İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİKLOHEKZANON–FORMALDEHİT REÇİNESİNİN KARBAZOL-9-KARBONİL KLORÜR İLE MODİFİKASYONU VE POLİMERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim. Banu HOCAOĞLU

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

HAZİRAN 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİKLOHEKZANON –FORMALDEHİT REÇİNESİNİN KARBAZOL-9-KARBONİL KLORÜR İLE MODİFİKASYONU VE POLİMERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Banu HOCAOĞLU
(509041208)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2007

Tez Danışmanı : Doç.Dr. Nilgün Kızılcan
Diğer Jüri Üyeleri: Doç.Dr. Esma SEZER (İTÜ)
Prof. Dr. Seniha GÜNER(İTÜ)

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Öncelikle yüksek lisans çalışmamın her aşamasında, bana bilgi ve deneyimiyle destek olan, değerli hocam Doç.Dr. Nilgün KIZILCAN'a göstermiş olduğu yakın ilgisinden dolayı çok teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Prof.Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU, Doç.Dr. Esma SEZER'e ve değerli arkadaşlarıma yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

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

Mayıs 2007 Banu HOCAOĞLU

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
SEMBOL LİSTESİ **ix**
ÖZET **x**
SUMMARY **xi**

1. GİRİŞ **1**

2. TEORİK KISIM **3**
2.1. Karbonil Grubu 3
2.2. α-Hidrojenlerin Asitliği ve Reaksiyonları 3
2.2.1. Keto–Enol tautomerisi 3
2.2.2. Aldol kondenzasyonları 4
2.2.2.1. Bazik ortamda aldol kondenzasyonu 4
2.2.2.2. Çapraz aldol kondenzasyonu 5
2.3. Cannizaro Reaksiyonu 6
2.4. Esterleşme Reaksiyonları 7
2.4.1.Esterlerin sentezleri: Esterleşme 7
2.4.2. Açil klorürlerden ester eldesi 8
2.5. Ketonik Reçineler 8
2.5.1. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi 9
2.6. Ketonik Reçinelerin Üretildikten Sonra Modifikasyonları 10
2.6.1. Hidroksil Grubu Modifikasyonları 10
2.7. Ketonik Reçinelerin Kopolimerleri 11
2.8.Floresans Özellikler 12
2.9.Fotoiletkenlik 14
2.10.Fotoiletken Malzemeler 15
2.11.İletken Polimerler 16
2.11.1. Elektriksel İletkenliğin Prensibi 17
2.11.2. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları: 19
2.12. Karbazol 20
2.12.1. Karbazol-9-karbonil-Klorür 20
2.13. Seryum Hakkında Genel Bilgi 21
2.13.1.Ce(IV)–İndirgen bileşik sisteminin polimer sentezinde kullanımı 22
2.13.2.Ce (IV)-Organik indirgen bileşik redoks reaksiyon mekanizması 22
2.14. Kullanılan Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri 24
2.14.1. Döngülü Voltametri 24
2.14.2.Verilerin yorumlanması 26
2.14.3.Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS) 28

3.DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA **34**
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 34

3.2. Kullanılan Genel Teknikler ve Aletler 34
3.2.1. FT-IR Spektrofotometresi 34
3.2.2.Spektroelektrokimya ve UV-Visible Spektrofometresi 34
3.2.3.NMR Spektrofotometresi 34
3.2.4.DSC (Diferensiyel Taramalı Kalorimetre) 34
3.2.5. Elektrokimyasal cihazlar 35
3.2.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 35
3.2.7. Dört Nokta Katı İletkenlik 35
3.3. Siklohekzanon–Formaldehit Reçinesi (CF) Sentezi 35
3.4. CF-Reçinesinin Hidroksil Grubu Modifikasyonu (Komonomer Sentezi) 36
3.5. Oksidatif Polimerizasyon 37
3.6. Elektrokimyasal Polimerizasyon 37
3.7. Spektroelektrokimya Deneyi 38

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA 39
4.1. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi 39
4.2. CF-Reçinesinin Hidroksil Grubu Üzerinden Modifikasyonu 41
4.3. Oksidatif Polimerizasyon 44
4.4. Elektrokimyasal Polimerizasyon 46

5. SONUÇ 60

KAYNAKLAR 61

ÖZGEÇMİŞ 65

KISALTMALAR

CF-R : Siklohekzanon-formaldehit reçinesi
Cz : Karbazol
CAN : Seryum amonyum nitrat
EIS : Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
MEKF-R : Metil etik keton formaldehit reçinesi
PVCz : Poli vinil karbazol
$TBAPF_6$: Tetra bütil amonyum hekza floro fosfat
DMF : Dimetil formamid
Ag : Gümüş
Pt : Platin
DCM : Diklorometan
CV : Döngülü Voltamogram
ITO : İndiyum oksit, kalay oksit karışımı
NVCz : N-Vinil Karbazol
DSC : Diferansiyel taramalı kalorimetri

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1	Elektriksel birimler	32
Tablo 4.1	CAN konsantrasyonunun polimerizasyon verimi üzerine etkisi	44
Tablo 4.2	Komonomer konsantrasyonunun polimerizasyon verimi üzerine etkisi	44
Tablo 4.3	$1x10^{-3}$M komonomerin 0.1 M $TBAPF_6$ ortamında (100 mV /s tarama hızında) polimerizasyon grafiğinden elde edilen $\Delta E, E_{1/2}$, E_{pa} , E_{pc} değerleri	52
Tablo 4.4	$1x10^{-3}$ M komonomerin 0.1 M $TBAPF_6$ ortamında (100 mV /s tarama hızında) polimerizasyon grafiğinden elde edilen E_a,E_{ox}, E_g, I_p değerleri	52
Tablo 4.5	P(Cz/CF-R) polimerinin monomersiz elektrolit ortamında (100mV /sn tarama hızında) farklı döngü sayıları ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon grafiklerinden elde edilen E_{pa}, E_{pc}, ΔE, $E_{1/2}$ değerleri	52
Tablo 4.6	PCz, P(Cz/CF-R), polimerlerinin monomersiz elektrolit ortamında oksidasyon, iyonizasyon potansiyeli, band aralığı, akım oranları, potansiyel farkı, elektron ilgisi (100mV /sn tarama hızında)	53
Tablo 4.7	PCz, P(Cz/CF-R) polimerlerinin 4.prop katı iletkenlik cihazıyla ölçülen iletkenlik değerleri	54
Tablo 4.8	P(Cz/CF-R) polimerinin doplanma dereceleri	55
Tablo 4.9	$1x10^{-3}$ M Cz'ün 0.1M elektrolit içindeki empedans, çift tabaka kapasitans, spesifik kapasitans ve faz açısı sonuçları	57
Tablo 4.10	Potansiyostatik yöntemle bulunan $1x10^{-3}$ M ve $5x10^{-3}$ M (Cz/CF-R) komonomeri 0.1M $TBAPF_6$ içindeki empedans değerleri	59

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 2.1	**:** Bant yapısı modeli ……..…….	17
Şekil 2.2	**:** Organik ve inorganik malzemelerin 300^{o}K'deki iletkenliklerinin karşılaştırılması ve doplamanın etkisi ……..	18
Şekil 2.3	**:** İletkenlik ölçüm cihazı……..	19
Şekil 2.4	**:** Döngülü voltogram deneyinde potansiyel-zaman sinyali.....	25
Şekil 2.5	**:** Geri dönüşümlü tipik bir voltogram eğrisi……	25
Şekil 2.6	**:** (a) başlangıç potansiyel değeri, (b) ve (d) birleşmenin oluşum potansiyeli ve (c) yüzey konsantrasyonu……...	26
Şekil 2.7	**:** Tersinmez ve yarı tersinir redoks reaksiyonlarının döngülü voltogramı……..	27
Şekil 2.8	**:** Lineer bir sistemde elde edilen sinüzoidal akım eğrisi …….	29
Şekil 2.9	**:** Nyquist diyagramı ……	30
Şekil 2.10	**:** Bode diyagramı …….	31
Şekil 2.11	**:** Pseudo Lineerliğini gösteren akıma karşı potansiyel grafiği ……	32
Şekil 4.1	**:** CF Reçinesi FT-IR spektrumu ….. ……	40
Şekil 4.2a	**:** CF Reçinesi UV visible spektrumu ……..	40
Şekil4.2b	**:** CF Reçinesi H-NMR spektrumu……..	40
Şekil 4.3	**:** Karbazol-9-karbonil klorür FT-IR spektrumu …….	41
Şekil 4.4a	**:** Komonomer FT-IR spektrumu …….	42
Şekil 4.4b	**:** Komonomer H-NMR spektrumu ……..	42
Şekil 4.5	**:** Komonomerin floresans özellik deney grafiği……..	43
Şekil 4.6	**:** Komonomerin DSC termogramı ……...	43
Şekil 4.7	**:** a) Komonemerin, b) Karbazol-9-karbonil klorür'ün, c) CF reçinesi, komonomer ve karbazol-9-karbonil klorür UV visible spektrumları	44
Şekil 4.8	**:** 4 nolu (kimyasal yolla sentezlenen) polimerin FT-IR spektrumu	45
Şekil 4.9	**:** Elektrokimyasal yolla sentezlenen iletken polimerin FT-IR spektrumu……...	45
Şekil 4.10	**:** Elektrokimyasal (siyah) ve kimyasal (kırmızı) yolla sentezlenen Cz/ CF reçinesi polimerinin FT-IR spektrumu …….	46
Şekil 4.11	**:** a) İletken polimerin UV visible spektrumu , b) komonomer, karbazol-9-karbonil klorür , CF reçinesi ve polimerin UV visible spektrumlarının üst üste çakıştırılmış halinin grafiği……	46
Şekil 4.12	**:** PCz polimerinin oksidasyon grafiği……	47
Şekil 4.13	**:** 10^{-3}M Cz monomerinin 2 döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100mV/ s tarama hızında) b)2 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon grafiği (100,200,300,400,500 mV s tarama hızlarında) ……..	47
Şekil 4.14	**:** 10^{-3}M Cz monomerinin 4 döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100mV/ s tarama hızında) b) 4 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon grafiği (100,200,300,400,500 mV s tarama hızlarında) ……..	48
Şekil 4.15	**:**10^{-3}M Cz monomerinin 8 döngü ile kaplanmış polimerizasyon	

grafiği (100mV/ s tarama hızında) b)8 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon grafiği (100,200,300,400,500 mV s tarama hızlarında)…….. 48
Şekil 4.16 : $1x10^{-3}$M komonomerin 0,1 M $TBAPF_6$/ DCM elektroliti içindeki polimerizasyon grafiği……. 49
Şekil 4.17 : 10^{-3}M Cz/CF-R komonomerinin 2 döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100mV/ s tarama hızında) b)2 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon grafiği (100,200,300,400,500 mV/ s tarama hızlarında)…….. 49
Şekil 4.18 : 10^{-3}M Cz/CF-R komonomerinin 4 döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100mV/ s tarama hızında) b)4 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon grafiği (100,200,300,400,500 mV/ s tarama hızlarında)…….. 50
Şekil 4.19 : 10^{-3}M Cz/CF-R komonomerinin 8 döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100mV/ s tarama hızında) b)8 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon grafiği…… 50
Şekil 4.20 : $5x10^{-3}$M Cz/CF-R komonomerinin 2 döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100mV/ s tarama hızında) b)2 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon grafiği (100,200,300,400,500 mV/ s tarama hızlarında) ……... 51
Şekil 4.21 : $1x10^{-3}$M (Cz / CF-R) komonomerin 0,1 M $TBAPF_6$ içindeki spektroelektrokimyasal inceleme spektrumu … 53
Şekil 4.22 : 2-4-8 döngü ile kaplanan 10^{-3}M Cz'ün 10 mHz-10 kHz aralığında Nyquist grafiği …….. 55
Şekil 4.23 : 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'ün 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode phase grafiği (0,1 M $TBAPF_6$ / DCM)……. 56
Şekil 4.24 : 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'ün 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1 M $TBAPF_6$ / DCM)…….. 56
Şekil 4.25 : $1x10^{-3}$M komonomerin 0,1 M $TBAPF_6$ içindeki 2-4-8- döngü ile kaplanmış polimerinin 10 mHz-10 kHz aralığındaki nyquist, bode ,bode phase grafiği …… 57
Şekil 4.26 : $1x10^{-3}$M komonomerin 0,1 M $TBAPF_6$ içinde 2 döngü ile kaplanmış polimerinin a) nyquist , b) bode, c) bode phase grafikleri …… 57
Şekil 4.27 : $1x10^{-3}$M komonomerin 0,1 M $TBAPF_6$ içinde 4 döngü ile kaplanmış polimerinin a) nyquist , b) bode, c) bode phase grafikleri 58
Şekil 4.28 : $1x10^{-3}$M komonomerin 0,1 M $TBAPF_6$ içinde 8 döngü ile kaplanmış polimerinin a) nyquist , b) bode, c) bode phase grafikleri …… 58
Şekil 4.29 : $5x10^{-3}$M komonomerin 0,1 M $TBAPF_6$ içinde 2 döngü ile kaplanmış polimerinin a) nyquist , b) bode, c) bode phase grafikleri 58

SEMBOL LİSTESİ

f	**:** Frekans
R_p	**:** Polarizasyon direnci
R_s	**:** Çözelti direnci
C_{dl}	**:** Çift tabaka kapasitans
E_{pa}	**:** Anodik pik potansiyeli
E_{pc}	**:** Katodik pik potansiyeli
PAR 2263	**:** Parstat 2263 electrochemistry technique
ΔE	**:** Pik potansiyelleri arasındaki fark
Z	**:** Empedans
I	**:** Akım
E	**:** Potansiyel
C_{sp}	**:** Spesifik kapasitans
σ	**:** İletkenlik
y	**:** Doplama derecesi
I_p	**:** İyonlaşma potansiyeli
E_g	**:** Bant aralığı enerjisi
E_a	**:** Elektron ilgisi
I_a	**:** Anodik akım
I_c	**:** Katodik akım
E_{ox}	**:** Oksidasyon potansiyeli

SİKLOHEKZANON–FORMALDEHİT REÇİNESİNİN KARBAZOL-9-KARBONİL KLORÜR İLE MODİFİKASYONU VE POLİMERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, siklohekzanon-formaldehit (CF) reçinesi üretilmiş, karbazol(Cz)-9-karbonil klorür ile hidroksil guruplarından Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi (CF) modifiye edilmiştir. Elde edilen komonomerin (CF - Cz) döngülü voltamogram ile elektrokimyasal polimerizasyonu yapılmış ve karbazol modifiye, floresans özellikli siklohekzanon-formaldehit reçinesinin seryum (IV) amonyum nitrat (CAN) varlığında oksidatif polimerizasyonu incelenmiştir. Oluşan ürünlerin özellikleri karbazol'ün homopolimeri ve sentezlenen reçinelerin kopolimerleri ile karşılaştırılmıştır. Polimerizasyon verimine başlatıcı konsantrasyonu ve reçine konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır.

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu FT-IR, UV-visible, floresans, elektrokimyasal empedans spektrofotometri(EIS), 4 nokta prop katı iletkenlik, SEM, spektroelektrokimyasal ölçüm yöntemleri ile yapılmış,Tm, iyonizasyon potansiyeli, band aralığı, elektron ilgisi, spesifik kapasitans, çift tabaka kapasitans, doplanma derecesi ve faz açısı, Cz homopolimeri ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

Sonuçta organik çözücülerde çözünür, floresans özellikli yeni modifiye ketonik reçine sentezi yanında, karbazol-siklohekzanon formaldehit reçinesi yeni bir komonomerdir. Bu komonomer CAN varlığında oksidatif ve elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilerek iletken polimer sentezinde kullanılmıştır.

MODIFICATION OF CYCLOHEXANONE-FORMALDEHYDE RESIN WITH CARBAZOL-9-CARBONYL CHLORIDE AND POLMERIZATION

SUMMARY

In this study, cyclohexanone-formaldehyde(CF) resin has been produced, the cyclohexanon-formaldehyde (CF) resin from the groups of carbazol (Cz)-9-carbonil chloride and hydroxyl groups has been modified. The commonomerine (Cz-CF-R) obtained has been subjected to electrochemical polymerization by cyclic voltammogram and the carbazol modified CF-Resin has been examined in oxidative polymerization in the presence of cerium (IV) ammonium nitrate (CAN) with fluorescence characteristic. The chracterization of products formed have been compared with homopolymers of the Carbazol and copolymers of the synthized resins. The beginner concentration to polymerization output and the effect of the resin concentration has been researched.

The characterization of the products obtained has been done by UV-visible, NMR, FT-IR and fluorescent spectrofotometric measurements, DSC, SEM analyses and 4 point probe solid conductivity, cyclic voltammogram, impedance, photoconductivity, T_m, iyonization potantial, band gap, phase angle, double layer capacitance, specific capacitance, doping degree, electron affinity has been examined in comparison to Cz homopolymers.

As a result the soluble in organic solvents, apart from the newly modified ketonic resin synthesis with fluorescence characteristic, the carbazol cyclohexanon-formaldehyde resin is a new commonomer. This commonomer has been used in the conductive polymer synthesis by being polymerized by electrochemical method and oxidative method in presence of CAN.

1. GİRİŞ

Genel olarak iletken polimerler, polimer ana zincirinde delokalize olmuş π - elektronları bulundururlar. Nötr veya doplanmamış halde polimerler, ya yalıtkandır ya da yarı iletkendir. Polimerler, doplanarak yada oksidasyon veya indirgenme reaksiyonlarıyla delokalize yük taşıyıcıların oluşmasıyla iletken hale gelirler. Fotoiletken polimerler, iletken polimerlerden farklı olarak delokalize olmuş yük taşıyıcılarına sahip değildirler, bu taşıyıcılar ışığın etkisiyle meydana gelir. Böylece karanlıkta yalıtkan olan polimer, ışığın etkisiyle iletken hale gelir.

İlk iletken ve fotoiletken polimerlerin çözünürlük ve mekanik özellikleri çok zayıftı. Bu tip polimerlerin pratik olarak kullanılabilmeleri için mekanik ve elektriksel özelliklerinin mükemmel olması, işlenebilmesi için eriyebilmesi ve çözünür olması gereklidir. Bu polimerler delokalize konjuge π-elektron yapıları içerdiğinden, bu yapılar, polimer ana zincirinin relatif olarak daha rigid olmasına ve polimerin işlenmesini ve çözünmesini engelleyen güçlü zincirler arası etkileşim oluşmasına sebep olur.

Ketonik reçineler α-hidrojeni içeren ketonlar ve formaldehit gibi reaktif aldehitlerin reaksiyonundan elde edilir. En çok kullanılan ketonik reçineler siklohekzanon-formaldehit, asetofenon-formaldehit, metil etil keton–formaldehit gibi termoplastik reçinelerdir. Ticari bakımdan ilgi gören reçineler, çoğunlukla düşük molekül ağırlıklı, kolayca ufalanabilen katı termoplastiklerdir. Tek başlarına kullanılamazlar. Çoğu kez nitro selüloz, alkid reçinesi gibi diğer polimerik maddelerle karıştırılarak yüzey kaplama sanayiinde kullanılırlar. Kullanım alanı olarak yüzey kaplamadan başka, vernik, mürekkep, tekstil, kâğıt sektörleri en önemli alanlar olarak söylenebilir. Ayrıca çeşitli alanlarda ketonik reçine kullanımı ile yapışmayı arttırıcı, parlaklık verici ve ışığa dayanımı arttırıcı özelliklerinin gelişmesini sağlayabilirler. Ketonik reçineler henüz Türkiye ‘de sanayi boyutunda üretilmemektedir.

Son yıllarda heterosiklik monomerlerden elde edilen iletken polimerler üzerinde yapılan çalışmalar artmıştır. Sentetik metal olarak adlandırılan bu polimerler şarj

edilebilen piller, elektronik kaplama, antistatik ve antiradar kaplamalar, elektrokromik alet yapımı için idealdir. Yakın yıllarda iletkenliği ve mekanik özellikleri iyi, kararlı, kolay işlenebilir polimerlerin eldesi, bu polimerlerin uygulamaya aktarımı açısından önem kazanmaktadır. Uygulamaya aktarımda en büyük engelin polimerlerin hiçbir ortamda çözünmemesinin oluşturduğu bilinmektedir. Bu, aynı zamanda bilinen yöntemlerle karakterizasyonu ve mekanizma belirlenmesini de kısıtlamaktadır.

Pirol, karbazol ve çeşitli türevleri ile kopolimerleşmeye sokulacak çeşitli keton reçineleri ve keton polimerleri ve bunların modifikasyonları detaylı olarak araştırılmıştır.[1-4]

Bu çalışmanın amacı, floresans özellikli, komonomer olarak kullanılabilecek karbazol modifiye reçine sentezlemek ve bunun kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonunu çalışıp yeni, iletken, işlenebilir, çözünebilir, termoplastik özelliğe sahip reçine-karbazol kopolimerleri sentezlemektir ve yapılarını karakterize etmektir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Karbonil Grubu

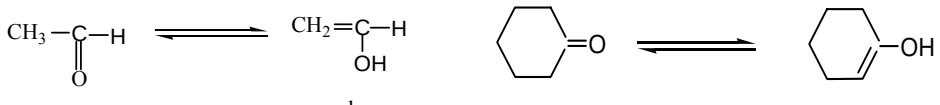
Bilindiği gibi yalnız fonksiyonel grup olarak karbonil grubu içeren aldehit ve ketonlar, karbon oksijen çift bağının özelliğinden dolayı çeşitli fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar verirler. Karbonil grubundaki karbon atomu kısmi pozitif yük taşıması nedeniyle nükleofilik katılma reaksiyonları verir. Diğer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

2.2. α - Hidrojenlerin Asitliği ve Reaksiyonları

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

2.2.1. Keto – Enol Tautomerisi

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



% 100 çok az %98 %1.2

2.2.2. Aldol Kondenzasyonları

α-hidrojeni içeren bir karbonil bileşiği, asitli yâda bazik ortamda aldol kondenzasyonuna girerek bir aldol oluşturur. İlk kondenzasyon 1872 yılında Wurtz tarafından iki asetaldehit molekülünün asit katalizör yanında 3- hidroksi bütanal (β-hidroksi aldehit) vermesiyle gerçekleştirilmiştir. Hem yeni karbon – karbon bağı oluşumunu sağlar, hem de reaksiyonda meydana gelen ürün, hidroksil ve karbonil gibi iki fonksiyonlu grup taşıdığından, bir dizi başka reaksiyonlar için çıkış maddesi olarak kullanılır. Bir aldehit veya ketonun R_2CHX, RCHXY (XY =-COOR, -CONHR, -CN, SO_2CH_3, $-NO_2$) gibi aktif gruplar taşıyan maddelerle verdiği reaksiyonlara da "aldol tipi" kondenzasyonlar adı verilir. Bu tür reaksiyonların sonunda da ya bir hidroksil bileşiği veya doymamış bir bileşik elde edilir ki, Claisen, Knovenagel, Doebner, Perkin, Stobbe, Reformatsky reaksiyonları da aldol tipi kondenzasyon reaksiyonları olarak tanımlanabilir[5]. Aldol kondenzasyonunun mekanizması, karbonil karbonunun iki önemli özelliği ile açıklanır:

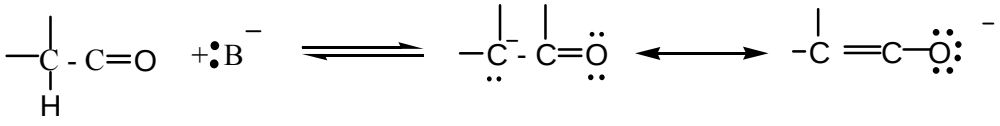
a) α-hidrojeninin asitliği,
b) Karbonil gruplarının nükleofilik katılmaya eğilimi.

