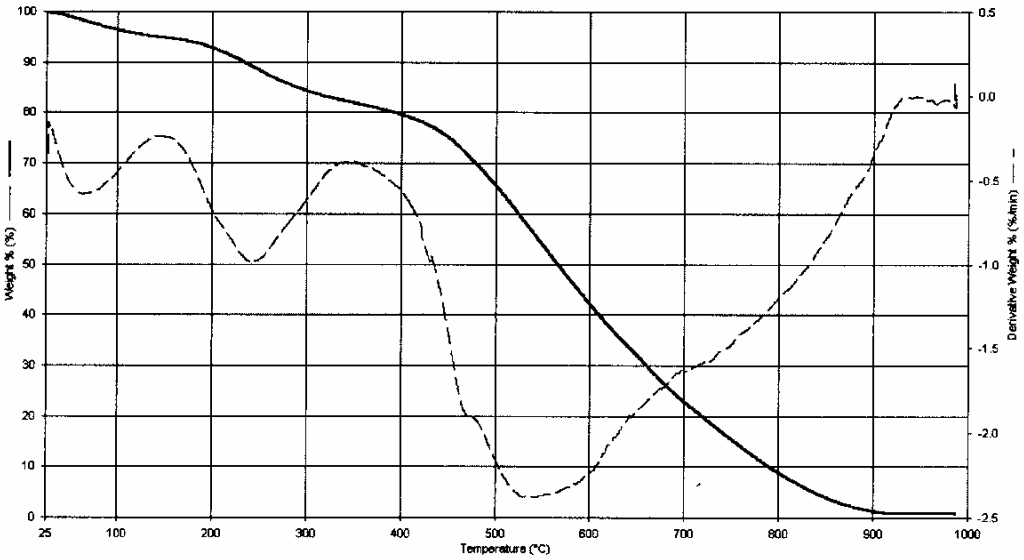
16. Numune: E



Şekil.7.7.5. Poli[2,2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] (PBI-I_a)