Reaksiyonun yürüyüş mekanizması bazik veya asit katalizöre göre değişir.

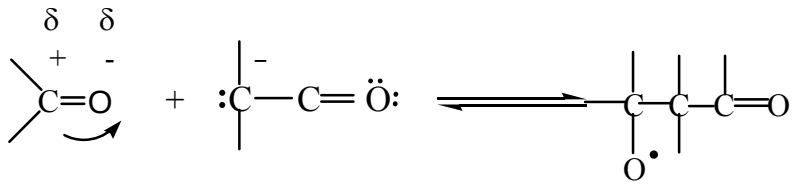
2.2.2.1. Bazik Ortamda Aldol Kondenzasyonu

Katalizörün cinsi ve konsantrasyonu aldol kondenzasyonunun verimi açısından çok önemlidir.Bazik katalizör olarak NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, K_2CO_3, Na_2CO_3, KCN, toprak alkali metallerin alkoksitleri , Grignard bileşikleri ve son yıllarda da bazen iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır[6] .Uygun katalizör ve uygun katalizör konsantrasyonu kullanılarak istenilen ürünün cins ve miktarını arttırmak mümkündür. Düşük pH değerlerinde reaksiyon yavaş olmakta, yüksek pH değerlerinde ise reçineleşme ve yan ürün oluşumu artmaktadır. Bazik ortamda aldol kondenzasyonu da üç aşamada oluşur

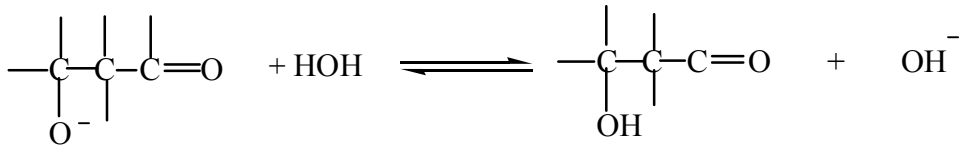
1.Aşama**:** α - hidrojeni baz tarafından koparılır ve enolat anyonu meydana getirilir.



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



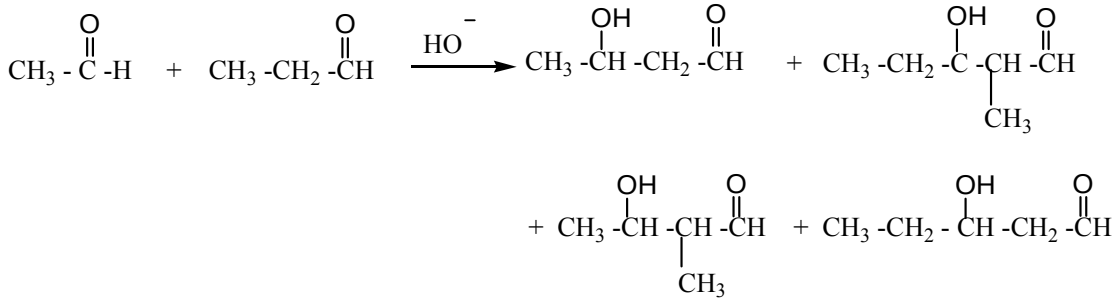
3.Aşama**:** Alkoksit anyonu sudan bir proton koparak aldol şeklini alır .



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

2.2.2.2. Çapraz Aldol Kondenzasyonu

Eğer her ikiside α-hidrojeni içeren iki farklı karbonil bileşiği aldol kondenzasyonuna girerse 4 ürün elde edilir. Bunlar her iki karbonilin kendi molekülleri arasında ve karşılıklı olarak yaptıkları aldol kondenzasyonlarıdır. Örneğin; 1 mol asetaldehit ile 1 mol propanol bazik ortamda aşağıdaki bileşiklerin karışımını verir :

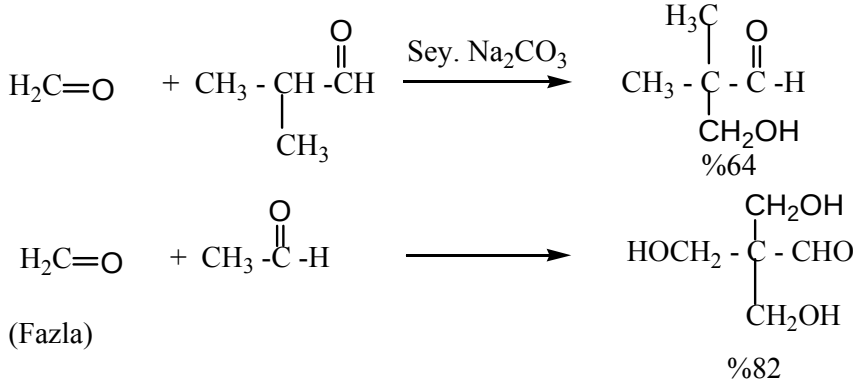


Bu tür kondenzasyonlara çapraz aldol kondenzasyonu denir.Bu konuda Lieben bir seri çalışma yaparak reaksiyonlarda elde edilen ürün karışımlarını belirli bir kuralla açıklamaya çalışmıştır. Lieben'e göre; iki karbonil bileşiği α-hidrojeni taşıyorsa ve aldol reaksiyonlarından sonra oluşan ürün karışımlarındaki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

İlk kez 1880'de baz katalizör kullanılarak aseton veya asetaldehit, furfural ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon Claisen Schmidt reaksiyonu olarak da bilinmektedir[8] .

Genellikle ürünler karışımı istenmediğinden, bileşiklerden bir tanesi α-hidrojeni içermeyecek şekilde seçilir. Bu durumda çoğu kez tek ürün oluşur. α-hidrojeni içermeyen bileşik olarak, formaldehit, benzaldehit, glioksal alınabilir.Çapraz aldol kondenzasyonu, aldehitlerden biri α-hidrojen taşımadığı zaman önem kazanır.

Reaksiyon tollens reaksiyonu olarak bilinir[9].

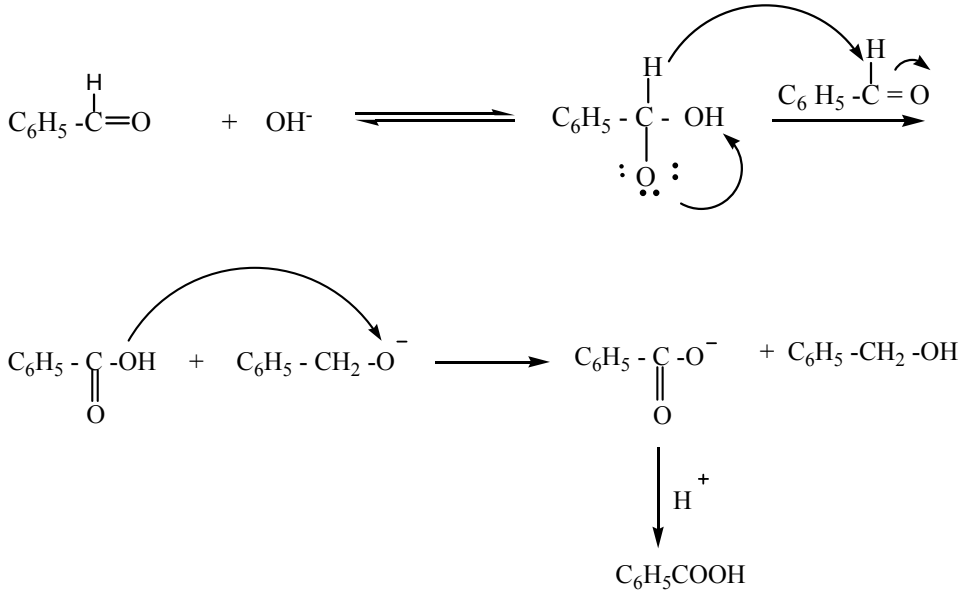


Bu reaksiyondan yaralanarak ticari önemi olan pentaeritritol üretimi yapılır .

2.3. Cannizzaro Reaksiyonu

α-hidrojeni içermeyen aldehitler, derişik alkali hidroksiller ile kendi molekülleri arasında redoks reaksiyonuna uğrayarak bir alkol ve bir karboksilli asit oluştururlar. α-hidrojeni içerenler aynı koşullarda aldol tipi kondenzasyonu verirler. Cannizzaro reaksiyonunun 1. basamağında OH grubu aldehit molekülüne nükleofil olarak katılır ve bir ara ürün (I) iyonu oluşur. Bu iyondan bir :H (hidrür) iyonu ayrılarak ikinci aldehit molekülüne katılır ve alkol oluşur. Diğer molekül ise karboksilli aside yükseltgenmiştir .

Cannizzaro reaksiyonu α-hidrojeni içermeyen iki farklı aldehit arasında oluşabilir . Bu aldehitlerden birinin formaldehit olması halinde reaksiyon formaldehitin yükseltgenmesi ve diğer aldehitin indirgenmesi ile sonuçlanır .

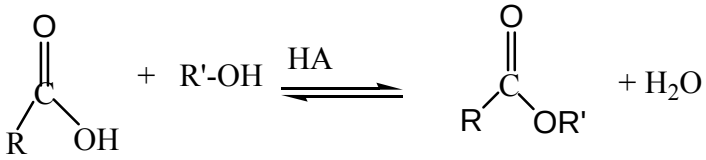


2.4. Esterleşme Reaksiyonları

2.4.1. Esterlerin Sentezleri: Esterleşme

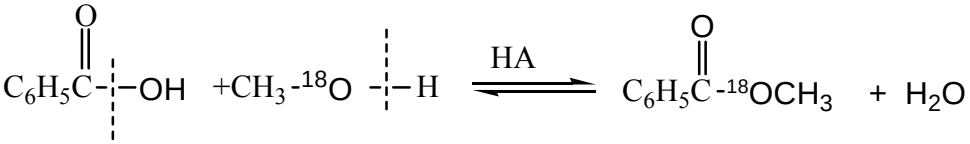
Karboksilik asitler alkollerle tepkimeye girerek, **esterleşme** olarak bilinen bir kondensasyon tepkimesi üzerinden esterleri verirler.

Genel Tepkime



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

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

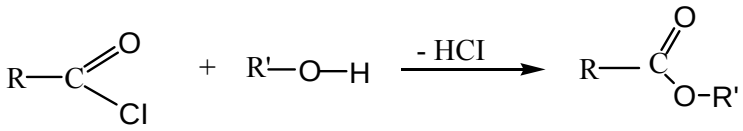


Bir asidi esterleştirmek istediğimizde alkolün fazlasını kullanmalıyız ve oluşan suyu mümkünse uzaklaştırmalıyız. Eğer esteri hidroliz etmek istersek suyun fazlasını kullanmalıyız, yani esteri seyreltik sulu HCI veya seyreltik sulu sülfirik asit ile geri soğutucu altında kaynatmalıyız. Sterik etkiler esterin asit katalizli hidroliz tepkimesinin hızını kuvvetli bir şekilde etkiler. Alkol veya asitlerdeki tepkime merkezine yakın bölgelerdeki büyük gruplar tepkime hızını oldukça yavaşlatırlar.

2.4.2. Açil Klorürlerden Ester Eldesi

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

Genel Tepkime:



2.5. Ketonik Reçineler

α-hidrojeni içeren ketonlar, formaldehit ile aldol kondenzasyonu için gerekli şartlardan daha kuvvetli şartlarda reaksiyona sokulursa keton–formaldehit reçineleri oluşur. Keton reçineleri 1920 başlarından beri ticari olarak vardır. Bugüne kadar aseton, metil etil keteon, siklohekzanon ve asetofenon gibi ketonların formaldehit ile kondenzasyon ürünü pratik önem kazanmıştır.

Küçük moleküllü ketonların formaldehit ile kondenzasyonunda reçineleşme tercihen iki kademede yürütülür. Reaksiyonun birinci basamağı, ekseriya suda çözünen

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

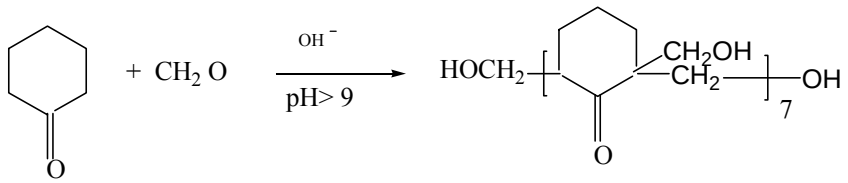
Formaldehit ile yapılan tüm kondenzasyonlarda alkali çözeltinin pH değeri sürekli kontrol edilmelidir. Zira yan reaksiyon olan Cannizzaro reaksiyonuyla formaldehit sürekli alkali kaybeder.

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

Yapay reçineler termoplastik ve termoset reçineleri olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler. Termoplastik reçineler ısı ile yumuşar, kolay şekil alır ve yapışır. Isı ile sertleşen reçinelerin çoğu polikondenzasyonla elde edilir. Termoset reçineler tekrar ısıtılmayla yumuşamazlar. Ketonik reçineler ise düşük molekül ağırlıklı, kolay ufalanabilir termoplastik katkılardır. Termoplastik keton reçineler, kaplama endüstrisinde, yapışkan hazırlamada katkı maddesi olarak kullanılırlar, tek başlarına kullanılmazlar. Boya, vernik, mürekkep sanayiinde, yüzey kaplamada parlaklık kazandırılması ve bağlayıcı olarak kullanılırlar.

2.5.1. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi

Siklohekzanon gibi halka yapılı alifatik ketonlardan formaldehit ile ışık haslıklı lak reçineleri elde edilir. Siklohekzanon formaldehit reçinesi yapıştırıcı olarak kullanım alanına sahip termoplastik reçinedir.



Siklohekzanon formaldehit reçinesi mumlarda kullanılan boyaların bağlayıcısı olarak ve dekoratif mum üretiminde yüzey direnci sağlamak için de kullanılır[10].

Otomobil sanayiinde de aşınmaya karşı direnç sağlamak için siklohekzanon–formaldehit reçinesinden elde edilen NCO– sonlu prepolimerler katkı maddesi olarak kullanılırlar[11].

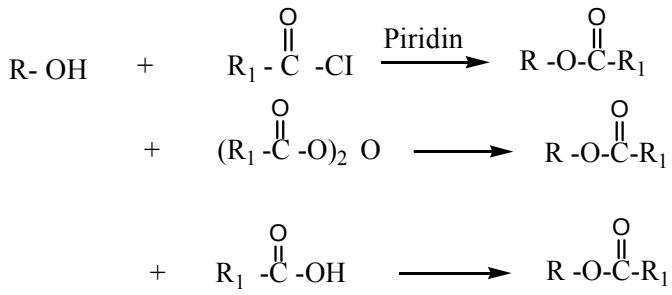
2.6. Ketonik Reçinelerin Üretildikten Sonra Modifikasyonları

Ketonik reçineler içerdikleri karbonil grubu ve hidroksil grubu reaksiyonlarından yararlanılarak yeni ketonik reçine türevleri elde edilebilir[12].

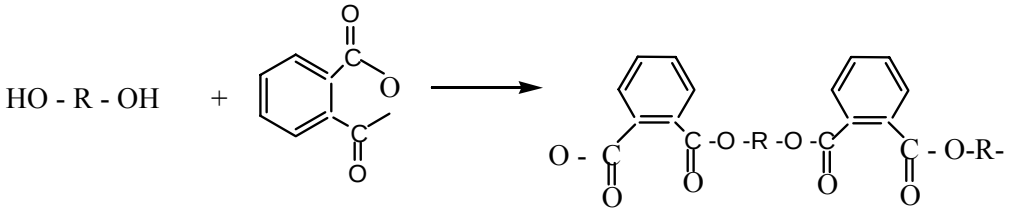
2.6.1. Hidroksil Grubu Modifikasyonları (Estere Dönüşümü)

Bir hidroksil bileşiğinden ester elde etmek için kullanılan karboksil bileşiği anhidrit, asit klorür veya asidin kendisi olabilir. Asit klorürle yapılan reaksiyonda hidroklorik asit açığa çıktığı için ortama asit tutucu maddelerin katılması gerekir. Anhidritlerde ise karboksilli asit açığa çıkar.

Esterleşme reaksiyonunda reaksiyon hızını arttırmak için komponentlerden birisi fazla alınabilir ve açığa çıkan yan ürün ortamdan uzaklaştırılır. Eğer bu reaksiyonlar polimerler üzerinde gerçekleştirilirse mol oranlarıda önem kazanır. Örneğin, hidroksil grupları içeren bir polimer moleküllerinde hidroksil grubunun tamamını estere çevirmek için anhidrit fazlası alınsa bile bazı hidroksiller serbest kalabilir. Diğer yandan anhidrit eğer halkalı bir anhidrit ise ve fazlası ile çalışılırsa hidroksil grupları estere dönüştürülür ve aynı zamanda polimerde anhidrit gruplarından gelen karboksil grubu ortaya çıkar[12,13].



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



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

n.HO-R-OH + n.HOOC–R'–COOH

$HO–R–O(\ CO\text{-}R–COO–RO\ )_{n-1}\ CO–R'–COOH$

Eğer hidroksil mol sayısı asit mol sayısının 2 katı alınırsa hidroksil sonlu diester şeklinde bir yapı oluşur[14].

2 HO–R–OH + HOOC-R'–COOH ⟶ HO–R–O-CO-R'–COO–ROH

2.7. Ketonik Reçinelerin Kopolimerleri

Ketonik reçinelerin farklı monomerler ile kopolimerleri elde edilebilir. Ketonik reçine olarak en çok kullanılanlar siklohekzanon-formaldehit (CF) reçinesi ile metil etil keton–formaldehit (MEKF) reçinesidir. Ketonik reçine kopolimerleri iki şekilde elde edilebilir.

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

1. In situ modifikasyon yöntemiyle ketonik reçine kopolimerleri eldesi**:**

Ketonik reçinenin üretimi esnasında, Poli dimetil siloksan (PDMS) Polikarbazol, Oligokarbazol ile reçinelerin blok kopolimerleri sentezlenmiştir[15,16].

2. Reçine üretildikten sonra oksidasyon veya radikal polimerizasyonu yöntemiyle ketonik reçine kopolimerleri eldesi:

Siklohekzanon formaldehit reçinesi hidroksil grupları üzerinden izofurandiizosiyanat (IPDI) ve toluendiizosiyanat (TDI) ile reaksiyonundan NCO sonlu reçine sentezlenip bunun üzerinden peroksikarbomat grupları oluşturulup stirenle ve PDMS ile kopolimerleri sentezlenmiştir[17-20]. Ayrıca siklohekzanon ve asetofenon formaldehit reçineleri benzoin ve benzoin eteri ile modifiye edilerek stirenle [21,22] ve siklohegzinoksit [23] ile kopolimerleri sentezlenmiştir.

Karbazol (Cz) monomeri kullanılarak elde edilen floresans özellikli reçine sentezi yapıldıktan sonra seryum amonyum nitrat varlığında karbazol ile Poli(N-vinilkarbazol)–ketonik reçine blok kopolimeri sentezlenmiştir[24]. Genellikle karbazolün kimyasal polimerizasyonundan çözünür ürünler elde edilirken elektrokimyasal yöntemle çözünmeyen ürün elde edilmiştir[25,25]. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen kopolimerlerin iletkenlik değerlerinde

karbazol monomer olarak kullanıldığı durumlarda çok büyük farklar görülmemektedir. Ayrıca akrilonitrilin polimerleştirilmeside Ce (IV) tuzu varlığında ve ketonik reçine olarak da CF, MEKF reçineleri kullanılarak yapılmıştır.

2.8. Floresans Özellikler

Uyarılmış haldeki atom ya da molekül kararsızdır. Temel hale dönmek ister. Temel düzeye geçişte fazla enerjisinin tamamını veya bir kısmını ışık olarak atabilir. Buna Lüminesans denir. Uyarılma enerjisi kimyasal reaksiyondan alınıyorsa Kemilüminesans, elektrot tepkimesinden alınıyorsa Elektolüminesans, fotonların absorplanmasıyla alınıyorsa Fotolüminesans olarak isimlendirilir.

Bu gözlenen lüminesansların üç şekli bulunmaktadır. Floresans, fosforesans ve ekzimer emisyonu. Ayrıca floresansın E-tipi ve P-tipi gecikmiş floresans olmak üzere iki türü daha bulunmaktadır.

Floresans: Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki siglet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir.

$$^1S_0 + h\upsilon_1 \rightarrow {}^1S^*_{11} \quad (\text{uyarılma})$$

$$^1S^*_1 \rightarrow {}^1S_0 + h\upsilon_1 \quad (\text{floresans})$$

Fosforesans: Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa fosforesans denir.

$$^1S_0 + h\upsilon_1 \rightarrow {}^1S^*_{11} \quad (\text{uyarılma})$$

$$^1S^*_1 \rightarrow {}^3T^* \quad (\text{sistemler arası geçiş})$$

$$^3T^* \rightarrow {}^1S_0 + h\upsilon_3 \quad (\text{fosforesans})$$

Floresans olayı, sistemi uyaran ışıma ortadan kalkınca 10^{-6}-10^{-10} saniye kadar sürerken, fosforesans 10^{-6}–10^{-10} saniye devam eder.

Ekzimer Emisyonu: Derişik bir çözeltide uyarılmış singlet molekül ile temel haldeki bir molekülün çapışması sonucu uyarılmış bir dimer (ekzimer) oluşabilir. Lüminesans bu uyarılmış dimerden kaynaklanıyorsa, bu olaya Ekzimer Emisyonu denir. Bu olayda yayılan ışığın dalga boyu, floresans dalga boylarından daha uzundur.