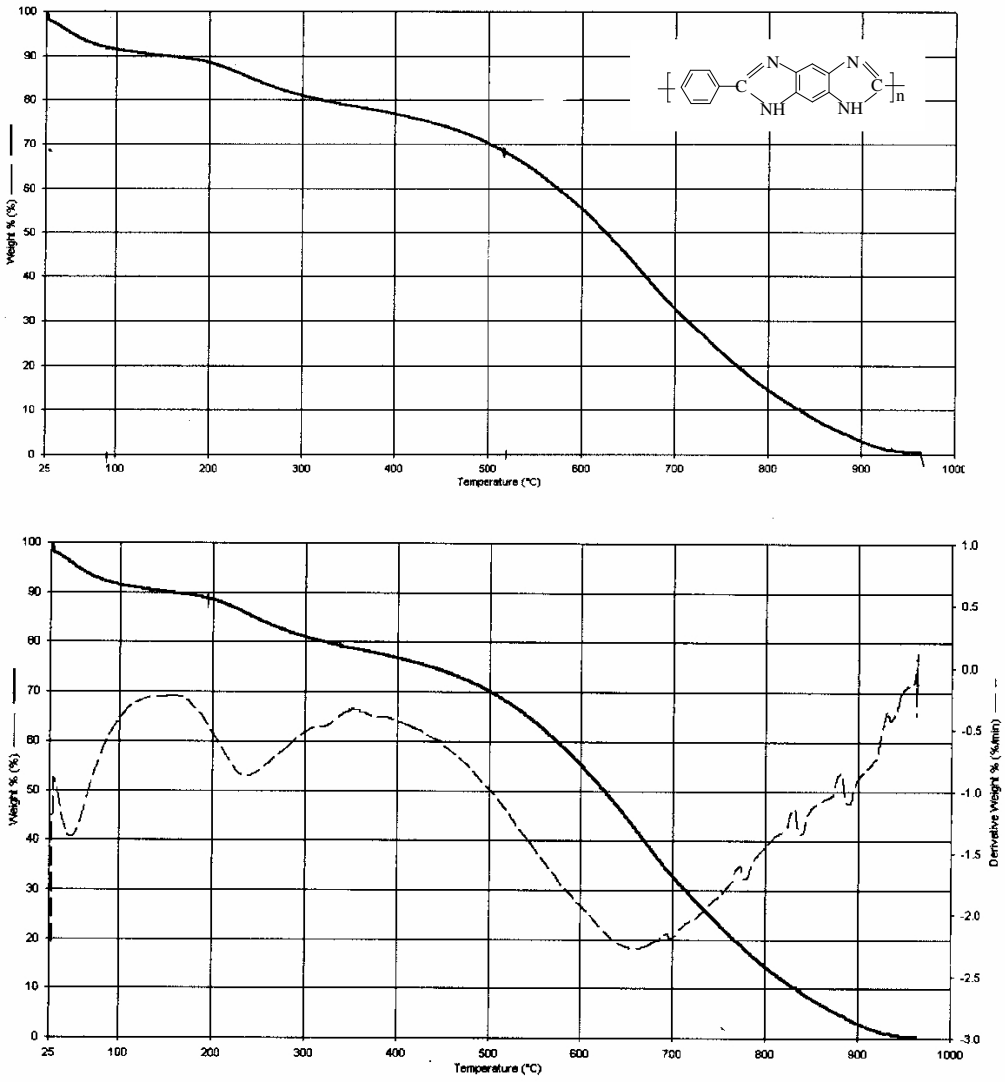
15. Numune: G





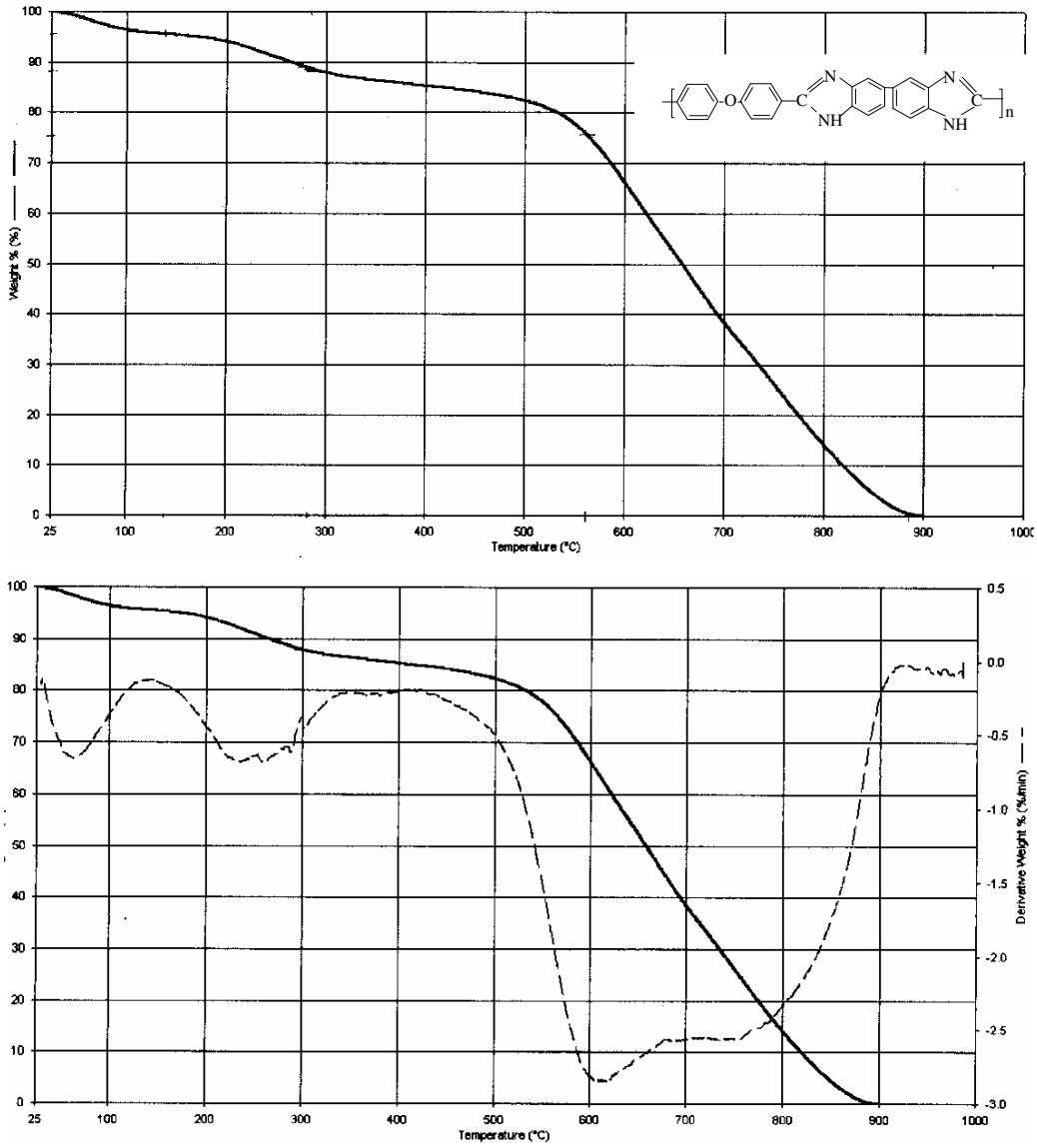
Şekil.7.7.6. Poli[2, 2'-(p-fenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)] (PBO-I_a)