$^1S_0 + h\upsilon_1 \rightarrow {}^1S^*_{11}$ (uyarılma)

$^1S^* + {}^1S_0 \rightarrow {}^1S^*_2$ (ekzimer oluşumu)

$^1S^*_2 \rightarrow {}^1S_0 + {}^1S_0 + h\upsilon_4$ (ekzimer emisyonu)

Floresansı Arttıran Etkiler: Düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon, halka sayısının artması.

Son yıllarda polimerin fotofiziksel özellikleri hakkında birçok çalışma yapılmıştır. Bu polimerler içerisinde PVCz en çok çalışılan polimerdir.Aromatik grupların bağlı olduğu vinil polimerleri çözelti halde ve katı halde ekzimer floresans sergilemektedir. PVCz'un ilk ekzimer floresansı Klöpffer tarafından rapor edilmiştir ve birçok bilim adamı bu polimerin sıradışı floresans davranışını açıklamak için çalışmalar yapmışlardır. PVCz'un çözelti ve katı haldeki floresans spektrumu geniştir ve belirli bir yapısı yoktur.

Daha sonraki çalışmalar PVCz'un floresans spektrumunun 380 ve 420 nm'ler olmak üzere iki bileşenden meydana geldiğini göstermiştir. 380 nm'deki emisyon normal karbazol emisyonudur, 420 nm'deki emisyon ise intra–zincir ekzimerden kaynaklanmaktadır. Itaya ve arkadaşları karbazol gruplarının çakışmasıyla ekzimer oluştuğunu destekleyen çeşitli çalışmalar yaptılar ve iki tür ekzimer, yüksek ve düşük enerjili, olabileceğini savundular.

Bu çalışmaların bulguları son yıllardaki ekzimer oluşumunun kinetiği ile ilgili çalışmalarla desteklenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda yüksek enerjili ekzimerin uyarılmadan hemen sonra oluştuğu, düşük enerjili ekzimerin ise daha sonra direk olarak ya da yüksek enerjili ekzimerlerin dönüşmesi ile oluştuğu bulundu.

Johnson, floresans spektrumun molekül ağırlığına bağlı olduğunu göstermiştir. Polimerin molekül ağırlığı arttıkça floresans kaybolmaktadır. Bunun sebebi, iki triplet uyarılmış molekülün tesadüfen karşılaşma olasılığının artmasından dolayıdır, çünkü bu tür uyarılmış moleküller birbirlerinin floresans özelliklerini yok ederler. PVCz floresans spektrumu polimerin taktisitesinden de etkilenmektedir. Itaya ve arkadaşları, sindiyotaktikçe zengin olan polimerin daha fazla yüksek enerjili ekzimer oluşturduğunu bulmuşlardır. Daha sonra bu Ledwith ve arkadaşları tarafından da doğrulanmıştır.

PVCz'un floresansı bazı temel haldeki moleküller tarafından azaltılmaktadır (DMTF). Alternatif ve gelişigüzel kopolimerlerin floresans özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Ttoyo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda NVCz'un (1,1) fumaronitril, dietilfumarat ve dietilmaleat ile yapmış olduğu kopolimerlerde ekzimer emisyonu gözlenmemiş ancak gelişigüzel kopolimerlerde ekzimer emisyonun oluşması için kritik NVCz uzunluğunun gerekli olduğu tespit edilmiştir.

Çeşitli karbazol içeren polimerlerin ve kopolimerlerin floresans özellikleri PVCz'un floresans özelliklerinin daha iyi anlaşılması ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için çalışılmıştır.

Karbazol halkasına halojen sübstitüentler eklenmesi, PVCz'un emisyon özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir.Çözelti halde $PVCzX_2$ (X=CI, Br, I) 77 K'de MeTHF içerisinde fosforesans gözlenmiştir ancak oda koşullarında gözlenmemiştir. Katı film halde ise 420 ve 380 nm'lerde PVCz'un floresansına çok benzer ekzimer floresans gözlenmiştir.

Diğer bir yaklaşım da, esnek bileşenlerin karbazol ve polimer zinciri arasına sokulmasıdır. Örnek olarak poli (2-(N-Karbazil)-etil vinil eter) de olduğu gibi polimer (-O-CH_2CH_2N---) fonksiyonu ile ana zincire bağlandığında, oluşan polimer 360 nm ve 380 nm'de floresans bandlarına sahiptir.

2.9. Fotoiletkenlik

PVCz'un fotoiletkenliğinin keşfi ile birlikte fotoelektriksel olarak aktif materyallerin gelişimi hızlanmıştır ve sonuç olarak bu tür materyallerin ticari kullanımını da arttırmıştır. PVCz organik, polimerik fotoiletkendir. Fakat karanlıkta etkili bir yalıtkandır. UV ışığa maruz kaldığında iletken hale gelmektedir yani pozitif yüklerin ve boşlukların (hole) taşınmasını destekler.

Polimerin yapısına ışığa duyarlı boyaların yada elektron alıcı maddelerin katılmasıyla iletkenlik görünür ve yakın IR alana kaydırılabilir.

Fotoiletkenlik, radyasyon absorbsiyonu sonucu malzeme boyunca elektroda taşınımın olmasını sağlayacak serbest yük taşıyıcıların (elektron–hole) oluşturulması esasına dayanır. Bu yük taşıyıcıların oluşturulması ve hareketi uygulanan elektrik alana bağlıdır.

Dopantların mevcudiyeti, fotoiletkenliği arttırır, genellikle bunlar elektron alıcıdır. Bunların en önemlisi 2.4.7-trinitrofluoren (TNF) dir. PVCz : TNF sistemi fotoreceiver olarak elektrofotoğrafide pratik öneme sahiptir.

Yalnız hole ile fotoiletken hale gelen doplanmış PVCz aksine PVCz : TNF kompleksinde fotoiletkenlik hem hole hem de elektronlar ile sağlanmaktadır, bu amipolar olarak adlandırılmaktadır.

Elektron alıcı boyalar iletken olarak kullanılırlar. En çok kullanılanlar siyanin, metin ve azo boyalarıdır. NVCz polikarbonatların ve azo boyalarının moleküller arası yük transfer komplekslerinin fotoiletkenliği ile yüksek fotoakım elde edilmektedir.PVCz çeşitli kopolimerlerininde fotoiletkenliği incelenmiştir. Polimerin floresans spektrumları fotoiletkenlik hakkında fikir vermektedir. Bu nedenle kopolimerin bileşimi ile fotoiletkenliği arasındaki bağıntı florimetrik yöntemle incelenmiş ve blok kopolimerlerin, alternatif kopolimerlere göre daha yüksek fotoiletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Poli (N-metil-3-hidroksimetil karbazil akrilat–ko-akriloil-3-hidroksipropil 3,5 dinitrobenzoatin) : TNF kompleksinin fotoiletkenliği PVCz : TNF kompleksi ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Kopolimer için PVCz göre daha az fotoiletkenlik gözlenmesine rağmen IR bölgesinde iletkenliğe sahip olması, IR sensörü olarak kullanılma olasılığını arttırmaktadır.

NVCz'ün iyi fotoiletkenliği iyi ince filmlerin hazırlanmasıyla ilgilidir. Son yıllarda film hazırlamak için yeni ve kuru metodlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri plazma–CVD metodudur. Fakat tüm parametrelerin kontrolü nedeniyle uygulanması zordur.

2.10. Fotoiletken Malzemeler

Xerografide değişik tipte fotoiletken malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında sülfür veya selenyum, selenyum alaşımları (örn.Se-As), çinkosit, kadmiyum veya çinkosülfit yer almaktadır .Sayılan anorganik fotoiletken maddeler dışında bazı organik maddelerde ışık etkisiyle elektriksel iletkenlik göstermektedir.Organik polimerik fotoiletkenlerin elektrofotografik bellek sistemleri ile fotovoltaik hücreler gibi teknik proseslerdeki kullanımları önem kazanmıştır.

Fotoiletken polimerler anorganik malzemelerle kıyaslandıklarında pekçok üstünlüğe sahiptirler:

→ Işığa aşırı duyarlı fotoiletken polimerler üretilebilmektedir,

→ As, Se gibi anorganik kıyas malzemelerine oranla daha az zehirliliğe sahiptirler,
→ kolayca ince dielektrik filmleri haline getirilebilirler,

→ Absorpsiyon özellikleri fotoaktif dalgaboyu bölgesinin spektral durumu değişik senzibilizatörlerle belirlenebilir.

Fotoiletken organik maddeler arasında ftalosiyaninler, azo pigmentleri, perilen pigmentleri ve poli(N-vinilkarbazol)-trinitrofluorenon karışımları bulunmaktadır. Fotoiletken organik maddeler arasında en yoğun araştırılan madde serbest radikal polimerizasyonuyla elde edilen poli(N-vinilkarbazol)'dür. PVCz yalnızca UV bölgede fotoiletkenlik göstermektedir. PVCz'ü görünür bölgede fotoiletken hale getirmek için çalışmalar yapılmış, Hoegl ve Lardon'un araştırma grupları dopan maddeler kullanarak fotosenzibiliteyi yükseltmişlerdir. Bunların anında ilk ticari organik fotoiletken, PVCz ile trinitrofluorenonun oluşturduğu yük transferi üzerinde temellenmektedir.

P(vinil Karbazol) + 2.4.7- trinitro-9- fluorenon
Donör Akseptör
(renksiz) (soluk sarı)

↓ Çözücü

Yük Transfer Kompleksi
(Siyah)

Karbazolde 4 eV olan bağ aralığı yük transfer etkileşimiyle azaltılarak teknik kullanıma uygun hale getirilmiştir.

2.11. İletken Polimerler

İletken polimerler, kapsamlı C=C konjuge bağlara sahip malzemelerdir. İndirgenme ya da yükseltgenme reaksiyonları ile iletkenliği 10^5 S/cm e kadar olan malzemeler elde edilebilir. Karbon siyahî ya da metallerle kaplanmış polimerlerden farklıdırlar. Çünkü bunlar sadece, iletken partiküller ile karşılıklı temas ve uygun bir fazın oluşması durumunda iletkenlerdir.

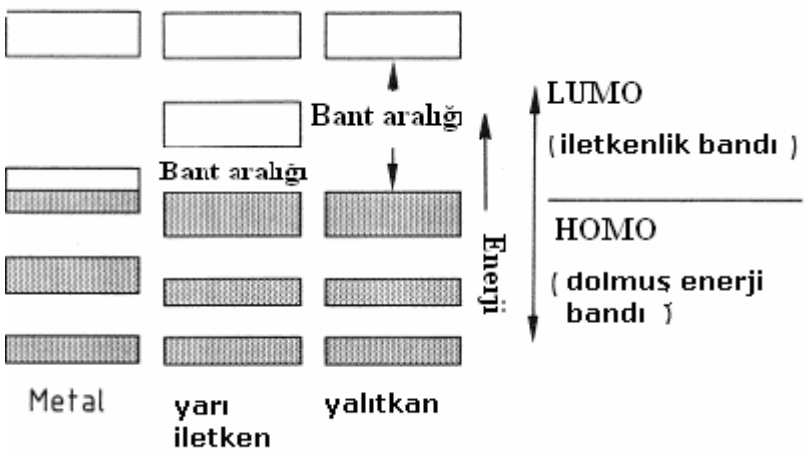
İletken polimerlerin kullanım alanları havaya ve neme karşı hassasiyetleri nedeniyle sınırlanmıştır. İletken polimer malzeme sentezlemek için çok sayıda deneme yapılmıştır. İlki polianilinin sentezi olup, F. GOPPELSROEDER tarafından 1891 yılında gerçekleşmiştir[27].

1950'lerin sonlarında, organik yarı iletkenler araştırmaların odak noktası olmuştur. Yarı iletken polimerler " kovalent organik polimerler", "yük-transfer polimerleri", "organometallik polimerler", "hidrojen-bağlı polimerler", ve "karışık polimerler" olarak adlandırılmıştır. En yüksek iletkenlik değeri ise 10^{-3} S/cm olarak elde edilmiştir. 1964 yıllarının ortalarındaysa polimerden süper iletken sentezi teorik olarak irdelenmiş ve polien zinciri ile siyanür'e dayalı bir model öne sürülmüştür[28].

1975 yılında IBM bilim adamları, poli (sülfürnitritin), $(SN)_n$ süper iletken olduğunu göstermişlerdir[29]. MACDİARMİD'in grubu ise SHİRAKAVA[30] tarafından hazırlanan poliasetilen filmlerinin doplanmasıyla 38 S/cm iletkenliğine ulaşıldığını rapor etmişlerdir[31].

2.11.1. Elektriksel İletkenliğin Prensibi

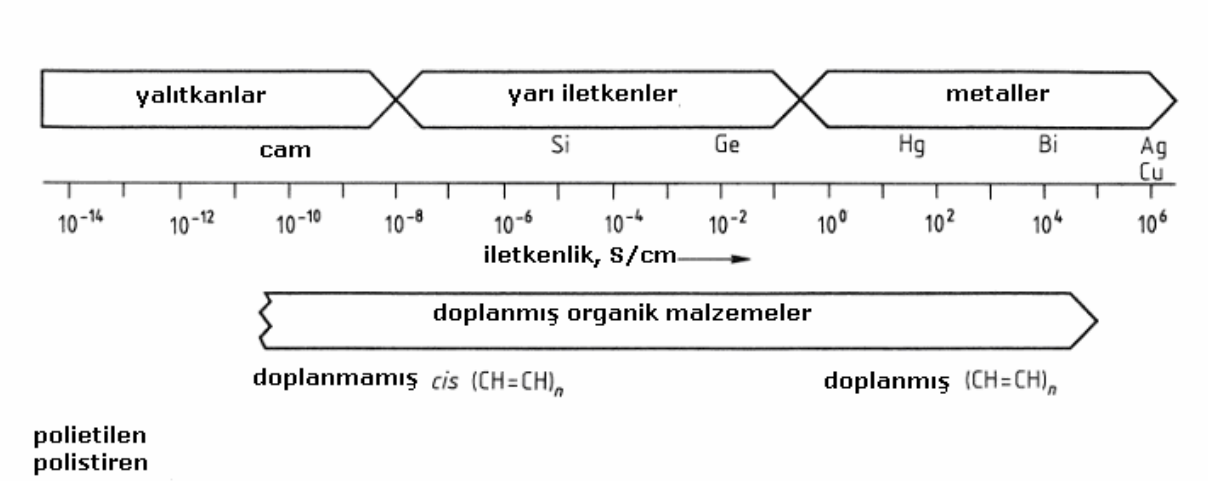
Malzemelerin, elektriksel özellikleri elektronik yapıları ile belirlenir. Bant teorisi metal, yarı iletken ve yalıtkanların farklı davranışlarını açıklar.



Şekil 2.1: Bant Yapısının Modeli

doplama; yalıtkan polimerleri, iletken hale dönüştüren işlem; değiştirme-taşıma komplekslerinin sodyum yada potasyum gibi elektron verici (*n* doplama, indirgenme) yada I_2, AsF_5, yada $FeCl_3$ gibi elektron alıcılar (*p* doplama, yükseltgenme) ile oluşmasıdır. Doplanmış polimer zinciri zıt yüklenmiş iyonlar (Na^+, K^+, I_3^-, I_5^-, AsF_6^-, $FeCl_4^-$) ile artı ya da eksi yüklenir[32]. Polimer doplanmış iletken halden doplanmamış yalıtkan hale karşıt iyonları içeriye ve dışarıya hareket ettirebilen elektriksel potansiyel uygulanmasıyla değiştirilebilir. Bu değiş tokuş, malzemelerin

tekrar şarj edilebilen pillerde elektrotlarda yükün doldurulması ve boşaltılmasına karşılık gelir.



Şekil.2.2: Organik ve İnorganik Malzemelerin 300 °K'deki İletkenliklerinin Karşılaştırılması ve Doplamanın Etkisi

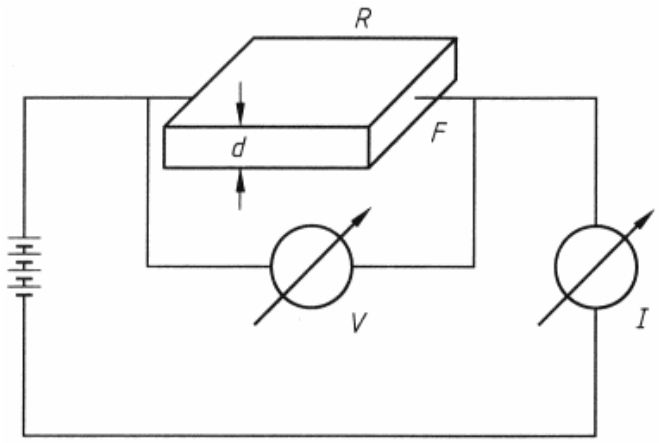
Ölçüm; elektriksel iletkenlik belirli bir potansiyel varlığında malzemeden geçen akımın ölçülmesi ile belirlenir[33].

Elektriksel iletkenlik σ 1/Ω.cm ya da S/cm şeklinde gösterilir. İletkenlik, genellikle tersi olan elektriksel direnç R olarak hesaplanır (σ = 1/R). Direncin tersi iletkenliği verir;

$$\sigma = \frac{d}{F}\frac{1}{R} \qquad \textbf{(2.1)}$$

(R;Ω, σ;$\Omega^{-}.cm^{-}$, d malzemenin kalınlığı; cm, F cm^2 cinsinden yüzey alanı)

Ohm kuralı metaller ve yarı metallerin iletkenliğinin belirlenmesi için uygun bir yöntemdir. Basit bir düzenek yardımı ile (Şekil 2,3.) ya da Wheatstone köprüsü ile ölçüm yapılabilir.



Şekil 2.3: İletkenlik Ölçüm Cihazı

Yüksek dirençli ölçümler için iki nokta ölçümü yeterli olmasına rağmen, yüksek iletkenliklerde (iletken polimerlerde olduğu gibi) bağlantı iletkenliklerinin incelenen örnekten daha fazla iletkenliği olduğu için dört nokta ölçümü gerekmektedir.Mikrodalga alanı altında ise temassız ölçümler yapılabilir[33].

2.11.2. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları:

Kararlılık, iletken polimerin diğer özelliklerini etkiler. İletken organik malzemelerin metallerin iletkenliği ile plastiklerin işlenebilirliğini birleştirebileceği umulmuştu. Son on yıllık çalışmalar, bu doğrultuda çok yol kat etmiş olsa da, bu malzemelerin kullanılabilir olması için daha birçok denetim altına alınması gereken engel bulunmaktadır.

Genişletilmiş polien zincirleri oksijene karşı kararsızdır ve epoksi, karbonil yada karboksi grupları oluşturur. Bunun yanı sıra, çapraz bağlanma ve katılma reaksiyonları (Diels-Alder ve radikal reaksiyonları) verirler. Aromatik ve heterosiklik yapılar ise, çevre koşullarına karşı daha kararlıdırlar (örneğin; sıcaklık, ışık). Doplanmış malzemeler ise (*n* yada *p* doplanmış) tuz gibi bileşiklerdir ve bu nedenle neme, oksijene ve sıcaklığa karşı karasızdırlar. İletkenlik kaybı konjugasyonun bozulmasının bir sonucudur ve yük-transfer komplekslerini birkaç gün içerisinde zarara uğratır.

İletken polimerlerin kullanım alanları [34], ve uygulanabilirlikleri vardır[35], [36], [37] örneğin:

1) Tekrar doldurulabilen pillerde [38], [39]

2) Elektromanyetik radyasyon koruyucu yada elektrokimyasal metalizasyon kaplamalarda[40], [41]
3) Yarı iletken aletlerde ve fotovoltaik [42]
4) Katalizlerde[43]
5) Algılayıcılarda ve elektrokromik göstergelerde [44] örneğin; gaz detektörlerinde (NH_3, CO_2)
6) Güneş enerjisi dönüştürücülerde[45]

Görüldüğü gibi iletken malzemeler geleceğin akıllı sistemleri için temel oluşturacaktır [46].

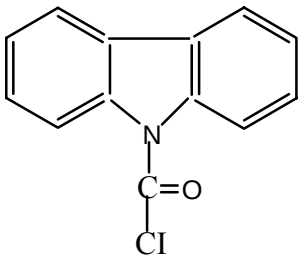
2.12. Karbazol

Karbazol (Cz) 2-bifenilamin, 2- nitrofenil ve petrol ürünlerinden elde edilen mat beyaz bir monomerdir. Alkol, benzen, toluen ve susuz asetik asitle kristallenebilir. Erime noktası 245°C dir.

UV ışığa maruz kaldığında kuvvetli floresans ve uzun floresans gösterir. UV ışığa duyarlı fotografik levhalarının yapımında kullanılır. Suda çözünmez, kinolin, piridin, aseton, eter, benzen, asetonitrilde çözünür. Petrol eteri, klorlanmış hidrokarbonlar ve asetik asitte kısmen çözünür.

2.12.1. Karbazol-9-karbonil-Klorür

Kapalı formülü $C_{13}H_8CINO$ olarak bilinir. Molekül ağırlığı 229,67 g/ mol'dür.
Kaynama noktası 100-103°C olan karbazol–9-karbonil klorürün molekül şekli aşağıdaki gibidir. Beyaz kristal halinde bulunur. Açık havada çabuk nemlenir. Kloroformda çözünür.



2.13. Seryum Hakkında Genel Bilgi

Seryum (Ce), nadir toprak elementlerinin en nadir olanıdır. Seryum (III) ve (IV) değerliklidir. Seryum (III) tuzları renksiz ve dayanıklı, Seryum (IV) tuzları ise sarımsı, turuncu renkte ve kararsız yapıdadırlar. Ayrıca kolayca Seryum (III) tuzlarına indirgenirler. Yalnız Seryum (IV) oksit CeO_2 dayanıklıdır. Saf halde iken beyaz değilse de sarı veya kahverengidir. Gaz lambası gömlekleri % 1 CeO_2 ve % 99 ThO_2' den yapılmıştır. Kalsiyumla ısıtıldığında Ce_2O_3'e dönüşür ve soğuk derişik HCI ile koyu kırmızı renk verir. Isıtıldığında klor açığa çıkar ve Seryum (III) klorür meydana gelir.

$$2\ CeO_2 + 8\ H^+ + 8\ CI \longrightarrow 2\ CeCI_3 + 4\ H_2O + CI_2$$

Seryum (III) hidroksit, $Ce(OH)_3$ renksiz bir bileşiktir. Seryum karbür üzerinden H_2O etkisi ile meydana gelir. Bir diğer elde şekli de klorür tuzunu alkali hidroksitle çöktürmektir. Havada yükseltgenerek sarı renkte Seryum (IV) hidroksit, $Ce(OH)_4$ verir. 600C°'ye kadar dayanıklı olup bu sıcaklıktan sonra kolayca su kaybederek, CeO_2 verir.