5. Numune: 5



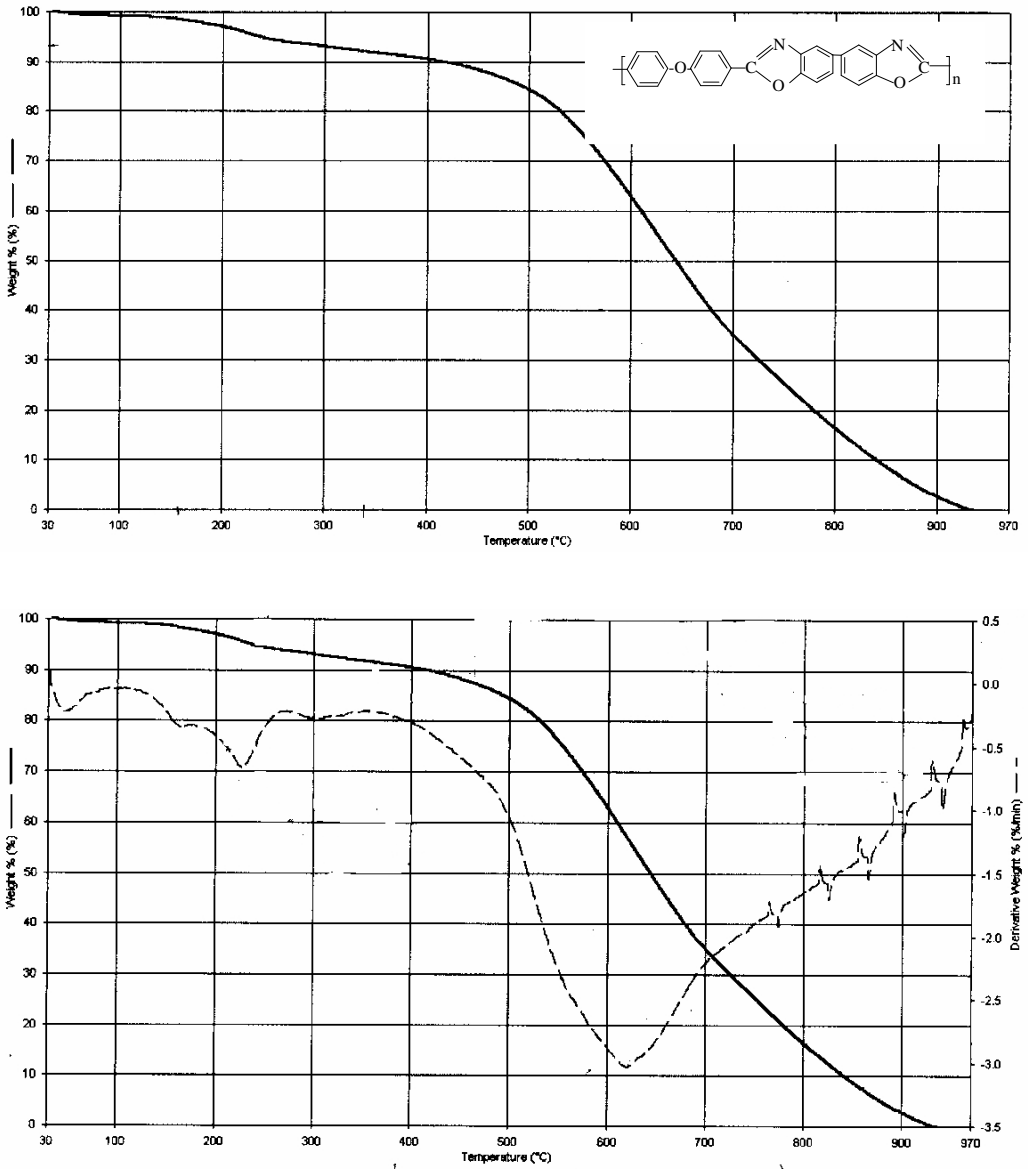
Şekil.7.7.7. Poli[2,2'-(p-fenilen)-5-benzobis(imidazol)] (PBBI-I_a)

14. Numune: H



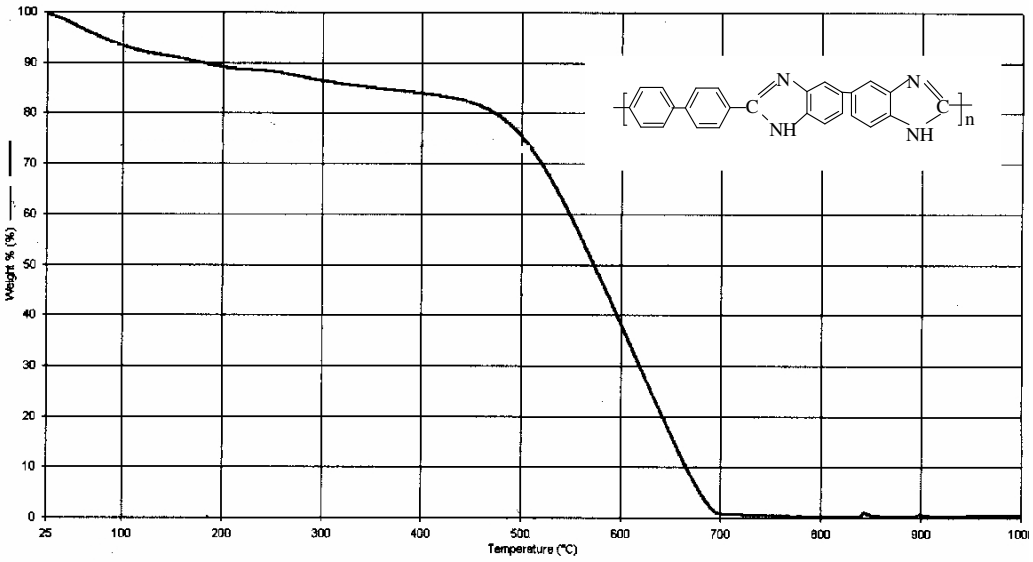
Şekil.7.7.8. Poli[2, 2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzimidazol)] (PBI-II$_a$)

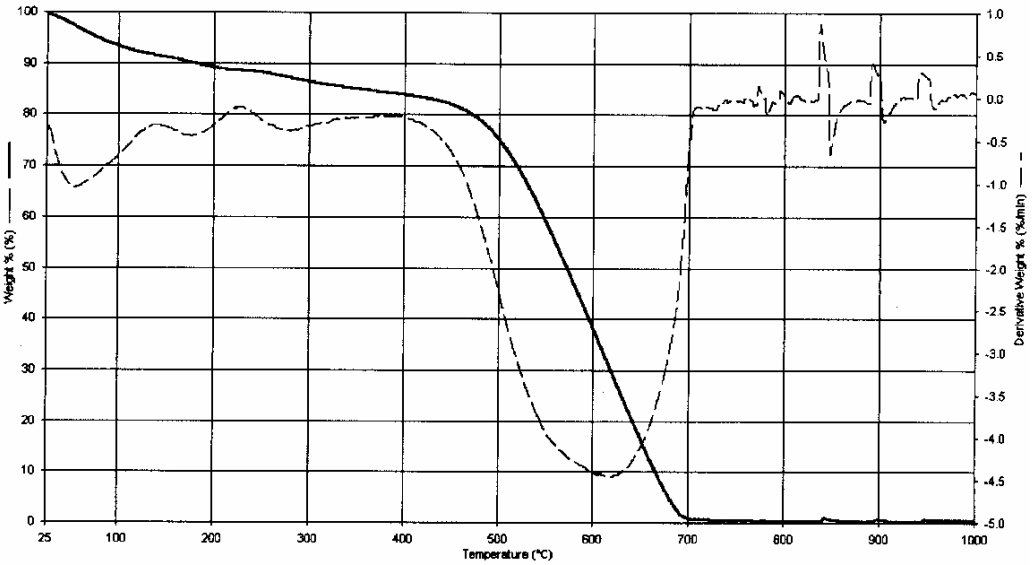
13. Numune: K



Şekil.7.7.9. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter)-5,5'-bis(benzoksazol)] (PBO-II$_a$)