Seryum (III) karbonat $Ce_2(CO_3)_3 5H_2O$, nitrat $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ ve sülfat $Ce(SO_4)_2$ $8H_2$ O iyi bilinen tuzlardır. Hepsi renksizdir. Seryum tuzları nispeten az dayanıklıdır. Seryum tuzlarının yaygın olan değerlikleri +3 ve +4'tür. Seryum (III)-Seryum (IV) redoks çiftinin oldukça yüksek bir oksidasyon potansiyeline sahip olması, onun çok hızlı elektron transferi yapabilen oldukça kuvvetli yükseltgen bir madde olduğunu gösterir ve bu özelliklerden yararlanarak serbest radikal polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılırlar.

$$Ce^{+4} + e^- \rightarrow Ce^{+3}, e$$

indirgenirken serbest kalan tek elektron bir organik madde ile kolayca serbest radikal verir ve polimerizasyon başlar.

$$Ce\ (IV) + HL\ (\text{organik madde}) \rightarrow Ce\ (III) + HL^*$$

Bu şekilde polimerizasyon çok kolay ve düşük sıcaklıklarda bile oldukça verimli olarak gerçekleşmektedir. Polimerizasyon sırasında Seryum (IV), Seryum (III)'e indirgenerek Seryum (III) veya Seryum (III)-sülfat halinde polimerizasyonu sonlandırabilmektedir. Seryum (IV) konsantrasyonu reaksiyon süresince sürekli düşmekte ve reaksiyon hızı azalmaktadır.

2.13.1. Ce (IV) İndirgen Bileşik Sisteminin Polimer Sentezinde Kullanımı

Ce (IV)–indirgen bileşik redoks sisteminde; seryum tek başına veya formaldehit, malonik asit, dekstran, dimetilformamid, nişasta, pinakol, aminler, benzil alkol, propan 1,2-diol, 3-kloro-1-propanol, isopropil alkol, sorbitol, mannitol, glukoz, maltoz, tioüre, aldehit, asetofenon, glikolik asit, sitrik asit, tiomalik asit, 2-merkaptoetanol, etilen glikol içeren uygun indirgen bileşik karışımlarında kullanılmıştır. Burada, Ce(IV) tuzları indirgeyici grup içeren bir bileşikle redoks reaksiyonuna girerek vinil monomerlerinin radikal polimerleşmesini sağlayabilir. İndirgen bileşiğin yapısına bağlı olarak çeşitli uç gruplu polimerler elde etmek mümkündür. Seryumla indirgen bileşik arasındaki redoks reaksiyonunda polimerleşmeyi başlatan radikalin indirgen bileşik üzerinde meydana gelmesi nedeniyle, polimerin zincir uçlarında indirgen bileşiğe ait grup bulunur. Yani bir çeşit istenen uç gruplu (fonksiyonel uç gruplu) polimer elde etmek mümkün olur. Eğer indirgen bileşik de bir polimer ise ve indirgen grup polimer zincir ucundaysa blok kopolimer sentezlenebilir. Eğer, indirgen bileşik polimer zincirinde yan grup olarak bulunuyorsa graft kopolimer elde edilebilir.

2.13.2. Ce (IV)-Organik İndirgen Bileşik Redoks Reaksiyon Mekanizması

Genel olarak Ce (IV)–organik indirgen bileşik redoks sistemi aşağıdaki gibi gösterilir. Önce, Ce (IV) ile organik bileşik arasında bir kompleks oluşur. Bu kompleksden, Ce(IV)-Ce(III)' e indirgenirken organik ligandın radikali açığa çıkar. Bu radikal polimerleşmeyi başlatır.

$$Ce(IV) + L \rightleftharpoons Ce(IV)\text{-}L$$

Kompleks

$$[Ce(IV) - L] \xrightarrow{kd} L^{\bullet} + Ce(III)$$

Primer radikal

$$L^{\bullet} + M \xrightarrow{ki} LM^{\bullet} \quad \text{başlama}$$

$$LM^{\bullet} + nM \xrightarrow{kp} L(Mn)M^{\bullet} \quad \text{ilerleme}$$

Seryum (IV) iyonuyla metil metakrilatın polimerleşmesinin başlama mekanizması araştırılmış vemekanizmanın seryum (IV) iyonuyla, kuvvetli asit ortama bağlı olduğu anyonun yapısından bağımsız olduğu bulunmuştur. Asit ortamda, suyun seryum (IV) iyonu tarafından oksitlenmesiyle hidroksil iyonunun oluşumu temel reaksiyondur. Seryum sülfat kullanıldığında, bu hidroksil radikalleri polimerleşmeyi başlatır ve polimer molekülünde son gruplar olarak görülür. Seryum amonyum sülfat veya seryum sülfat ve amonyum sülfat kullanıldığında hidroksil radikalleri amonyum iyonuyla reaksiyona girer ve amonyum radikalleri oluşur. Bu radikaller, hidroksil ve amino grup sonlu polimer veren başlatıcılar olarak davranırlar.

Nişasta ve selüloza bazı vinil monomerlerin graft bağlanması gerçekleştirilmiştir. Aynı araştırmacılar, ilk olarak, bir elektron transferi ile seryum iyonunun alkolleri oksitlediğini gözlemişlerdir. Selüloz polihidrik bir alkoldür ve aşağıdaki gibi, Ce (IV) iyonlarının bir elektron transferi sağlamasıyla oksitlenmektedir.

$$R_{cell}OH + Ce(IV) \rightleftharpoons Kompleks \longrightarrow R_{cell}O^{\bullet} + Ce(III) + H^{+}$$

Bir grup Ce^{+4}-monomer kompleks oluşumunun temel işlem olduğuna inanırken, başka bir grup seryum iyonu-alkol sisteminde Ce (IV)-alkol kompleksinin bölünmesiyle serbest radikallerin oluştuğunu savunmuştur. Ce (IV)–pinakol sisteminde, $(CH_3)_2COH$ serbest radikalinin başlatıcı ödevi gördüğü ve mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür.

$$Pinakol + Ce(IV) \rightleftharpoons Kompleks \longrightarrow (CH_3)_2\dot{C}OH + Ce(III) + H^{+}$$

Genellikle Ce (IV)-alkol redoks sisteminde, oksidasyonun ilk basamağında, başlatıcı serbest radikal oluşturulur. Akrilonitrilin, Ce(IV)–benzil alkolle başlatılmış polimerleşmesinde, polimerleşme hızının direkt olarak monomer [M], $[Ce(IV)]^{1/2}$ ve [$PhCH_2$ OH] konsantrasyonuyla değiştiği bulunmuştur ve serbest radikal oluşumu aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

$$Ce(IV) + PhCH_2OH \longrightarrow Ce(III) + PhCH_2O + H^{+}$$

Son yıllarda çalışılan Ce (IV)–diaseton alkolle başlatılmış, akrilonitrilin seyreltik H_2SO_4 de polimerleşmesinde, polimerleşme hızı, $[\text{diaseton alkol}]^{0,5}$ $[Ce(IV)]^{0,5}$ $[AN]^{1,5}$ ile Ce(IV)–gliserinle başlatılmış akrilonitrilin polimerleşmesinde, hızının $[AN]^{1,5}$ $[\text{gliserin}]^{0,5}$ $[Ce(IV)]^{0,5}$ ile orantılı olduğu ileri sürülmüştür.

Ce (IV)–propan 1,2-diol sisteminde normal sonlanma ihtimalinin olmadığı seryum (IV) iyonuyla lineer sonlanmanın meydana geldiği açıklanmıştır. Seryum iyonuyla akrilonitrilin polimerleşmesinde sekonder ve tersiyer aminlerin polimerleşme hızını arttırdığı bulunmuştur. Sübstitüentlerin elektron verme kabiliyetine bağlı olduğu için, seryum iyonlarıyla aminler arasında bir redoks reaksiyonunda hızlandırıcı sonuçlara neden olmuştur. Aminlerin aktiflik sırasının;

trietanolamin > trietilamin > dietanolamin > dietilamin şeklinde olduğu ve bu sonuçtan başka, polimerleşme hızının;

$$R_p = K_1 [\text{ amin }] [\text{ monomer }] + K_c [\text{ monomer }]^2$$

olduğu ileri sürülmüştür.

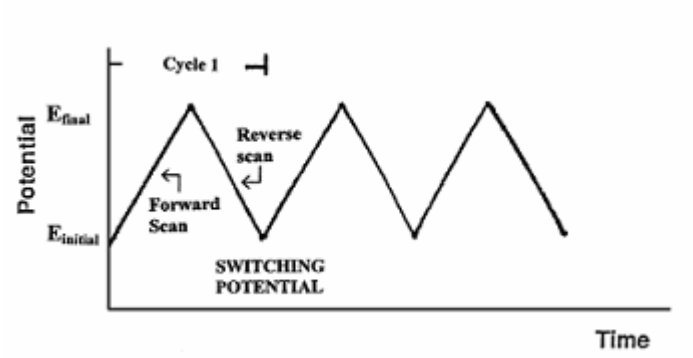
Ce (IV)–tiomalik asit sistemi akrilamidin polimerleşmesinde kullanılmış ve asit ortamda, başlatıcı serbest radikalleri oluşturmak için bozunan sarımsı bir kompleksin oluşumu gözlenmiştir.

2.14. Kullanılan Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri

2.14.1. Döngülü Voltametri [47]

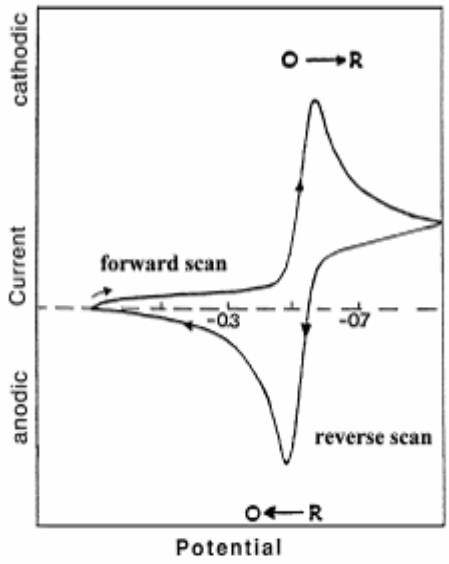
Döngülü voltogram, elektrokimyasal reaksiyonlarda nitel bilgi elde etmek için en sık kullanılan yöntemdir. Döngülü voltametrenin gücü, redoks reaksiyonlarının termodinamiği, heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği ve kimyasal birleşme reaksiyonları yada adsorpsiyon hakkında hızlı ve yeterli bilgi vermesinden ileri gelir. Döngülü voltogram sıklıkla elektroanalitik çalışmalarda çalışılan ilk yöntemdir. Etkin bir şekilde, elektro aktif türlerin redoks potansiyellerini belirlerken, uygun bir şekilde ortamın redoks potansiyeline etkisini değerlendirir.

Döngülü voltogram, üçgen potansiyel dalga biçimi kullanarak, çalışma elektrotunun potansiyelini inceler. Görülen bilgiye bağlı olarak, tek ya da çoklu döngüler kullanılabilir. kullanılan voltaj nedeniyle meydana gelen akımı ölçer. Sonuçta meydana gelen akım potansiyel eğrisi döngü voltogram olarak adlandırılır. Döngülü voltogram, çok sayıda fiziksel ve kimyasal parametrelerin zamana bağlı fonksiyonudur.



Şekil.2.4: Döngülü Voltogram Deneyinde, Potansiyel – Zaman Sinyali

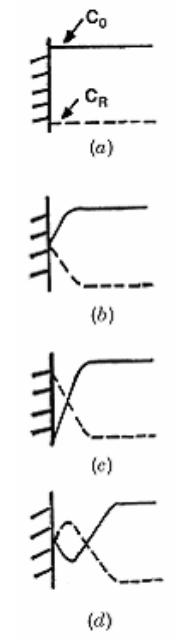
Şekil.2.4'de, tek potansiyel döngüsünün, redoks reaksiyonunda beklenen cevabı görülmektedir. Başlangıçta sadece, yükseltgenmiş hal olan O' un bulunduğu kabul edilmiştir. Bu yüzden, ilk yarı döngüde indirgenmenin olmadığı bir değerden başlayarak eksiye giden potansiyel tarama seçilmiştir. Uygulanan potansiyel redoks işlemi için karakteristik olan E° değerine yaklaştıkça, katodik akım bir doruğa ulaşıncaya kadar artmaya başlar. İndirgenmenin olduğu potansiyel aralığını geçtik ten sonra potansiyel ilerleme yönü değişir. Aksi yöndeki tarama sırasında, R molekülleri, yükseltgenerek O formuna dönerler ve anodik pik meydana gelir.



Şekil.2.5: Geri Dönüşümlü Tipik bir Döngülü Voltogram Eğrisi $O + ne^- \leftrightarrow R$

Döngülü voltogramda oluşan karakteristik pikler, elektrot yüzeyinin yanında difuzyon tabakasının oluşmasından ileri gelir. Potansiyelin ilerlemesi sırasında konsantrasyon-uzaklık profillerinin incelenmesi ile daha iyi anlaşılabilir. Örneğin; şekil.2.6'da dört tane girenler ve ürünler için konsantrasyon meyilini açıklar. (a) başlangıç potansiyel değeri, (b) ve (d) birleşmenin oluşum potansiyeli ve (c) yüzey

konsantrayonu. Yüzey konsantrasyonundaki sürekli değişim difüzyon tabakasının kalınlığının genişlemesiyle birleşir.



Şekil.2.6: (a) Başlangıç Potansiyel Değeri, (b) ve (d) Birleşmenin Oluşum Potansiyeli ve (c) Yüzey Konsantrasyonu

Meydana gelen akım dorukları konsantrasyon derecesinin zamanla sürekli değişimini yansıtır. Pikin akımındaki artma difüzyon kontrolüne karşılık gelirken, akımdaki düşme $t^{1/2}$ bağımlılık gösterir. Bu nedenler sebebiyle, yükseltgenme ve indirgenme akımları aynı şekle sahiptirler.

2.14.2. Verilerin Yorumlanması

Döngülü voltametri birkaç önemli parametre ile karakterize edilir. Bunlardan dördü iki tane pikin akımı ile potansiyel değerleridir.

Tersinir Sistemler: Dönüşümlü birleşme için doruk akımı Randles-Sevcik denklemi ile verilir;

$$i_p = (2{,}69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \qquad \textbf{(2.2)}$$

n; elektron sayısı, A elektrot alanı(cm^2), C konsantrasyon ($mol.cm^3$), D difüzyon katsayısı($cm^2.s^{-1}$) ve υ tarama hızı ($V.s^{-1}$). Akım konsantrasyon ile doğru orantılıdır ve tarama hızının karekökü ile artar. İleri doruk akımı ile geri doruk akımının oranı($i_{d,i}/i_{d,g}$) dönüşümlü sistemlerde birleşiktir. Doruk oranı kimyasal reaksiyonlardan güçlü bir biçimde etkilenir.

Potansiyel (E_p) eksenindeki piklerin konumu redoks oluşum potansiyeline bağlıdır. Dönüşümlü birleşmede oluşum potansiyeli $E_{p,a}$ ile $E_{p,c}$ arasındadır.

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \qquad \textbf{(2.3)}$$

pik potansiyelleri arasındaki fark ise;

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0{,}059}{n} V \qquad \textbf{(2.4)}$$

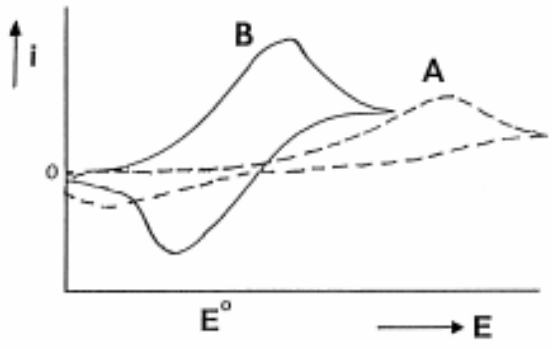
denklemi ile gösterilir.

Pikler arasındaki ayrılma transfer edilen elektron sayısının bulunmasında kullanılır. Bunun yanında Nernstian davranışının belirlenmesinde de bir ölçüttür. Anodik ve katodik pik potansiyellerinin ikisi de tarama hızından bağımsızdır.

Tersinmez ve Yarı Tersinir Sistemler:Tersinmez sistemlerde, ilgilenilen pikler boyca küçülür ve pikler arasında ki alan artar (şekil2.7, A eğrisi). Tersinmez sistemler, tarama hızıyla pik potansiyelinde ki kayma ile karakterize edilir;

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F}[0{,}78 - \ln\frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln(\frac{\alpha n_\alpha F v}{RT})^{1/2}] \qquad \textbf{(2.5)}$$

α transfer katsayısı, n_a yük değişim basamağında ki elektron sayısı.



Şekil 2.7: Tersinmez (A eğrisi) ve Yarı Tersinir (B eğrisi) Redoks Reaksiyonlarının Döngülü Voltogramları

pikin akımı ise;

$$i_p = (2{,}99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \qquad \textbf{(2.6)}$$

denklemi ile ifade edilir.

2.14.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS)

Empedans potansiyelin akımla değişim oranıdır ve resistans gibi elektriksel akıma karşı gösterilen direnç olarak da bilinir [48].

$$Z=E / I \qquad (2.7)$$

Çözelti direnci elektrokimyasal bir hücrenin elektrokimyasal empedans ölçümlerinde önemli bir faktördür. Üç elektrotlu bir sistemde çözelti direnci potansiyostatta yardımcı elektrot ile referans elektrot arasında ölçülür [49]. Bununla birlikte referans elektrotla çalışan elektrot arasında çözelti direnci de dikkate alınmalıdır. İyonik çözeltideki direnç iyon konsantrasyonuna, sıcaklığa ve alana bağlıdır. Sınırlandırılmış alan A, uzunluk l ile gösterilirse çözelti direnci, R ;

$$R = \rho * l / A \qquad (2.8)$$

formülü ile gösterilir.

Çözeltinin iletkenliği, κ , çözeltinin direnç hesaplamalarında çok sık kullanılır.

Çözelti direnciyle arasındaki bağıntı ;

$$\kappa = 1 / RA \qquad (2.9)$$

κ' nın birimi siemens / metre' dir.

Ama birçok elektrokimyasal hücre elektrolit içerisinde homojen bir akıma sahip değildir. Bu durum da çözelti direncinin hesaplamasında problem olur[50]. Hesaplamalarda genellikle iyonik iletkenlik kullanılmaz.

Açık devre potansiyelinden farlı bir potansiyel uygulandığı zaman elektrot polarize olur. Elektrot polarize olduğu zaman da elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlara karşı bir akım oluşur [51]. Akımın miktarı reaksiyon kinetiği ve reaktanların elektrot yüzeyine doğru gelip gitmesi ile kontrol edilir. Açık devrede homojen korozyon meydana gelen hücrelerde açık devre potansiyeli faklı elektrokimyasal reaksiyonlar tarafından kontrol edilir. Bu reaksiyonlardan birisi

katodik akım ve diğer anodik akımı üretir. Açık devre potansiyeli katodik ve anodik akımın eşit olduğu potansiyelde sonlanır [52].

İki iletken plaka iletken olmayan ortamla (dielektrik) birbirlerine bağlandığı zaman kapasitör oluşur. Kapasitansın değeri plakaların büyüklüğüne, plakalar arasındaki mesafeye ve dielektrik ortamın özelliklerine bağlıdır [53]. Bunlar arasındaki bağıntı ,

$$C = \varepsilon_0 * \varepsilon_r * A / d \qquad (2.10)$$

ε0 , elektriksel geçirgenlik,

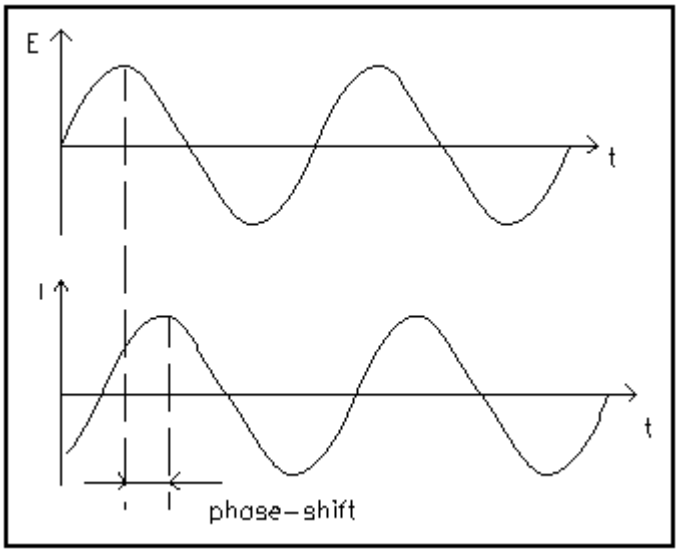
εr , bağıl elektriksel geçirgenlik,

A, bir plakanın alanı,

d, plakalar arasındaki mesafe olarak ifade edilir.

Elektriksel geçirgenlik fiziksel bir sabit olmasına karşın bağıl elektriksel geçirgenlik metale bağlıdır.

Empedans ölçümünde dışarıdan sinüzoidal bir potansiyel uygulanır ve sistem bu potansiyele akım olarak cevap verir. Şekil 2.8' de uygulanan potansiyele karşılık elde edilen sinüzoidal eğrileri görülmektedir.