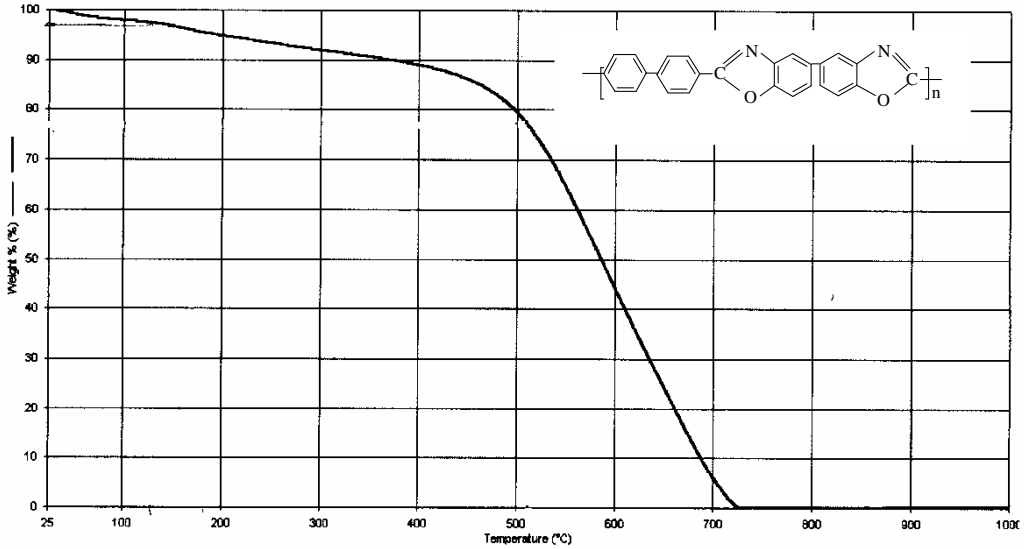
7. Numune: 3

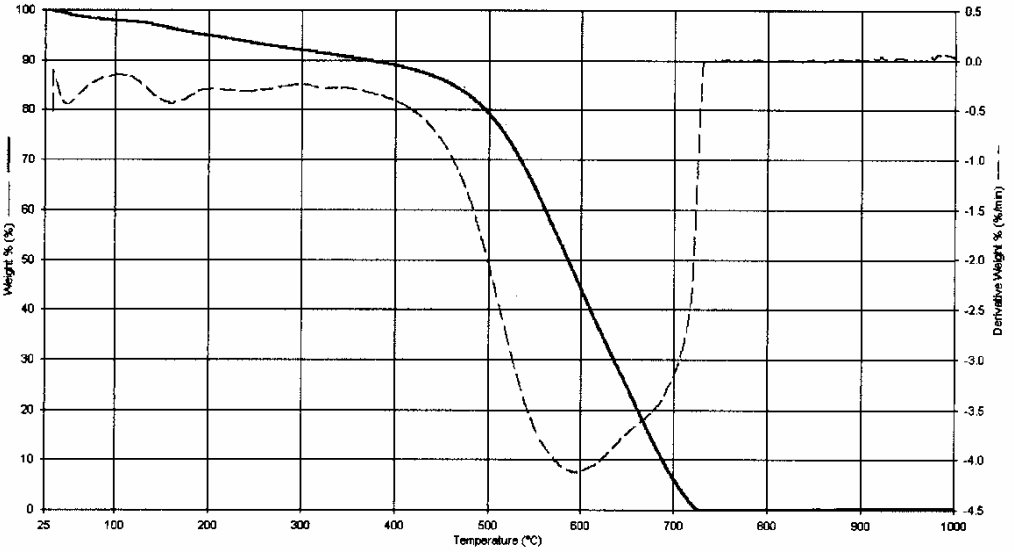




Şekil.7.7.10. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzimidazol)] (PBI-III$_a$)

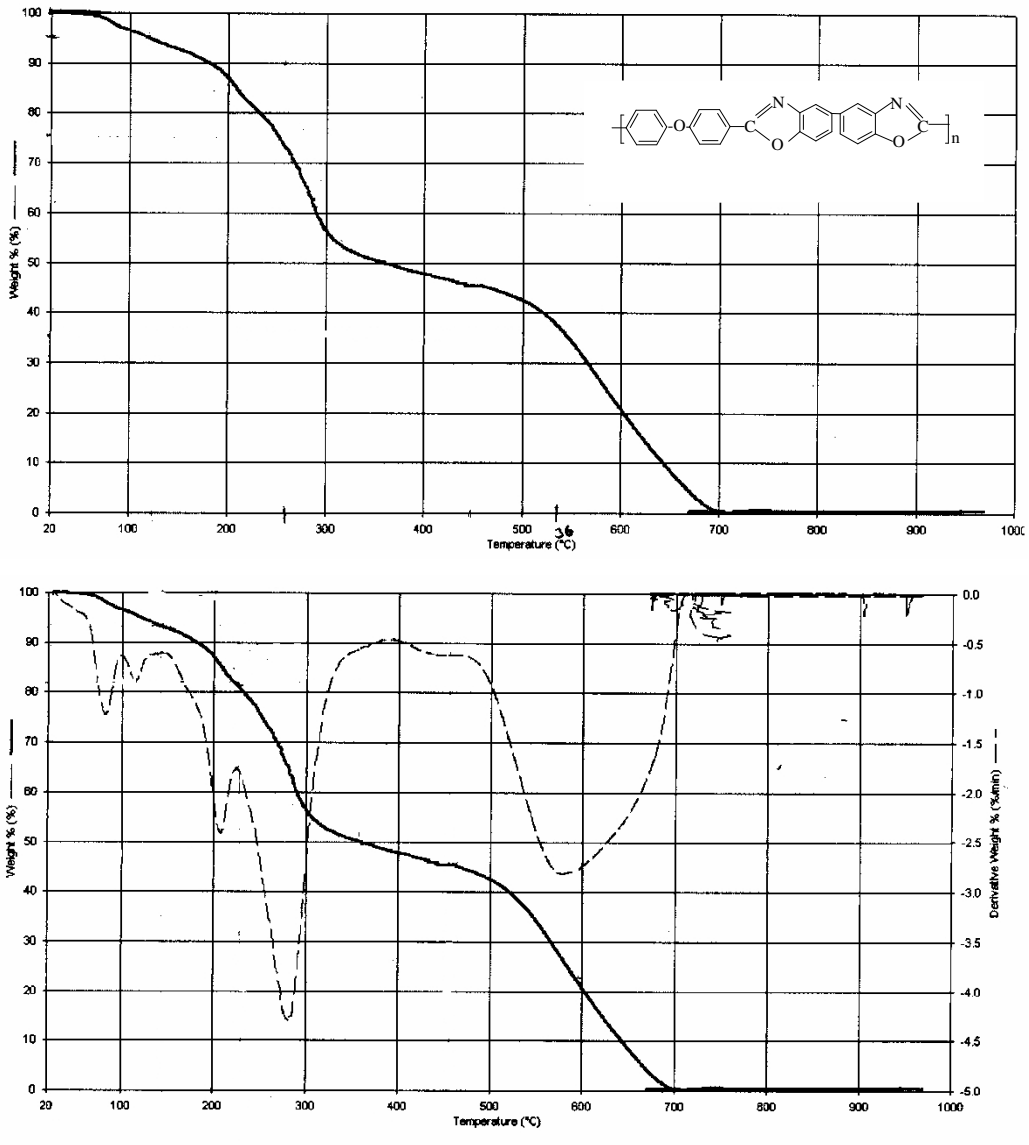
8. Numune: 4





Şekil.7.7.11. Poli[2,2'-(p,p'-difenilen)-5,5'-bis(benzoksazol)] (PBO-III$_a$)

2. Numune: il-4



Şekil.7.7.12. Poli[2,2'-(p,p'-difenileter) -5,5'-bis(benzoksazol)] (PBO-II$_b$)