Şekil.2.8: Lineer bir Sistemde Elde Edilen Sinüzoidal Akım Eğrisi

Uyarma sinyali zamanın bir fonksiyonu olarak açıklanır ve şu formülle ifade edilir;

$$E(t) = E0 \cos(\omega t) \qquad (2.11)$$

E(t), tr zamanındaki potansiyeldir. E0 sinyalin genliğidir ve ω açısal frekanstır. Açısal hız ile (ω), rad/sn , frekans (hertz) arasındaki bağıntı şu şekilde verilir;

$$\omega = 2\pi f \qquad (2.12)$$

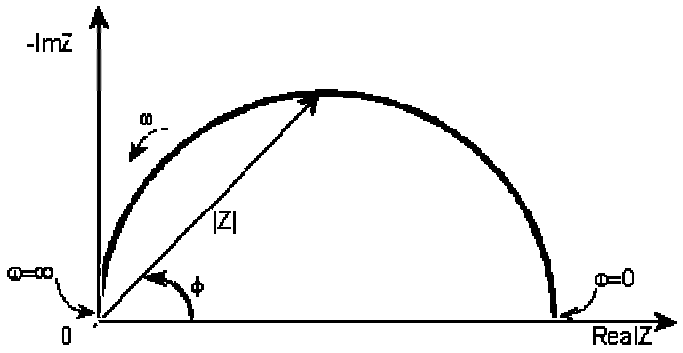
Lineer bir sistemde, yanıt sinyali It dir ve I0 farklı genliğine sahiptir. Buna göre I (t)

$$I(t) = I0 \cos(\omega t - \varphi) \qquad (2.13)$$

formülüyle ifade edilir. Burada φ fazdaki kaymadır [54].
Empedansın hesaplamasında ohm kanununa paralel bir denklem şu şekilde yazılabilir;

$$Z = E(t)/ I(t) = E_0\cos(\omega t) / I_0\cos(\omega t - \varphi) = Z_0 \cos(\omega t) / \cos(\omega t - \varphi) \qquad (2.14)$$

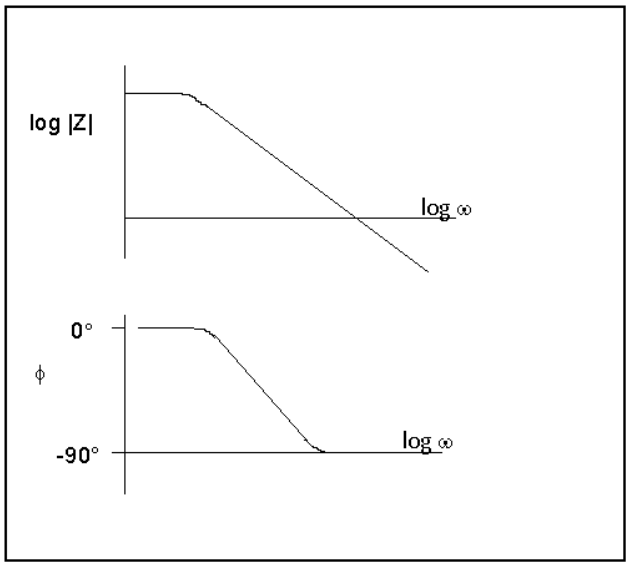
Nyquist eğrisi alternatif akım empedans veri değerlendirmeleri için kullanılan yaygın bir tekniktir. Aşağıdaki grafikten çözelti direnci (Rs) ve polarizasyon direnci (Rp) değerleri bulunabilir [55].



Şekil.2.9: Nyquist Diyagramı

Bode eğrisi de empedans (|Z|) ve çift tabaka kapasitansının (Cdl) bulunmasında kullanılan diğer bir grafiktir.

Elektrot ve çözelti arasında bir tabaka oluşur. Bu tabaka, çözeltiden gelen iyonlar tarafından oluşturulur. Bu iyonlar elektrot yüzeyinde tutunurlar. Yüzeyde oluşan bu film kapasitör özelliği gösterir. Bu da çift tabaka kapasitansı olarak bilinir. Çift tabaka kapasitansının değeri elektrot potansiyeli, sıcaklığa, iyon konsantrasyonu, iyon türleri, oksit tabakası gibi faktörlere bağlıdır [56].



Şekil.2.10: Bode Diyagramı

Cdl= 1/Z **(2.15)**

formülü bize çift tabaka kapasitans değerini verir. Yine bu grafikten Rp ve Rs değerleri bulunabilir.

Daha düşük frekanslı Rp ölçümlerine alternatif olarak Bode grafiği kullanılabilir.Bazı durumlarda bu grafik daha iyi ekstrapolasyon sağlar.

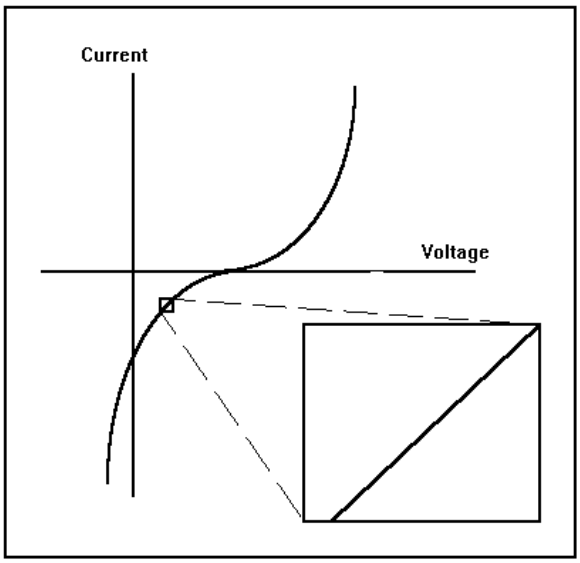
Bazı elektrokimyasal proseslerde birden fazla hız belirleyen adım vardır. Her adım toplam reaksiyon hız sabitini etkiler. Elektrokimyasal empedans deneyleri reaksiyonların bağıl hızları ve reaksiyon zamanları hakkında bilgi sağladıkları için bu adımlardan farklıdır.

Warburg eğrisi denge akımının bileşenlerinde bir difüzyon elementi olup olmadığını tayin edilmesinde kullanılır.

$Zw = (2\sigma)1/2 / \omega 1/2$ **(2.16)**

Buradan difüzyon katsayısı σ hesaplanabilir.

Elektrik akım teorisi lineer ve lineer olmayan sistemler arasındaki farkı belirtir. Lineer sistemde potansiyostata bağlı bir elektrokimyasal hücrede giriş potansiyel, çıkış akım olur. Ama elektrokimyasal hücreler lineer değildir. Bununla birlikte şekil.2.11' de elektrokimyasal bir hücrenin nasıl pseudo lineer olabileceği görülmektedir [57].



Şekil.2.11: Pseudo Lineerliğini Gösteren Akıma Karşı Potansiyel Grafiği

Eğer sistem lineer değilse akım olarak verilen eğri harmonik olur. Elektrokimyasal empedans spektroskopi ölçümleri çok zaman alır ve sapmalar da bazen problem olabilir. Bununla birlikte ölçüm boyunca sistemde değişiklik olmaması gerekir.Fakat ölçüm boyunca sistemin sabit kalması beklenemez. Çünkü çözeltinin sıcaklığı değişebilir, çözeltide reaksiyon olabilir, oksit tabakası oluşabilir, tabaka kalınlığı artabilir ya da çevresel faktörlerden çözelti (sistem) etkilenebilir. Bu yüzden elektrokimyasal empedans analizleri her zaman kesin sonuç vermeyebilirler. Elektrokimyasal empedans spektroskopik veriler genellikle elektriksel devre modeli ile analiz edilirler. Bu modelde devre birimler resistör, indüktör ve kapasitörlerdir. Tablo 2.1' de yaygın olarak kulanılan elektriksel birimler gösterilmektedir.

Tablo 2.1: Elektriksel Birimler

Bileşen	Akım-potansiyel ilişkisi	Empedans
direnç	E= IR	Z = R
indüktör	E = L di/dt	Z = jwL
kapasitör	I = C dE/dt	Z = 1/jwC

Tabloya bakılırsa resistörün empedansı frekanstan bağımsızdır ve sadece tek bir bileşene sahiptir. Çünkü sanal empedans yoktur ve resistör boyunca akım potansiyelle aynı fazdadır. İndüktörün frekansı artarsa empedansı da artar. İndüktörler sadece sanal empedans bileşenine sahiptir. Sonuç olarak indüktörün

akımı potansiyelle 90 derecelik açı yapar. Bir kapasitörün empedansa karşı frekans davranışı indüktörün zıttıdır. Bir kapasitörün frekansı artarken empedansı azalır. Kapasitörler aynı zamanda sanal empedans bileşenine sahiptirler. Bir kapasitör boyunca akım potansiyelle 90 derecelik açı yapar [58].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Karbazol-9-kabonil Klorür (Cz-9-karbonil klorür), kloroform, piridin, sülfirik asit, hegzan, sodyum hidroksit, diklorometan (DCM), formaldehit, siklohekzanon, siklohekzan, N,N DMF, tetra-bütil-amonyum-hekzaflorofosfat ($TBAPF_6$), etil alkol, aseton hepsi yüksek saflıkta Merck ve Fluka marka kimyasallar olup yalnızca sülfirik asit, sodyum hidroksit, tetra-bütil-amonyum-hekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) çözelti hazırlanarak kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Genel Teknikler ve Aletler

3.2.1. FT-IR Spektrofotometresi

Elektrokimyasal yöntemle platin nokta elektrot üzerine kaplanan P(Cz/CF-R) polimeri ve Cz/CF-R komonomeri Perkin Elmer FT-IR spektroskopisi ile krakterize edilmiştir.

3.2.2. Spektroelektrokimya ve UV-Visible Spektrofometresi

Spektroelektrokimyasal deneyler ve UV ölçümleri için Shimadzu UV-160 UV-Visible spektrometre kullanılmıştır.

3.2.3. ^{1}H-NMR Spektrofotometresi

Ürünlerin ^{1}H-NMR spektrumları, İ-T-Ü'de, Bruker (250 MHz) cihazda, $DMSOd_6$ kullanılarak alınmıştır.

3.2.4. DSC (Diferensiyel Taramalı Kalorimetre)

DSC termogramları PerkinElmer (United States) DSC-6 cihazı kullanılarak 10^0C/dak aralıklarla azotlu ortamda gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Elektrokimyasal cihazlar

Tüm elektrokimyasal deneyler üçlü elektrot sisteminde yapılmıştır. Elektropolimerizasyon için CV ve EIS ölçümleri için PARSTAT 2263 Potansiyostat kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon için üçlü elektrot sisteminde çalışan elektrot olarak platin nokta elektrot, referans elektrot olarak gümüş tel (Ag), yardımcı elektrot olarak platin tel (Pt) kullanılmıştır.

3.2.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri oda sıcaklığında (25 ^{o}C) üçlü elektrot sistemi kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal hücre potansiyostata (PARSTAT 2263) ve bilgisayara bağlanmıştır. Elektrokimyasal ölçüm yazılımı PowerSine kullanılarak ölçümler 10 mHz ve 10 kHz aralığında yapılmıştır.

3.2.7. Dört Nokta Katı İletkenlik

Elektriksel iletkenliği ölçmek için ürünler 10 ton basınç uygulanarak pelet haline getirilmiştir, ortalama kalınlık 0,8mm dir. İletkenlik ölçümleri 4.Katı iletkenlik tekniği ve aşağıdki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = V^{-1}. I (\ln 2 / \pi dn) \qquad (3.1)$$

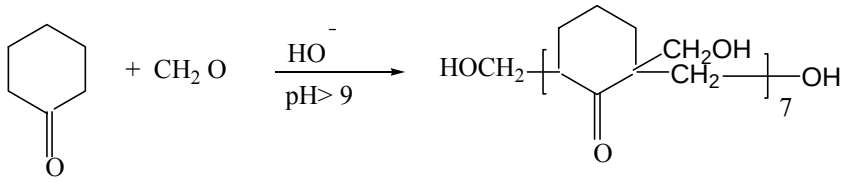
V; volt cinsinden potansiyel, I; amper cinsinden akım ve dn; cm cinsinden kalınlıktır.

3.3. Siklohekzanon–Formaldehit Reçinesi (CF) Sentezi

30 ml formalin, 104 ml siklohekzanon ve 25 ml siklohegzandan oluşan karışım 250 ml'lik 3 boyunlu balona konulur. Sıcaklık 60°C' ye gelene kadar karıştırılan sisteme % 20'lik NaOH çözeltisinden 0,4 ml damla damla ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Sıcaklık 70°C olduğunda riflax görülür. Sonra sıcaklık 70-80°C iken 100 ml formalin (içine 3 ml %20'lik NaOH katılmış) balona damla damla otuz dakikada katılır. pH 10-11 arasındadır. Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 80-85°C de pH 10- 11 de tutulur. Reaksiyon üç saat sonunda tamamlanır.

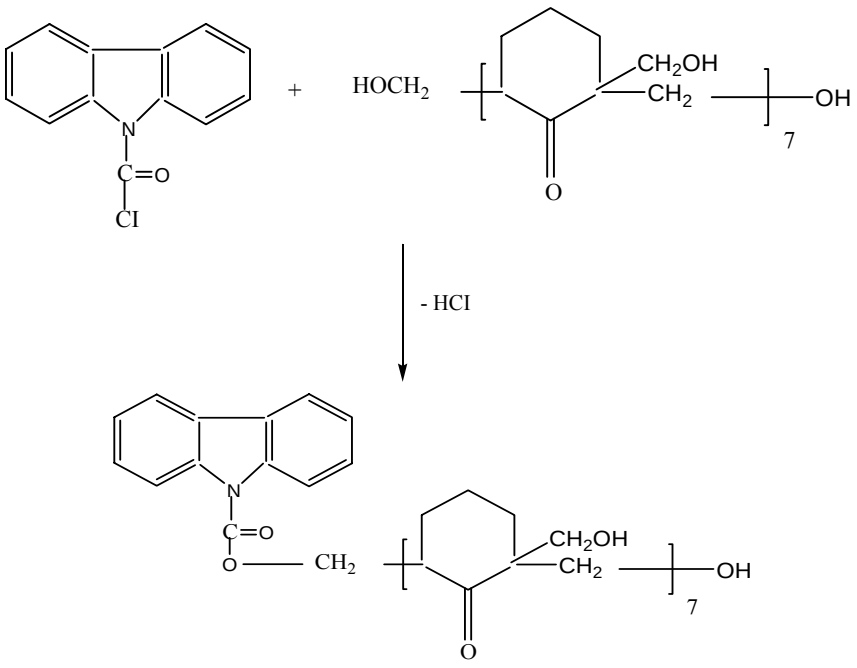
Üstteki su fazı dekante edilir. Dibe çöken reçine ise 5-6 kez kaynar su ile yıkanır. Tekrar soğuk suyla yıkanır. Beyaz renkli macun kıvamındaki reçine etüvde yarım

saat 100°C de tutulduktan sonra, vakum etüvünde 120°C' de 4-5 saat kurutulur. Sonunda açık sarı renkli katı reçine ele geçer.



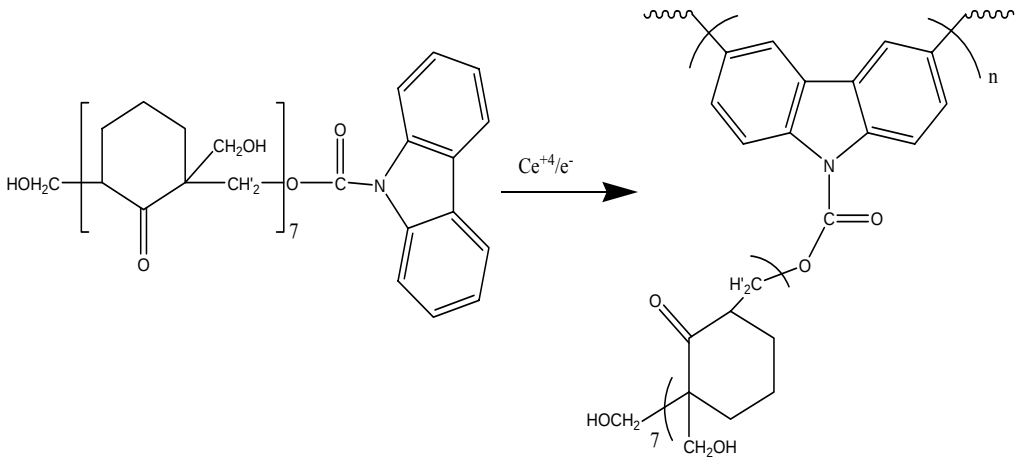
3.4. CF-Reçinesinin Hidroksil Grubu modifikasyonu (Komonomer Sentezi)

2 gram toz haline getirilmiş CF reçinesi 10 ml kloroformda çözülür. Üzerine 0,8 ml piridin ilave edilir. Karışım buzlu su banyosunda (kristalizatör içinde) manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. 1 gram karbazol-9-karbonil klorür 6 ml kloroformda çözülür. Reçine-kloroform karışımına yavaş yavaş eklenir. Bu reaksiyon karışımı 2 gün boyunca karışmaya devam eder. Sonra karışıma 150 ml kloroform eklenir ve fazla pridini tutmak için 1 ml kadar derişik H_2SO_4 çözeltisi eklenir. Asidik çözelti musluk suyu ile bir kaç kez yıkadıktan sonra nötralleştirmek için % 20 lik NaOH çözeltisi ile yıkanır (pH =7). pH ayarı yapıldıktan sonra ekstrakte işlemi gerçekleştirilir. Kloroform kısmı evaparatörde uçurularak, viskoz reçine hekzanda çöktürülerek ele geçirilir. Beyaz topaklar halinde çöken madde süzgeç kâğıdında süzülür. Ele geçen komonomer 2-3 saat oda sıcaklığında vakum etüvünde kurutulur. Komonomer açık sarı renklidir.



3.5. Oksidatif Polimerizasyon

Komonomer ve CAN ayrı ayrı DMF'de çözülür. Komonomer çözeltisinin üzerine CAN çözeltisi damla damla ilave edilip oda sıcaklığında 1 saat karıştırılır. 1 saatin sonunda çöken madde olmaması halinde çözeltiye saf su eklenip çöktürülür ve süzülür. Çökelti oda koşullarında kurutulur. Polimerizasyon manyetik karıştırıcı ile oda koşullarında (25^{o}C) gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonucu oluşan muhtemel yapı aşağıdaki gibidir.



3.6. Elektrokimyasal Polimerizasyon

İki elektrotlu sistemde platin levha elektrotlar kullanılarak anotta iletken, yeşil polimer eldesi gerçekleştirilmiştir. Üç elektrotlu sistemde çalışan elektrot olarak disk platin elektrot, referans elektrot olarak gümüş tel elektrot ve yardımcı elektrot olarak platin tel elektrot kullanılmıştır. Elektrot kaplanması için, döngülü voltametri(sabit tarama hızında) kullanılırken, oluşan elektrot özelliklerini incelemek için monomer bulunmayan destek elektrolit içinde tarama hızları değiştirilerek döngülü voltametri eğrileri incelenmiştir. Çalışan elektrotta oluşan polimerin, doplanma dereceleri hesaplanmıştır.

$$y = 2*\Delta Q_{fd} / \Delta Qpg - \Delta QE_{fd} \qquad (3.2)$$

formülü ile doplama derecesi hesaplanmıştır.

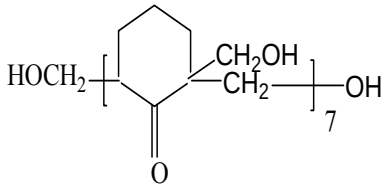
3.7. Spektroelektrokimya Deneyi

ITO (Indiyum (III) oksit ile kalay (IV) oksit karışımından oluşan şeffaf, ince bir cam plakadır) kaplı şeffaf malzeme üzerine 0,001 M komonomerin 0,1 M $TBAPF_6$ kullanılarak kaplama yapılması ile gerçekleştirilmiştir. Doplama işlemi yaklaşık 1 dakikada gerçekleştirilmiştir ve ITO üzerinde petrol mavisi film tabakası elde edilmiştir. Polimer filmini nötral haline getirmek için ise yine yaklaşık 1 dakika -1V potansiyel uygulanmıştır. Tersinirliğini kontrol etmek için tekrar +1V'a kadar yükseltgeme yapılmıştır

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

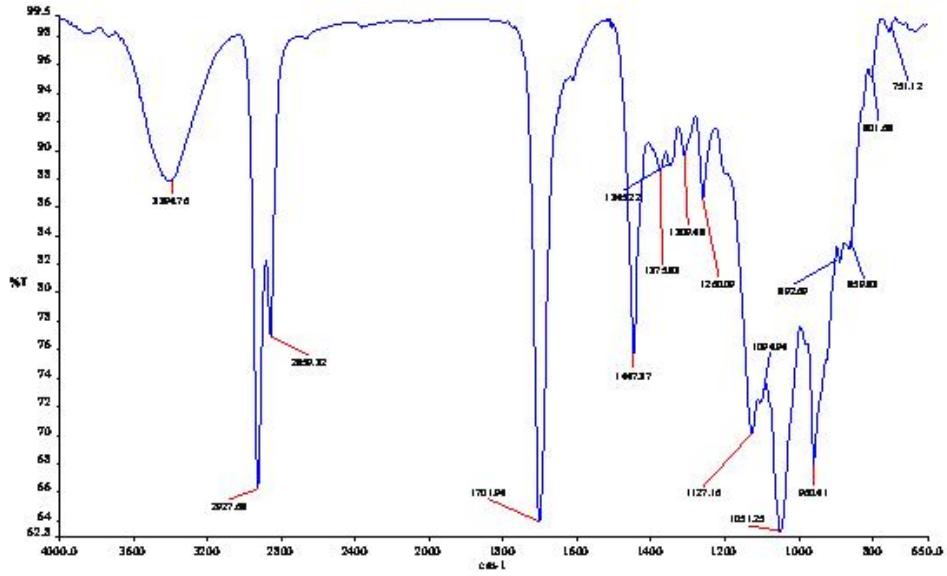
4.1. Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi

Siklohekzanon-formaldehit reçinesinin içerdiği hidroksil grubu üzerinden karbazol-9-karbonil klorür ile modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Siklohekzanon-formaldehit reçinesi ticari olarak üretilen reçinelerdendir. Kimyasal yapısı hakkında daha önce çeşitli çalışmalar yapılmış ve reçine karakterize edilmiştir. Reçinenin ileri sürülen yapısı aşağıdaki gibidir.

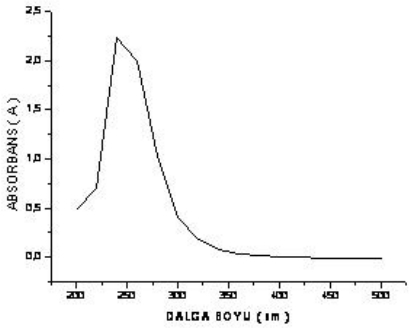


CF reçinesinin spektroskopik özelliklerini temel almak amacıyla FT-IR ve ^{1}H-NMR ve UV spektrumları alınmıştır. CF reçinesine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.1' de görüldüğü gibi 3400 cm^{-1} de geniş OH piki, 1700 cm^{-1}' de karakteristik karbonil grubu piki ve 1450 cm^{-1}'de ise $-CH_2$ grubu pikleri tespit edilmiştir.

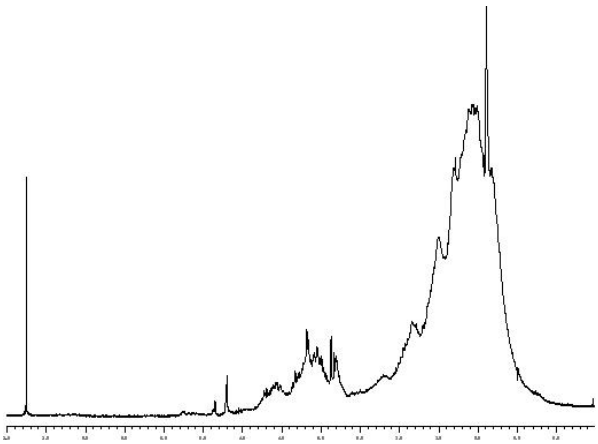
NMR spektrumu incelendiği zaman karakteristik pikler tespit edilmiştir. Buna göre halkadaki $-CH_2-$ ve –CH- grubuna ait protonlar 1,2 ppm ile 2,3 ppm arasında, metilol grubu protonları 3,2-4,2 ppm arasında olduğu Şekil 4.2b'de görülmektedir. CF reçinesinin UV-visible spektrumu Şekil 4.2a' da verilmiştir.



Şekil.4.1: CF Reçinesi FT-IR Spektrumu



Şekil.4.2a: CF Reçinesi UV-Visible Spektrumu

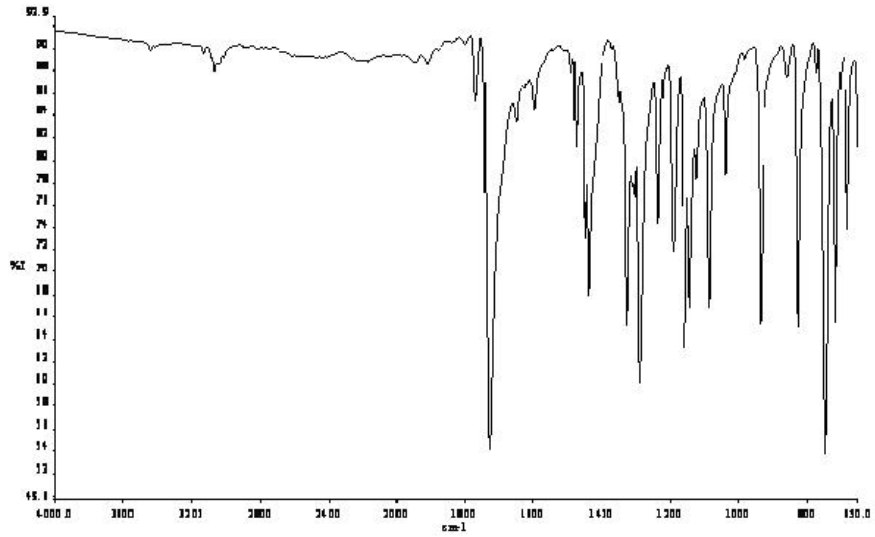


Şekil.4.2b: CF Reçinesi ^{1}H-NMR Spektrumu

Şekil 4.2a'da CF reçinesinin UV-visible spektrumunda 10 $^{-5}$M lık DCM içindeki çözeltisinin 237 nm'de maksimum absorbans verdiği gözlenmiştir.

4.2. CF-Reçinesinin Hidroksil Grubu Üzerinden Modifikasyonu

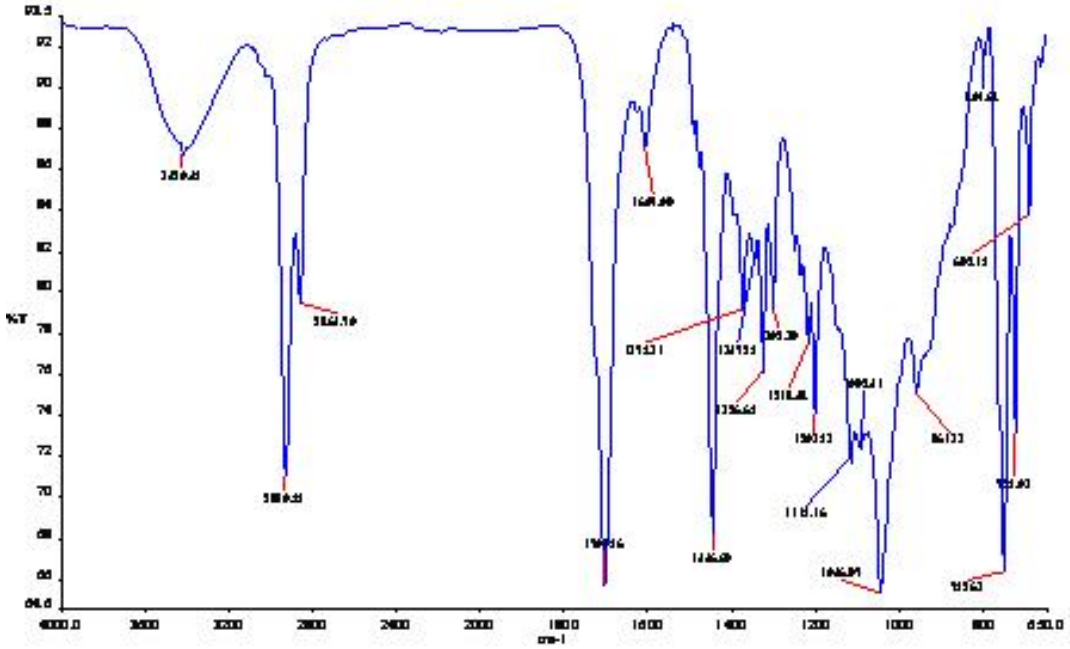
CF reçinesinin içerdiği hidroksil grubu aynı alkol gibi reaksiyonlar verebilir. Bu reaksiyonlar asit klorürlerle ve anhidritlerle ester oluşumu, izosiyanatlarla üretan oluşumu, akrilonitrillerle siyanoetillenme gibi reaksiyonlardır. Bu şekilde reçinenin içerdiği hidroksilin bir kısmı veya tamamı reaksiyona sokulabilir. Bu nedenle hidroksil grubu ile reaksiyona giren bileşiğin, fonksiyonel grubunun reçinenin hidroksil grubuna oranı önem kazanır. Modifiye edici bileşik eğer çok fonksiyonlu ise bu oran daha da önem kazanır. Bu çalışmada modifiye edici bileşik olarak karbazol-9-karbonil klorür kullanarak reçineye farklı özellikler kazandırılmıştır. Karbazol-9-karbonil klorür'ün FT-IR spektrumu Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil.4.3: Karbazol-9-Karbonil Klorür FT-IR Grafiği

Komonomerin FT-IR spektrumu :

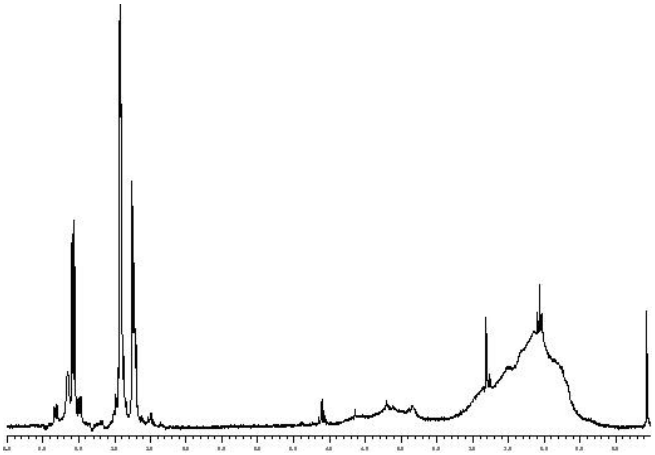
Karbazol modifiye CF reçinesi komonomerine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.4a'de görüldüğü gibi CF reçine bloğundan kaynaklanan 3400 cm^{-1}'de OH piki, 1700 cm^{-1} de karakteristik karbonil grubu piki ve 1450 cm^{-1}'de ise $-CH_2$ grubunun C-H bağı titreşim frekanslarına ait piklerine ilave olarak karbazol grubuna ait 3060, 1600, 900 ve 750 cm^{-1} de aromatik C-H pikleri ve 1730 cm^{-1} de ester grubuna ait pikler tespit edilmiştir.



Şekil.4.4a: Komonomer (Cz modifiye CF-Reçinesi) FT- IR Spektrumu

Komonomerin ^{1}H NMR Spektrumu:

Şekil 4.4b'de görülen komonomerin ^{1}H-NMR spektrumunda 4,58 ppm'de görülen pikler karbazolun bağlı olduğu -CH_2 grubunun protonlarına, 7,9 ppm arasındaki pikler Cz halkasının 2,3 ve 6,7 numaralı protonlarına ve 8,3 ppm'deki pikler Cz halkasının 1.4.5 ve 8 numaralı protonlarına aittir.

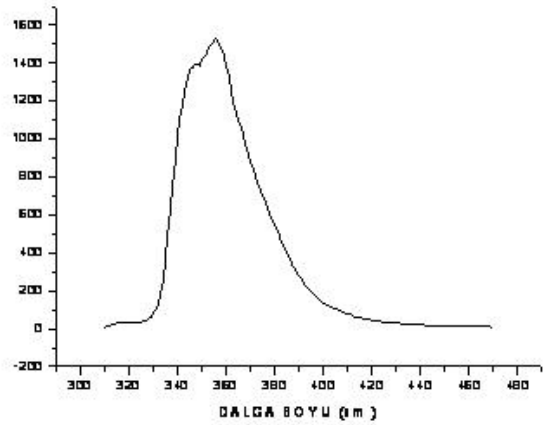


Şekil.4.4b: Komonomer (Cz modifiye CF-Reçinesi) ^{1}H NMR Spektrumu

Komonomerin Floresans Spektrumu:

NVCz monomerinin floresans özellikte olduğu literatürde bilinmektedir. Düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon, halka sayısının artması floresans özelliği artırır. Sentezlenen Cz/CF-R komonomeri 296nm dalga boyunda

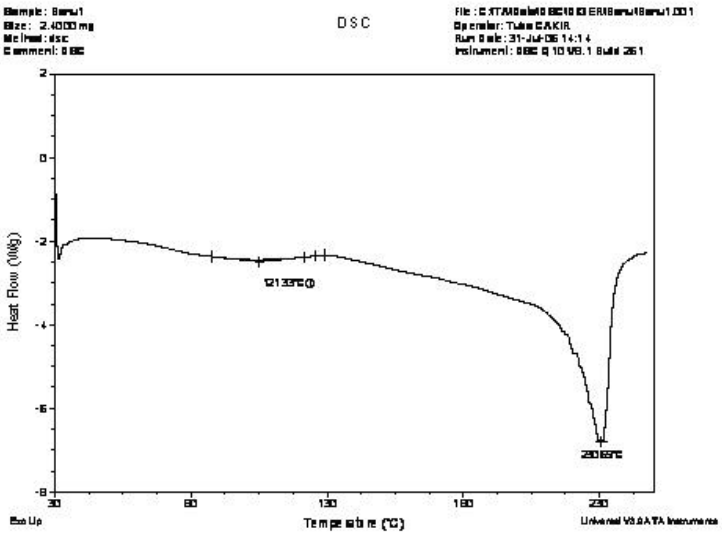
uyarılarak, 310-470 nm aralığında floresans spektrumuna bakılmıştır. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi 360 nm de Floresans piki gözlenmiştir.



Şekil.4.5: Komonomerin Floresans Özellik Deneyi Grafiği

Komonomerin DSC Termogramıı:

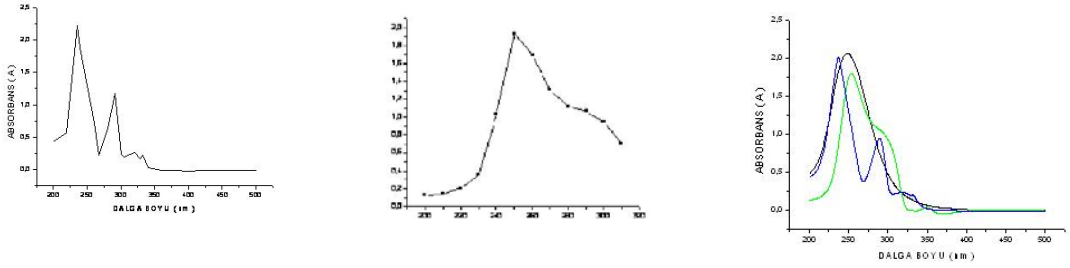
Şekil 4.6'da komonomerin 290^{o}C'de bir T_m değeri bulunduğu görülmektedir. CF-R reçinesinin 110^{o}C'de bir T_m değerine sahip olduğu bilinmektedir. Sentezlenen komonomerin, CF reçinesi yapısına karbazol grubunun girmesiyle erime noktasında yükselme gözlenmiştir.



Şekil.4.6: Komonomerin DSC termogramı

Komonomerin UV-Visible Analizleri:

Cz/CF-R komonomerinin 236 ve 237 nm de absorbansı Şekil 4.7'de görülmektedir. Aynı konsantrasyonda hazırlanan CF reçinesinin 237 nm ve Cz-9-karbonil klorür'ün 255 nm'de absorbansı vardır. Komonomer,CF reçinesi ve Karbazol-9-karbonil klorür'ün UV-visible spektrumları Şekil 4.7'de görülmektedir.



(a) (b) (c)

Şekil.4.7: (a) Komonomerin, (b) Karbazol-9-Rarbonil Klorür'ün , (c) CF Reçinesinin, Komonomerin ve Karbazol-9-Karbonil Klorür'ün UV-Visible Spektrumları (Siyah :CF reçinesi, yeşil : Cz-9-karbonil klorür, mavi: komonomere aittir).

4.3. Oksidatif Polimerizasyon

Komonomer konsantrasyonu 0,0086 mol/ Lt alınarak değişen CAN konsantrasyonunda sentezlenen polimerin verimleri CAN konsantrasyonu arttıkça arttığı Tablo 4.1'de görülmektedir. Tablo 4.2'de ise CAN konsantrasyonu sabit tutularak komonomer konsantrasyonunun azalması ile verimin azaldığı görülmektedir.

Tablo.4.1: CAN Konsantrasyonunun PolimerizasyonVerimiÜzerine Eetkisi

[Komonomer] = 0,0086 mol / Lt

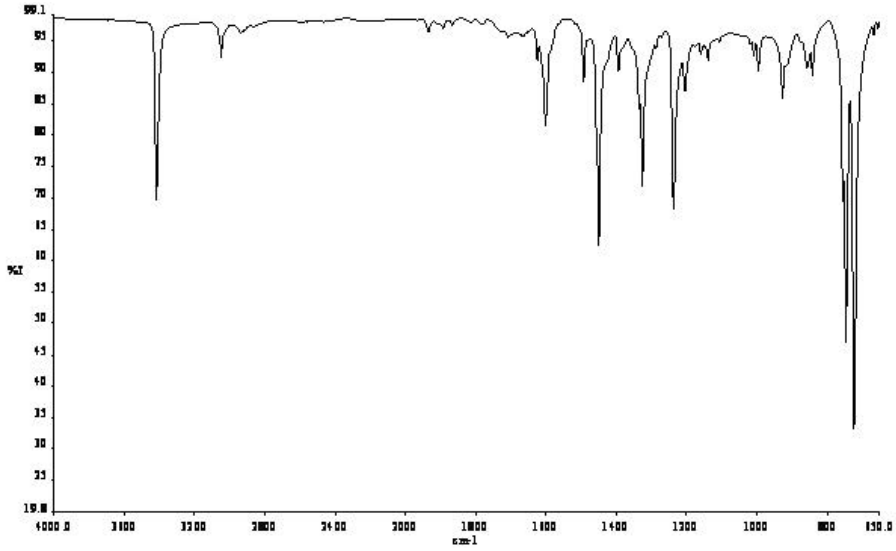
Polimer No	[CAN]	Verim (gr)
1	0,24	0,1400
2	0,12	0,1414
3	0,06	0,1163

Tablo.4.2: Komonomer Konsantrasyonunun Polimerizasyon Vverimi Üzerine Etkisi

[CAN] = 0,12 mol/ Lt

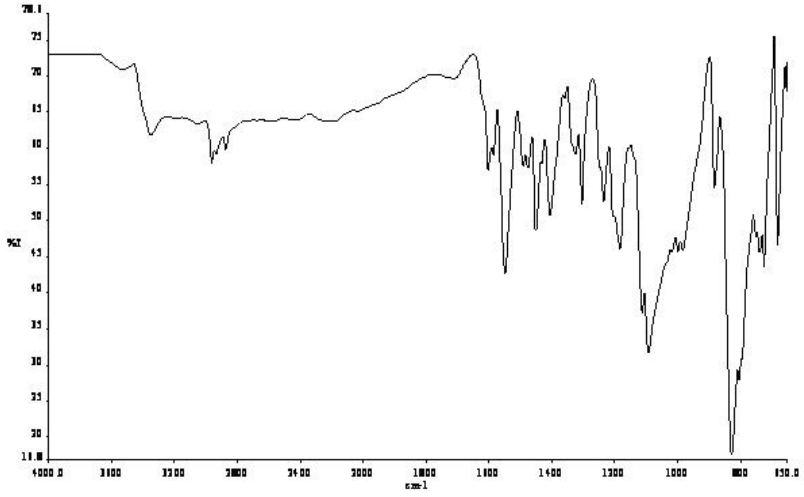
Polimer No	[komonomer]	Verim (gr)
4	0,0172	0,2514
5	0,0086	0,1507
6	0,0043	0,0725

Cz/CF-Reçinesi polimerine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.8'de görüldüğü gibi CF reçine bloğundan kaynaklanan 3400 cm^{-1}'de OH piki, 1700 cm^{-1}'de karakteristik karbonil grubu piki ve 1450 cm^{-1}'de ise $–CH_2$ grubu piklerine ilave olarak karbazol grubuna ait 3060, 1600, 900 ve 750 cm^{-1}' de aromatik C-H pikleri ve 1730 cm^{-1}' de ester grubuna ait pikler tespit edilmiştir. Ayrıca 1384 cm^{-1}'de CAN'tan gelen bir pik görülmektedir. 3050 cm^{-1}'deki aromatik pik şiddetinde azalma vardır.

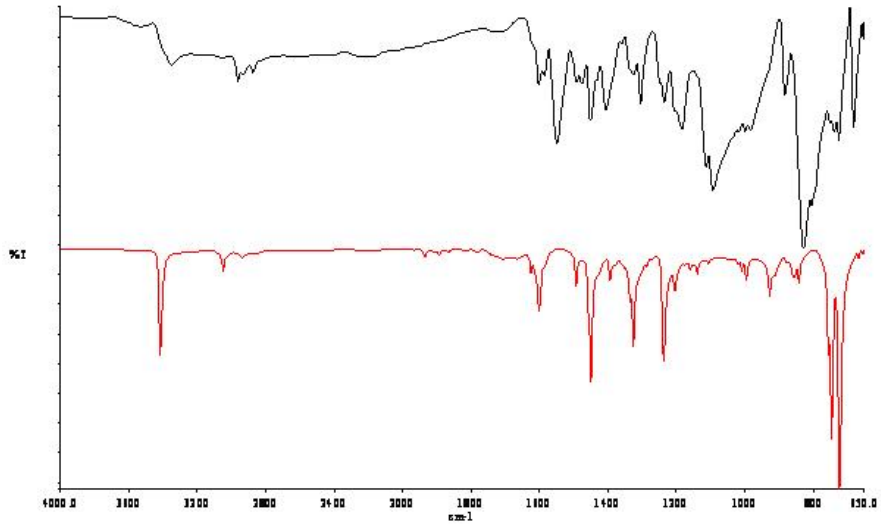


Şekil.4.8: 4-Nolu (kimyasal yolla sentezlenen) Polimerin FT-IR Spektrumu

Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen iletken P(Cz/CF-R)'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde dopant farklılığından kaynaklanan pikler göze çarpmaktadır. 1100cm^{-1}'de $TBAPF_6$ piki gözlenmektedir.

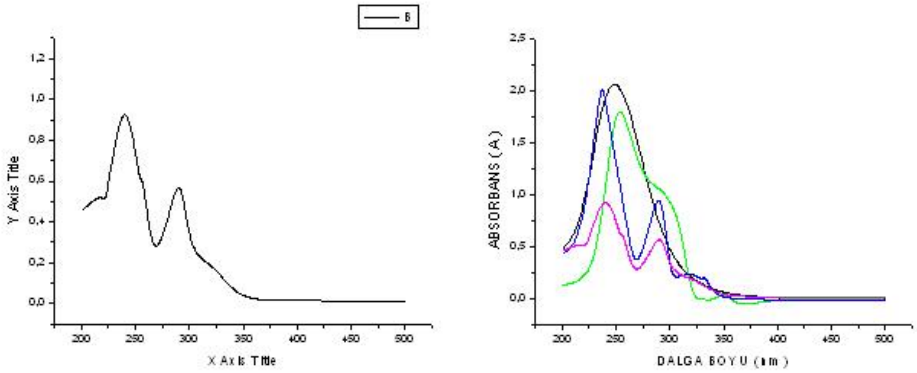


Şekil.4.9: Elektrokimyasal Yolla sentezlenen İletken Polimerin FT-IR grafiği



Şekil.4.10: Elektrokimyasal (siyah) ve Kimyasal (kırmızı) Yolla Sentezlenen Cz/CF- Reçinesi Polimerinin FT-IR Spektrumları

Şekil 4.11'deki UV spektrumuna göre iletken polimerin 234,5 nm dalga boyunda bir maksimum piki vardır ve bu pikin absorbans değerinin 1,476 olduğu gözlenmiştir. Polimerizasyona uğrayan komonomerin absorbans şiddetinin azaldığını kanıtlamaktadır.



(a) (b)

Şekil 4.11: (a) İletken Polimerin UV-visible Spektrumu , (b) komonomer,karbazol-9-karbonil klorür,CF-Reçinesi ve polimerin UV-visible spektrumlarının üst üste çakıştırılmış halin grafiği
Siyah eğri: CF reçinesi
yeşil eğri : Cz-9-karbonil klorür
mavi eğri: komonomer
pembe eğri: iletken polimer (Karbazol modifiye CF reçinesinin CAN ile polimerizasyon ürünü)

4.4. Elektrokimyasal Polimerizasyon

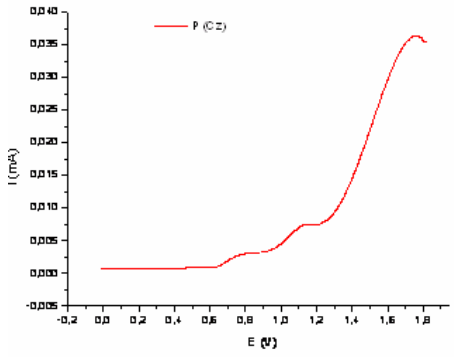
Cz monomeri ve sentezlenen Cz/CF-R komonomeri elektropolimerizasyonu, üçlü elektrot sistemi kullanılarak döngülü voltamogram ile gerçekleştirilmiştir.

Elektropolimerizasyon $1x10^{-3}$M ve $5x10^{-3}$ M olmak üzere iki farklı konsantrasyonda ve $TBAPF_6$ (Tetra Bütil Amonyum Hekza Floro Fosfat) elektrolitinde yapılmıştır. Polimer, elektrotta biriktikten sonra monomersiz ortama alınırken DCM ile yıkanmıştır. Destek elektrolit olarak TBAPF6 DCM ($CHCl_2$) içerisinde 0,1M çözeltileri hazırlanarak kullanılmıştır. Polimerizasyonda referans elektrot olarak Ag (gümüş tel), yardımcı elektrot olarak Pt (platin) tel ve çalışan elektrot olarak Pt (platin) nokta elektrot kullanılmıştır.

Yapılan analizlerde kullanmak amacıyla madde miktarını çoğaltmak için paslanmaz çelik elektrot kullanılarak polimer biriktirilmiştir. Polimer doğru akım kaynağında paslanmaz çelik elektrotta kaplanmış ve kaplama alınmadan önce DCM ile yıkanmıştır.

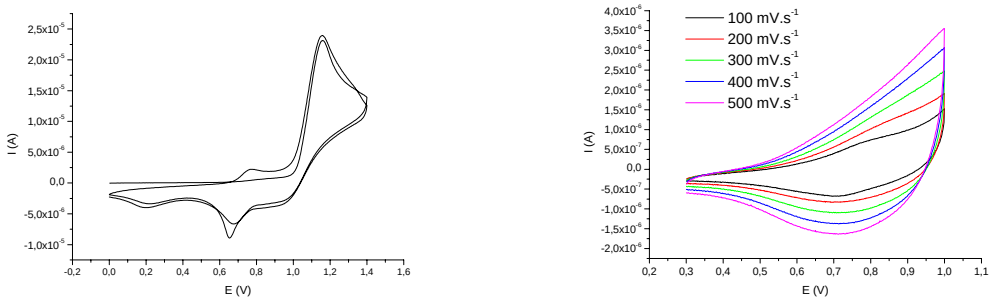
Karbazol'ün Elektrokimyasal Polimerizasyonu: (Lineer polarizasyon)

Karbazolün homopolimerinin oksidasyon grafiği Şekil 4.12'de görülmektedir.



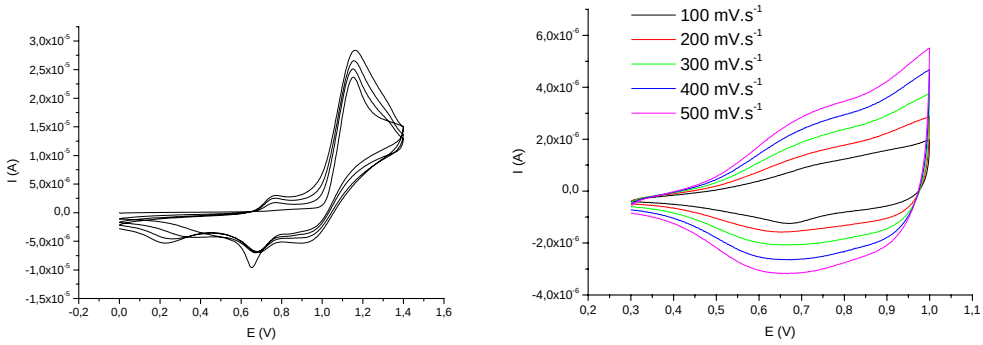
Şekil.4.12: PCz Polimerinin Oksidasyon Grafiği

Cz'ün oksidasyon eğrisine göre PCz'ün oksidasyona başladığı nokta 1,2V olarak bulunmuştur.



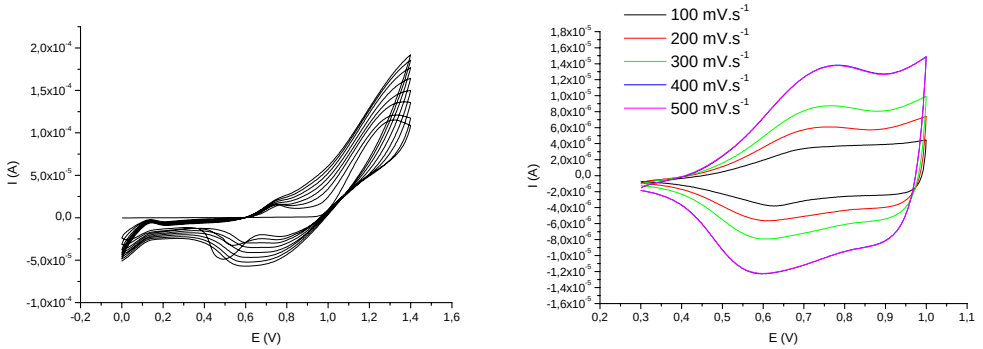
(a) **(b)**

Şekil.4.13: (a) 10^{-3}M Cz monomerinin **2** döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) 2 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon garafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)



(a) **(b)**

Şekil.4.14: (a) 10^{-3}M Cz monomerinin **4** döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) 4 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon garafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)



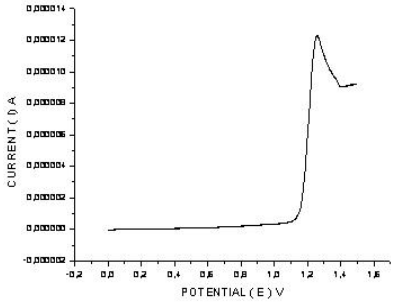
(a) **(b)**

Şekil.4.15: (a) 10^{-3}M Cz Monomerinin **8** Döngü ile Kaplanmış Polimerizasyon Grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) 8 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon garafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)

Karbazol / Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi Komonomerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu:

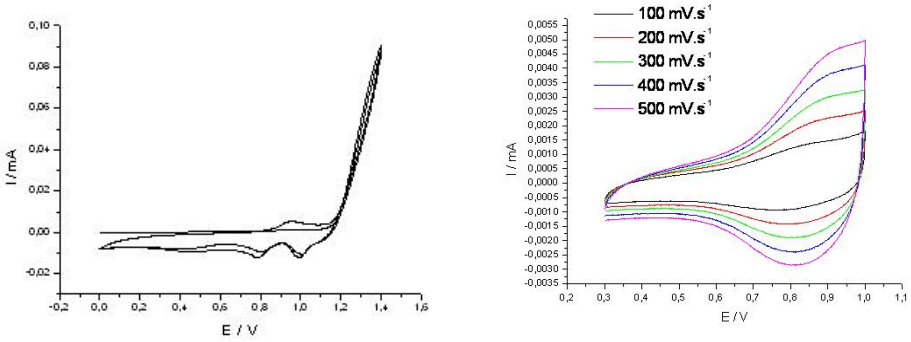
Aşağıda sentezlenen P(Cz/CF-R) kopolimerinin destek elektrolit olarak 0,1M $TBAPF_6/CHCl_2$ içerisinde 10^{-3}M konsantrasyonunda farklı döngü sayısında polimer kaplamaları ve monomersiz elektrolit ortam grafikleri görülmektedir.

Lineer polarizasyon



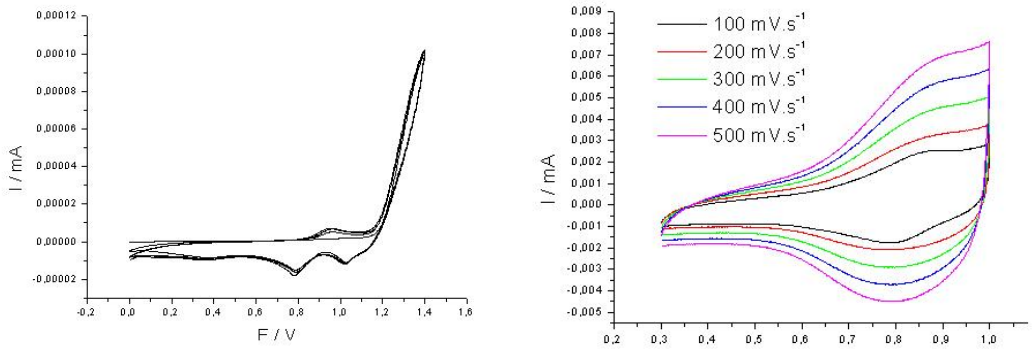
Şekil.4.16: 1x10 $^{-3}$M Cz / CF-R Komonomerinin 0,1M $TBAPF_6$ / DCM Elektroliti İçindeki Polimerizasyon Grafiği

Cz'ün oksidasyon eğrisine göre PCz'ün oksidasyona başladığı aralık 1,2V - 1,8V olarak incelenmiş, oksidasyonun 1,2V'da başladığı bulunmuştur. P(Cz/CF-R)'nin ise oksidasyona başladığı aralık 1,3V olarak beklendiği gibi daha yüksek bulunmuştur. P(Cz/CF-R)'in yapısındaki CF reçinesi oksidasyonun başlamasını geciktirmiştir.



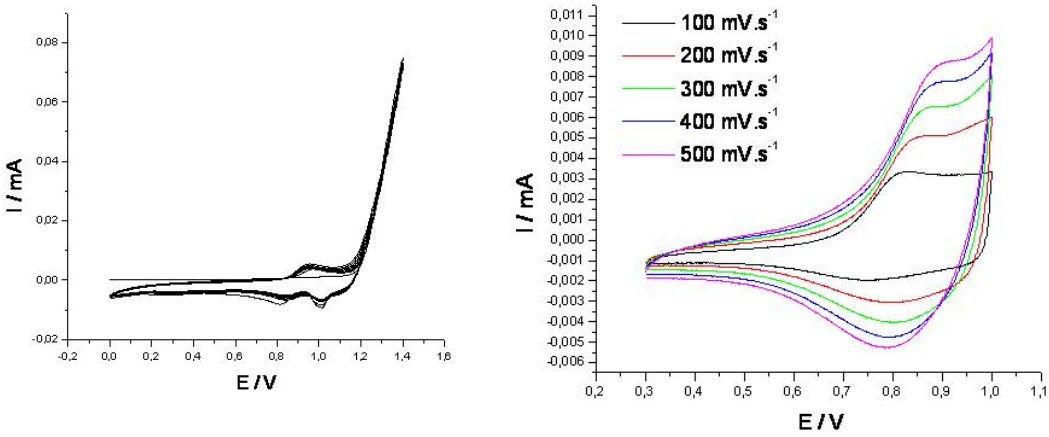
(a) (b)

Şekil.4.17: (a) 10^{-3}M Cz/CF-R komonomerinin **2** döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) 2 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon garafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)



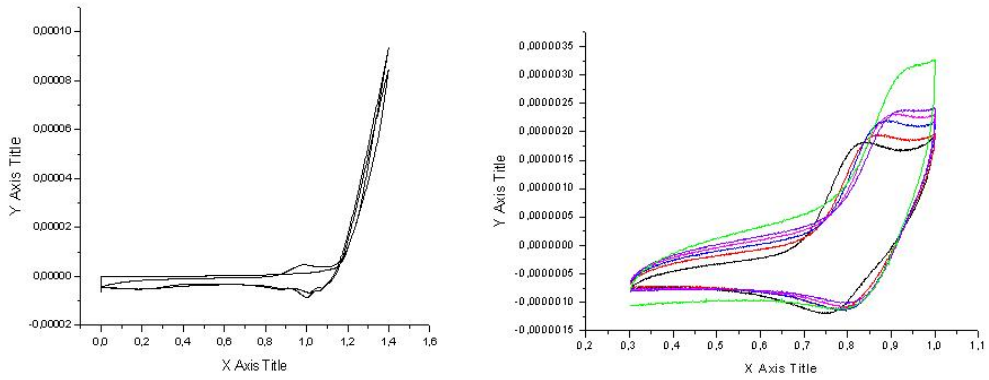
(a) (b)

Şekil.4.18: (a) 10^{-3}M Cz/CF-R komonomerinin **4** döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) 4 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon garafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)



(a) (b)

Şekil.4.19: (a) 10^{-3}M Cz/CF-R komonomerinin **8** döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) 8 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon garafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)



(a) (b)

Şekil.4.20: (a) 5x10^{-3}M Cz/CF-R komonomerinin **2** döngü ile kaplanmış polimerizasyon grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) 2 döngü ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon garafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)

(Cz/CF-R) komonomerinin 10^{-3}M, 0,1M $TBAPF_6/CHCl_2$ potansiyodinamik kaplamalarında en iyi kaplama grafiğinin ve monomersiz elektrolit ortamda kopolimer filmi grafiğinin 8 döngüde olduğu görülmüştür. Her üç kaplama grafiğindeki oksidasyon ve redüksiyon piklerindeki artış aynı oranlardadır. Katodik piklerde pik yoğunluğundaki azar azar artış reaksiyon ürününün zamanla platin elektrot üzerinde toplandığınını göstermektedir. Artan tarama hızıyla anodik ve katodik akımlarda orantılı artış gözlenmektedir.

Karbazolün homopolimeri 0,1M TBAPF6/$CHCl_2$ içinde polimerleştirilmiştir. Sentezlenen komonomerden elektrokimyasal olarak polimerleştirilen P(Cz/CF-R) yapıya giren reçine nedeniyle elekrot yüzeyine daha iyi tutunduğu gözlenmiştir. Doğru akım kaynağında polimerleştirilen PCz homopolimerinin kırılgan yapıda olduğu buna karşılık P(Cz/CF-R) kopolimerinin daha elastik ve yapışkan davranışta olduğu da gözlemlenmiştir.

Aşağıdaki Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da 100 mV/sn tarama hızında P(Cz/CF-R)'nin hesaplanan, oksidasyon potansiyeli, akım oranları, iyonizasyon potansiyeli, elektron ilgisi , bant aralığı enerjisi ve potansiyel farkları görülmektedir. Aynı elektrolit içerisinde 10^{-3}M konsantrasyonunda en iyi sonuçların 8 döngü ile kaplanan polimerin değerleri olduğu görülmektedir.

Hesaplamalar aşağıdaki formüller kullanılarak yapılmıştır. E_{ox} (oksidasyon potansiyeli), monomersiz elektrolit ortamında her 100mV/sn tarama hızında okunmuştur.

Tablo.4.3: $1x10^{-3}$ M Cz / CF-R komonomerinin 0,1M $TBAPF_6$ ortamında (100mV /sn tarama hızında) polimerizasyon grafiğinden elde edilen ΔE, $E_{1/2}$, E_{pa} , E_{pc} ,değerleri

Döngü sayısı	Ep_a(V)	E_{pc}(V)	ΔE(V)	$E_{1/2}$(V)
2 döngü	1,042	0,789	0,253	0,9155
4 döngü	0,943	0,789	0,154	0,866
8 döngü	1,058	0,812	0,246	0,935

Epa ve E_{pc} ile ifade edilen değerler anodik ve katodik pik potansiyelleridir. Kaplama nın yapıldığı ve monomersiz elektrolitin bulunduğu çözeltilerde ayrı ayrı hesaplanmıştır.

$$I_p = E_{ox} + 4{,}4 \qquad \textbf{(4.1)}$$

$$E_a = I_p - E_g \qquad \textbf{(4.2)}$$

Formülü kullanılarak iyonlaşma potansiyeli,elektron ilgisi bulunmuştur.

Tablo.4.4: $1x10^{-3}$ M Cz / CF-R komonomerinin 0,1M $TBAPF_6$ ortamında (100mV /sn tarama hızında) polimerizasyon grafiğinden elde edilen Ea ,E_{ox} , E_g , I_p değerleri

Döngü sayısı	E_{ox}(V)	I_p(eV)	E_g(eV)	E_a(eV)
2döngü	1,042	5,442	2,48	2,962
4döngü	0,943	5,343	2,48	2,863
8döngü	1,058	5,458	2,48	2,978

Tablo.4.5: P(Cz/CF-R) polimerinin monomersiz elektrolit ortamında (100mV /sn tarama hızında) farklı döngü sayıları ile kaplanmış potansiyodinamik polimerizasyon grafiklerinden elde edilen Epa , E_{pc} , ΔE,$E_{1/2}$ değerleri

Döngü sayısı	Ep_a(V)	E_{pc}(V)	ΔE(V)	$E_{1/2}$(V)
2 döngü	0,8836	0,7619	0,1217	0,8227
4döngü	0,8822	0,7871	0,0951	0,8346
8 döngü	0,8277	0,7507	0,077	0,7892

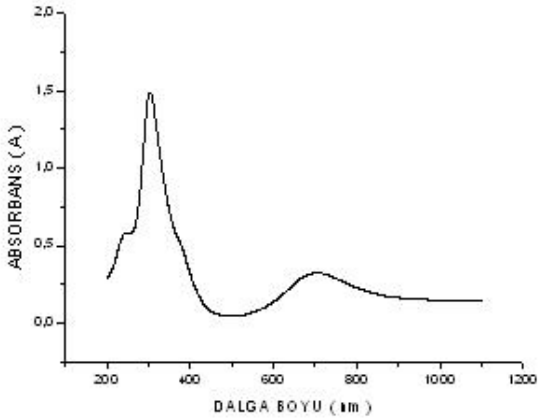
Tablo.4.6: PCz, P(Cz/CF-R), Polimerlerinin monomersiz elektrolit ortamında oksidasyon, iyonizasyon potansiyeli, band aralığı, akım oranları, potansiyel farkı, elektron ilgisi (100mV /sn tarama hızında)

P(Cz/CF-R) Döngü sayısı	E_{ox} (V)	I_p (eV)	E_g (eV)	E_a (eV)	I_a (A)	I_c (A)	$\lvert I_a/I_c \rvert$ (μA)
2döngü	0,8836	5,284	2,48	2,804	$1,4x10^{-6}$	$-9,4x10^{-7}$	1,49
4döngü	0,8822	5,282	2,48	2,802	$2,5x10^{-6}$	$-1,77x10^{-6}$	1,41
8döngü	0,8277	5,228	2,48	2,748	$3,4x10^{-6}$	$-1,9x10^{-6}$	1,79

Polymer	E_{ox} (V)	I_p (eV)	ΔE (V)	Eg (eV)	I_a/I_c (μA)	E_a(eV)
PCz	0,78	5,18	0,1	2,46	1,1	2,72

Tersinirlik pik potansiyelleri arasındaki fark (ΔE) değeri ile belirlenir. ΔE değerinin 60 mV ve üstünde olması tersinirliğin düşük olduğunu göstermektedir. I_a / I_c değeri ise bize anodik ve katodik akım oranlarını verir. Akım konsantrasyonla doğru orantılı olup tarama hızının kareköküyle artmaktadır. Tarama hızı arttıkça akım artacak ve iletkenlik de akımla orantılı olduğundan artacaktır. PCz değerleri ile kıyaslandığında P(Cz/CF-R)'nin oksidasyon ve iyonlaşma potansiyelinin, elektron ilgisinin,akım oranlarının yüksek olduğu görülmektedir. Bulunan değerlerin PCz ile farklılık göstermesinin sebebi de yapıya giren CF reçinesinden kaynaklanmaktadır.

Spektroelektrokimyasal inceleme:



Şekil.4.21: $1x10^{-3}$ M (Cz/CF-R) Komonomerin 0,1 M $TBAPF_6$ İçindeki Spektroelektrokimyasal İnceleme Spektrumu

Spektroelektrokimyasal inceleme, ITO üzerine 0,001 M komonomerin 0,1 M $TBAPF_6$ kullanılarak kaplama yapılması ile gerçekleştirilmiştir. Doplama işlemi yaklaşık 1 dakikada gerçekleştirilmiştir ve ITO üzerinde petrol mavisi film tabakası elde edilmiştir. Polimer filmini nötral haline getirmek için ise yine yaklaşık 1 dakika -1V potansiyel uygulanmıştır. Tersinirliğini kontrol etmek için tekrar +1V'a kadar yükseltgeme yapılmıştır ve spektrumun değişmediği gözlenmiştir. Bu çalışma 200-1100nm arasında yapılmıştır ve spektrumun değişmemesinden reaksiyonun geri dönüşümlü olduğu anlaşılmaktadır. Spektroelektrokimya deneyi kullanılarak band aralığı enerjisinin hesabı (E_g) yapılmıştır.

$$E_g = \frac{1239,84}{\lambda} = 2,48 \ \textbf{eV} \qquad \textbf{(4.3)}$$

λ : Dalga Boyu

Formülüne göre band aralığı enerjisi (E_g) 2,48 olarak hesaplanmıştır. Bant aralığı arttıkça iletkenlik azalmaktadır.

<u>İletkenlik Ölçümü:</u>

İki elektrotlu sistemde platin levha elektrotlar kullanılarak anotta iletken, koyu yeşil polimer eldesi gerçekleştirilmiştir. Bu polimerin iletkenliği aşağıdaki formülü kullanarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{I}{V} 22,064 \qquad \textbf{(4.4)}$$

Tablo.4.7: PCz, P(Cz/CF-R) Polimerlerinin 4.Prop Katı İletkenlik Cihazıyla Ölçülen İletkenlik Değerleri

Polimer	**iletkenlik (S/cm)**
PCz	$4,75x10^{-4}$
P(Cz/CF-R)	$1,0x10^{-5}$
CF-R	$1,0x10^{-7}$

PCz, P(Cz/CF-R) polimerlerinin iletkenlikleri karşılaştığında yapıya giren CF-R'nin yalıtkan özelliğinden dolayı P(Cz/CF-R) düşük bir değerde iletkenlik özelliği gösterdiği görülmektedir.

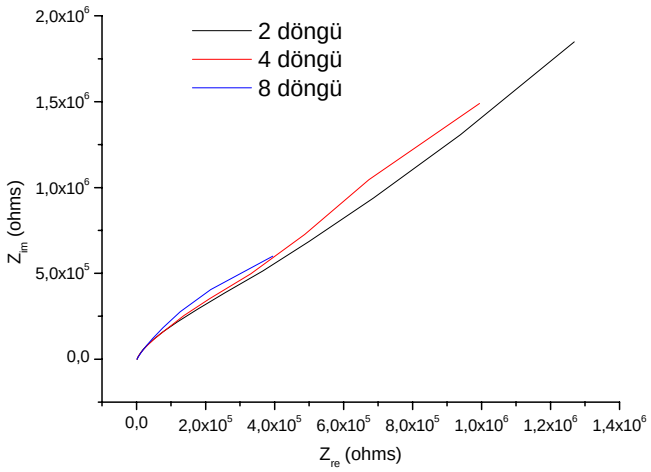
Doplama dereceleri sonuçları :

Tablo.4.8: P(Cz/CF-R) Polimerinin Doplanma Dereceleri

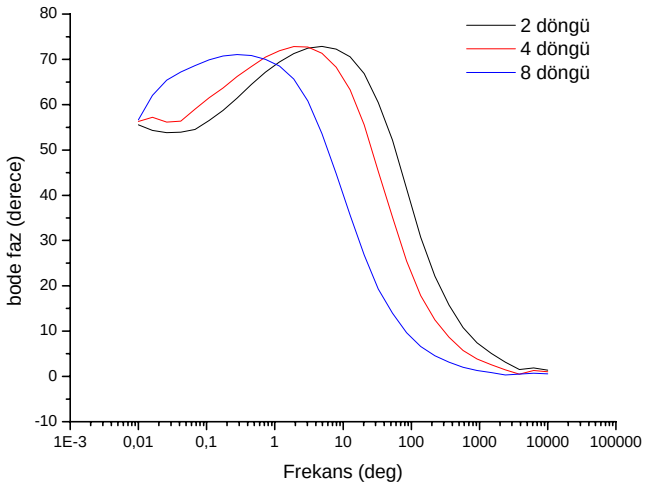
Döngü sayısı	y (Doplama Derecesi)
2 döngü	0,497
4 döngü	0,176
8 döngü	0.02

Kaplama kalınlığı arttıkça yük biriktirme özelliği azalmaktadır. Artan döngü sayısı ile doplama derecesinin azalması yük biriktirme özelliğinin azaldığını göstermektedir. Doplama derecesi düştükçe iletkenlik azalacaktır.

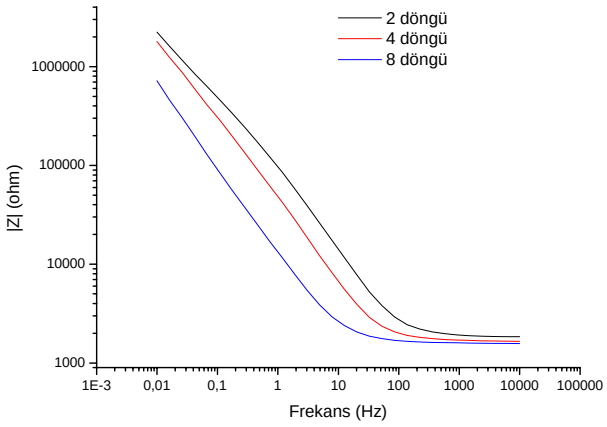
PCz Homopolimerinin Empedans Sonuçları:



Şekil.4.22: 2-4-8 döngü ile kaplanan 10^{-3} M Cz'ün 10mHz-10kHz aralığında Nyquist grafiği (0,1M TBAPF6/CH_2Cl_2 monomersiz elektrolit ortamında)



Şekil.4.23: 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode phase grafiği (0,1M TBAPF6/CH_2Cl_2'de)



Şekil.4.24: 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M TBAPF6/CH_2Cl_2'de)

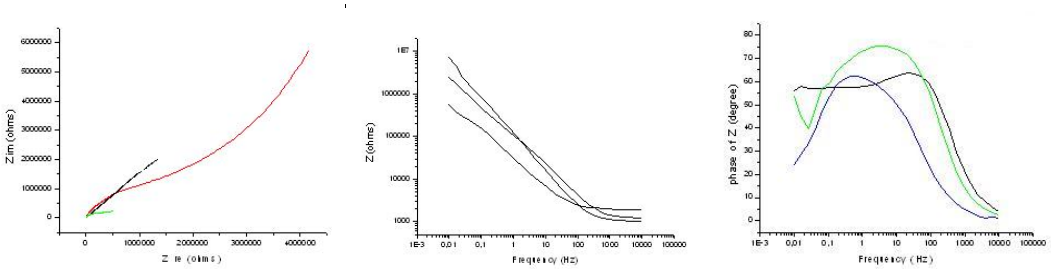
0,1 M monomersiz elektrolit ortamında elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, artan döngü sayısıyla yapılan kaplamalarda empedans (|Z|) değerinin düştüğü buna karşılık çift tabaka kapasitans değerinin (C_{dl}) arttığı Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'te gözlenmiştir. Kaplama kalınlığının artması direnci arttırarak empedansın düşmesine sebep olur. Ayrıca aynı frekans değerinde beklenildiği gibi $|Z_{im}|$ değeri döngü sayısı arttıkça artmıştır. Tablo 4,9'da hesaplanan değerler görülmektedir.

Tablo.4.9:.1x10^{-3} M Cz'ün 0,1M elektrolit içindeki empedans,çift tabaka kapasitans,spesifik kapasitans ve faz açısı sonuçları

PCz		Z(ohm)	θ°	C_{sp}(μF)	C_{dl}(μF)	$\|Z_{im}\|$(ohm)	f_{max}(Hz)
0,1MTBAP 10^{-3}M Cz	2döngü	85660	73	7	12	2242x10^3	10x10^{-3}
	4döngü	42530	73	9	23	1790x10^3	10x10^{-3}
	8döngü	11700	71	0,02	85	7182x10^3	10x10^{-3}

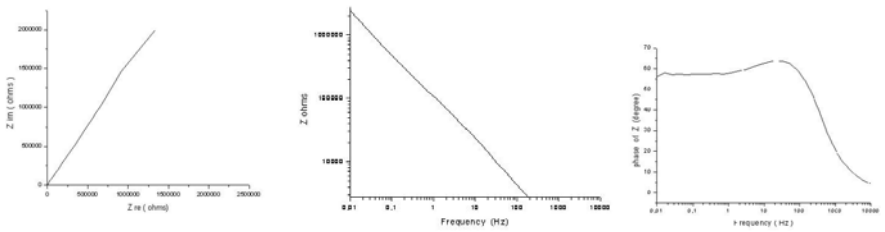
(Cz/CF-R) Polimerinin Destek Elektrolit İçindeki Empedans Ölçümleri:

PCz homopolimeri ve P(Cz/CF-R) kopolimeri için döngülü voltogram ile elde edilen potansiyodinamik kaplamalar 10 mHz-10 kHz aralığında frekans uygulanarak ölçüm yapılmıştır. Döngülü voltogram ile yapılan potansiyodinamik kaplamalar 10^{-3}M konsantrasyonunda monomer çözeltisi TBAPF6/$CHCl_2$ destek elektrolitinde incelenmiştir. Ölçümler sonucu C_{dl} (çift tabaka kapasitansı), C_{sp}(spesifik kapasitans), Z (empedans), θ^o (faz açısı) değerleri hesaplanmış ve karşılaştırmaları yapılmıştır.



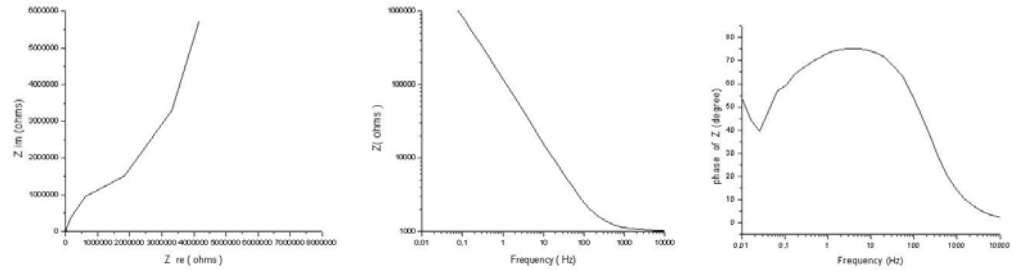
(a) (b) (c)

Şekil.4.25: (a) 1x10 $^{-3}$M komonomerin 0,1M $TBAPF_6$ içinde 2-4-8 döngü ile kaplanmış polimerinin 10mHz-10kHz aralığındaki Nyquist, (b) Bode ,(c) Bode Phase grafiği
Siyah eğri: 2 döngü, pembe eğri: 4 döngü ,yeşil eğri: 8 döngü



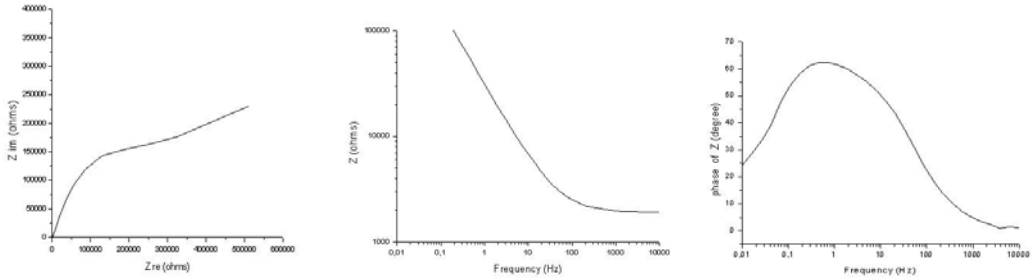
(a) (b) (c)

Şekil.4.26: 1x10^{-3} M komonomerin 0,1M $TBAPF_6$ içinde 2 döngü ile kaplanmış polimerinin (a) nyquist, (b) bode, (c) bode phase grafikleri



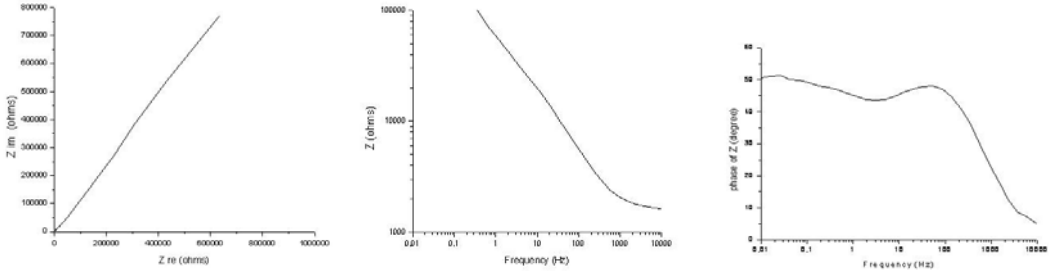
(a) (b) (c)

Şekil.4.27: 1x10^{-3} M Komonomerin 0,1M $TBAPF_6$ İçinde 4 Döngü ile Kaplanmış Polimerinin (a) Nyquist, (b) Bode, (c) Bode Phase Grafikleri



(a) (b) (c)

Şekil.4.28: 1x10^{-3} M Komonomerin 0,1M $TBAPF_6$ İçinde 8 Döngü ile Kaplanmış polimerinin (a) Nyquist, (b) Bode, (c) Bode Phase Grafikleri



(a) (b) (c)

Şekil.4.29: 5x10^{-3} M komonomerin 0,1M $TBAPF_6$ İçinde 2 Döngü ile Kaplanmış Polimerinin (a) Nyquist, (b) Bode, (c) Bode Phase Grafikleri

Tablo.4.10: Potansiyostatik yöntemle bulunan $1x10^{-3}$ M ve $5x10^{-3}$ M (Cz/CF-R) komonomeri 0,1M $TBAPF_6$ içindeki empedans değerleri

Döngü sayısı 1×10^{-3} M	Faz Açısı (Derece)	$\|Z\|$ $x10^3$ Ω	C_{dl} (μF)	fmax(mHz)	C_{sp} (μF)
2 döngü	63,60	125,893	7,94	10	8,04
4 döngü	75,21	118,230	8,46	10	2,79
8 döngü	62,27	30,968	32,3	10	69,3

Döngü sayısı 5×10^{-3} M	Faz Açısı (Derece)	$\|Z\|$ $x10^3$ Ω	C_{dl} (μ F)	Fmax(mHz)	C_{sp} (μ F)
2 döngü	51,23	63,096	15,8	10	2,06

Artan kaplama sayılarıyla empedans(Z) değerlerinin azalıp, kapasitans (C_{dl}) özelliğinin arttığı Tablo 4.10'da gözlenir. 8 döngüde ki belirgin düşme kaplamanın kararsız olduğunu göstermektedir. Kaplama kalınlığı arttıkça empedans düşecek ve çift tabaka kapasitans değerinde artma gözlenecektir. Bu da direncin arttığını göstermektedir.

Konsantrasyonun 5 kat artması sonucu empedans değerinde 2 döngüde yaklaşık 2 kat bir azalma gözlenmiştir.

5. SONUÇ

Sonuçta organik çözücülerde çözünür, floresans özellikli, yeni modifiye ketonik reçine sentezi yanında, karbazol-siklohekzanon formaldehit reçinesi yeni bir komonomerdir. Bu komonomer CAN varlığında oksidatif ve elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilerek iletken polimer sentezinde kullanılmıştır.

Karbazol floresans özellik taşımayan bir monomer olmasına rağmen yapıya N-H grubundan reçineye bağlanmasıyla floresans özellikte komonomer elde edilmiştir.
Elde edilen polimerin PCz'e göre çözünürlüğü fazladır. Kırılgan olan PCz'e göre gözle görülür yapışkanlıkta ve esneklikte polimer elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Ustamehmetoğlu, B., Kızılcan, N., Saraç, A.S. ve Akar, A.,** J.of Appl. Polym. 82**,** 1106 (2001)

[2] **Kızılcan, N., Ustamehmetoğlu, B., Öz, N.,Saraç, A.S. ve Akar**, **A.,** J.of Appl. Polym. Sci. (89, 2896,2003)

[3] **Galioğlu, O., Göçmen, A.,Saraç, A.S.ve Akar**, **A.,** J.of Appl. Polym. Sci., **39**,16657 (1990)

[4] **Çolak,C.,** 2003., *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[5] **Nielsen, A.T. ve Houlihan, W.J.** 1968., Aldol Condensation ,Organik Reactions, John Wiley and Sons. Vol.16, (1-40)

[6] **Talınlı, E.N.,** 1986. Hidroksi Ketonların Fenolik Bileşiklerle Reaksiyonu, *Doktora Tezi, ,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[7] **Ho, P.T.,**1979., Aldol Reaction of Lineer Aldehydes with Formaldehyde, Can. J. Chem. 57,381

[8] **Masataka ve N., Yasuhiro, O.,** 1970., Aldol Condensation of Isobutilaldehyde with Formaldehyde, C.A. (73) , 34798

[9] **Tummes, H., Gerhard, S.,** 1972., Hydroxy Pivalaldehyde, Ger. Offen 2045, 669

[10] **Matthaei, S. S. , Holger, G.,**1990., Dekorative Coating for Candles, C. A. Vol. 113 p99531k.

[11] **Cung, W., Blank, Norman, E.,**1990., (Grace W.R. and Co), Eur.Pat.Appl. E. P 364738 10 pp, Caster oil based polyoxyalleylene-polyurethanes for underbody coating and the like , C.A. Vol. 113 p 99531k

[12] **Akar, A., and Öztürk, T.,** 1988.,Modification of Cyclohexanon-Formaldehyde Resin, Die Angew. Macromolecular Chemie 156, 49-58

[13] **Dehler, M. ve Holmberg, K.** ,1987., High Solids Alkyd Resins, 56-72

[14] **Akar, A., Acuner,A., Hızal, G.ve Öztürk, T.,**1989., Copolymer of Cyclohexanon-Formaldehyde Resin and Polystyrene, Die Angew. Macromol.Chem.

[15] **Kızılcan, N**. ve **Akar, A.,** 2005., Modification of Cyclohexanone-Formaldehyde Resin with Silicone Tegomers, J. Appl. Polym. Sci. 98, 97-101

[16] **Tampküpeli, Ö.,** 2004., Floresans Özellikli Ketonik Reçineler Sentezi ,Özlem Tampküpeli *Yüksek Lisans Tezi,* İTÜ Fen Bilimleri Ens.İstanbul

[17] **Uyanık, N., Yıldırım, H., Kızılcan, N. ve AKAR, A.,**1991., Preparation of Block and Graft Copolymers by Peroxycarbomates,Angew. Makromol. Chem., 191 1-13.

[18] **Uyanık, N., Kızılcan, N., Akar, A.,**1998., ABA Type Block Copolymers containing Poly(dimethylsiloxane) and Ketonic Resin, J. Appl. Polym. Sci. 67, 643

[19] **Kızılcan, N., Mecit, O., Uyanık, N., AKAR , A.,** 2000, Block Copolymers of Styrene Containing Oligomeric Esters of Terphthalic Acids, J. Appl. Polym.Sci., 76,648-653.

[20] **Uyanık, N.,Yalçınkaya , H.,Kızılcan, N., 2001,** Poly (dimethyl siloxane) - Containing Five-Block-Copolymers: Effects of Resin Blocks, Surface Coatings International Part B:Coating Transactions,84,B4,243-336

[21] **Kızılcan, N.**,1999, Ketonic Resins As Free Radical Photoinitiators,

J. Appl. Polym.Sci., 72, 927-934.

[22] **Kızılcan, N.,** Akar, A., 2002, Oligomeric Benzoin Photoinitiators, J. Appl.

Polym.Sci., 85(3),500-508

[23] **Ergun, S., Kızılcan, N., Önen, A.,**2006., Block Copolymers Of Cyclohexene Oxide And Ketonic Resins Via Condensation And Promoted Catonic Polymerization, J. Appl. Polym. Sci.

[24] **Daşkın, D.**, 2005., Floresans Özellikli Ketonik Reçineler Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[25] **Ustamehmetoğlu, B., Saraç, S., Kızılcan, N., Akar, A.,** 2004., Electroinduced Oxidative Copolymerization of N-Vinyl Carbazole with Methyl Ethyl Ketone Formaldehyde Resin, Polymers for Advanced Tech. 15(7), 365-369

[26] **USTAMEHMETOĞLU, B., Kızılcan, N., SARAÇ, S.,AKAR, A.,**2004., Electrochemical Copolymerization of Carbazole, Ethylcarbazole and N-Vinyl Carbazole with Methyl Ethyl Ketone- Formaldehyde Resin, Int. J. Polymeric Materials 53: 1-12

[27] **F. Goppelsroeder**, *Die Internationale Electrotechnische Ausstellung* **18** (1891) 978; **19** (1891) 1047.

[28] **W. A. Little**, *Phys. Rev.* **134** (1964) A 1416.

[29] **R. Greene, G. B. Street, L. J. Süter**, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 577.

[30] **H. Shirakawa, S. Ikeda,** *Polym. J. (Tokyo)* **2** (1971). T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12,** (1974) 11.

[31] **A. J. Heeger et al.,** *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 578 – 580.

[32] **H. Schäfer**, Dissertation, Universität Göttingen, Göttingen 1983.

[33] **S. Pekker, A. Janossy in T. A. Skotheim (ed.):** *Handbook of Conducting Polymers,* **vol. 1,** M. Dekker, New York 1986, p. 45.

[34] **N. C. Billingham, P. D. Calvert,** *Adv. Polym. Sci.* **90** (1989) 4.

[35] **R. H. Baughman, L. W. Shacklette in W. R. Salaneck, D. T. Clark, E. J. Samuelsen (eds):** *Science and Applications of Conducting Polymers,* A. Hilger, New York 1990, p. 47.

[36] **T. A. Skotheim (ed.):** *Handbook of Conducting Polymers,* vol. 1, Marcel Dekker, New York 1986.

[37] **J. R. Ellis:** "Commercial Applications of Intrinsically Conducting Polymers," in p. 489.

[38] **S. Hünig et al., *Z. Naturforsch.*** *A Phys. Phys. Chem. Kosmophys.* **44 A** (1989) 825;*Synth. Met.* **27** (1988) B 181.

[39] **A. G. MacDiarmid, R. B. Kaner**: "Electrochemistry of Polyacetylene, Application to Rechargeable Batteries," p. 689.

[40] **BASF, EP 0 206 133 Al**, 1986 (H. Naarmann, W. Heckmann).BASF Plastics, Research and Development KVX 8611, Ludwigshafen, Oct. 1986.R. Bittihn, *Makromol. Chem. Symp.* **8** (1987) 51.

[41] **H. J. Mair, S. Roth (eds.):** *Elektrisch leitende Kunststoffe,* Hanser Verlag, München 1989, pp. 59, 89, 105, 137, 149, 237.

[42] **J. Kanicki:** "Polymeric Semiconductor Contacts and Photovoltaic Applications," in [124] p. 543.

[43] **K. Soga, S. Ikeda**: "Catalytic Properties of Conducting Polymers," in [22] p. 661.

[44] **G. Weddingen, H. Suhr** in p. 545.

[45] ***Nobel Symp.*** NS 81, June 12 – 18, 1991, Lulea, Sweden.

[46] **D. T. Clark** inp. 161.

[47]**.Joseph Wang**, "Study of electrot reactions" Analytical Electrochemistry, Second Edition 2000 Wiley-VCH

[48] **Walter, G.W.,** 1986. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals, *Corrosion Science*, **26** , 681.

[49] **Robert Cottis and Stephen Turgoose**,Electrochemical Impedance and Noise, *NACE International,* 1440 South Creek Drive, Houston, TX 77084-4906.

[50] **E. Barsoukov, J.R. Macdonald**, 2005. Impedance Spectroscopy; Theory,Experiment, and Applications, 2nd eds., *Wiley Interscience Publications*.

[51] **A.J. Bard, L.R. Faulkner**, 2000. Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, Wiley Interscience Publications .

[52] **J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kendig**, 1993. Electrochemical Impedance; Analysis and Interpretation.

[53] **F. Geenen, PhD thesis, TU-Delft**, 1990. Characterization of Organic Coatings with Impedance Measurements; *A Study of Coating Structure, Adhesion and Underfilm Corrosion*.

[54] **C. Gabrielle, Solartron Instrumentation Group**, 1980. Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis.

[55] **M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters,** Plenum Press, 1984.*Comprehensive Treatise of Electrochemistry;* **9,** *Electrodics: Experimental Techniques*; E. Yeager, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani, Chapter 4 AC Techniques".

[56] **Mansfeld, F**.,1990. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigation Methods of Corrosion Protection, *Electrochimica Acta*, **35**, 1533.

[57] **Kendig, M., J. Scully,** 1990. Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals, *Corrosion*, **46,** 22.

[58] **Fletcher, S.** 1994**,** Tables of Degenerate Electrical Networks for Use in the Equivalent-Circuit Analysis of Electrochemical Systems, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1823.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1998 yılında Küçükçekmece Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2000 yılında Kocaeli Üniversitesi'ni kazandı. Kocaeli Üniversitesi'nden Haziran 2004'te Kimyager olarak mezun oldu. Temmuz 2004'te İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik programında yüksek lisans eğitimine başladı. Aralık 2006'da özel sektörde çalışmaya başlayan Banu HOCAOĞLU halen özel sektörde çalışmaktadır.