



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ÇAPRAZ BAĞLI POLİANİLİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE
KARAKTERİZASYONU

HAZAL ALTUNTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/ HATAY

EYLÜL / 2010



MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ÇAPRAZ BAĞLI POLİANİLİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE
KARAKTERİZASYONU

HAZAL ALTUNTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Antakya/ HATAY

EYLÜL / 2010

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇAPRAZ BAĞLI POLİANİLİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE
KARAKTERİZASYONU

HAZAL ALTUNTAŞ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK danışmanlığında hazırlanan bu tez 16/09/2010 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK
Başkan

Prof. Dr. Ali DÖNDAŞ
Üye

Doç. Dr. Tuncay ÖZYILMAZ
Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Necat Ağca
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 1001-Y-0102

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirislerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

ÇAPRAZ BAĞLI POLİANİLİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Sunulan çalışmada; m- ve o-aminofenol, amonyum persülfat katalizörlüğünde değişik koşullarda kimyasal yöntem kullanılarak polimerleştirilmiştir. Elde edilen poli-o-aminofenol ve poli-m-aminofenol için optimum polimerleşme koşulları; sıcaklık, sentez süresi, monomer miktarı ve yükseltgen miktarı belirlenmiştir. Optimum koşullardaki verim hesaplanmıştır.

Elde edilen polimerlerin molekül yapıları yapılan analiz sonuçları değerlendirilerek aydınlatılmıştır. Elde edilen o- ve m-aminofenol zincirlerinde var olan –OH grupları bir diasitle esterleştirilmeye çalışılmıştır. Ancak o- aminofenoldeki birbirine yakın olan –OH ve –NH₂ grupları tepkimeye girerek merdiven şeklinde bir yapı oluşturmuştur. m-aminofenolde ise –OH grupları serbest kalmış ve bir diasit olan süksinik asitle esterleştirilerek çapraz bağlanmıştır.

Poli-o-aminofenol, poli-m-aminofenol ve çapraz bağlı poli-m-aminofenolün FTIR spektrumları karşılaştırılarak yapıları aydınlatılmıştır. Termal analiz yöntemleri (TGA ve DSC) kullanılarak ısıl kararlılıkları araştırılmıştır. Yüzey morfolojileri ise SEM analizleri ile incelenmiştir.

2010, 74 sayfa

Anahtar Kelimeler: polianilin, aminofenol, çapraz bağlanma, esterleşme, FTIR, termal analiz, SEM.

ABSTRACT**ROSS-LINKED OF POLYANILINE DERIVATE'S SYNTHESIS
and
CHARACTERIZATION**

In the work presented; m- and o-aminophenol are polymerized using chemical methods in different conditions in ammonium persulfate catalyst. Conditions of optimum polymerization for the poly-o-aminophenol and poly-m-aminophenol obtained; heat, synthesis duration, quantity of monomere and oxydizing agent are found out. Result in optimum conditions is measured.

Probable molecule structures of the polymers obtained are illuminated by appreciating the results of analysis. –OH groups existing in the chains of o- and m-aminophenol obtained are attempted to be esterified with diacid. But those –OH and –NH₂ groups close to eachother formed a structure like stairs by reaction. m-aminophenol's –OH groups are free and esterified by succinic acid for crosslinked.

Structures are illuminated by comparing FTIR spectrums of poly-o-aminophenol, poly-m-aminophenol and crosslinked poly-m-aminophenol. By using thermal analysis methods stability of heat is illuminated. Surface morphology is examined with SEM analysis.

2010, 74 pages

Keywords: polyaniline, aminophenol, crosslinking, esterification, FTIR, thermal analysis, SEM.

ÇİZELGELER DİZİNİ

	sayfa
Çizelge 1.1 o-aminofenolün fiziksel özellikleri	25
Çizelge 1.2 m-aminofenolün fiziksel özellikleri	25
Çizelge 1.3 p-aminofenolün fiziksel özellikleri	26
Çizelge 3.1 Poli-o-aminofenolün sentez koşulları	46
Çizelge 3.2 Poli-m-aminofenolün sentez koşulları	46
Çizelge 4.1 Poli-o-aminofenolün karakteristik FTIR bantları	52
Çizelge 4.2 Poli-m-aminofenolün karakteristik FTIR bantları	54
Çizelge 4.3 Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün karakteristik FTIR bantları	55
Çizelge 4.4 m-aminofenol–süksinik asit ürününün karakteristik FTIR bantları	57
Çizelge 4.5 Poli-o-aminofenolün, poli-m-aminofenolün ve ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün TGA sonuçları	62
Çizelge 4.6 Poli-o-aminofenolün, poli-m-aminofenolün ve ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün DSC sonuçları	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Amorf ve Yarı- kristal polimerlerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri.	10
Şekil 1.2. Anilinin oluşum mekanizması	11
Şekil 1.3. Anilinin kimyasal polimerleşme tepkimeleri	14
Şekil 1.4. Anilinin elektrokimyasal polimerleşme tepkimeleri	17
Şekil 1.5. Halka yan gruplu polimerler	18
Şekil 1.6. Aminofenollerin oluşum mekanizması	22
Şekil 1.7. Parasetamolün oluşum mekanizması	28
Şekil 1.8. Perkin-Elmer TGA Cihazı	31
Şekil 1.9. Perkin Elmer Diamond marka DSC cihazı	32
Şekil 1.10. Fourier Transformu Infrared Spektroskopisi	33
Şekil 1.11. Taramalı Elektron Mikroskopu	34
Şekil 3.1. Polimer Sentez Düzeneği	44
Şekil 3.2 Polimerin hazırlanma akış diyagramı	45
Şekil 4.1 Poli-o-aminofenolün molekül yapısı	48
Şekil 4.2. Poli-o-aminofenolün görüntüsü	48
Şekil 4.3. Poli-m-aminofenolün molekül yapısı	49

Şekil 4.4. Poli-m-aminofenolün görüntüsü	49
Şekil 4.5. m-aminofenol-süksinik asit ürününün molekül yapısı	50
Şekil 4.6. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün molekül yapısı	50
Şekil 4.7. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün görüntüsü	51
Şekil 4.8. Poli-o-aminofenolün FTIR spektrumu	52
Şekil 4.9. Poli-m-aminofenolün FTIR spektrumu	53
Şekil 4.10. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün FTIR spektrumu	55
Şekil 4.11. m-aminofenol-süksinik asit ürünün FTIR spektrumu	56
Şekil 4.12a. Poli-o-aminofenolün SEM görüntüsü	58
Şekil 4.12b. Poli-m-aminofenolün SEM görüntüsü	58
Şekil 4.12c. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün SEM görüntüsü	59
Şekil 4.13. Poli-o-aminofenolün TGA termogramı	60
Şekil 4.14. Poli-m-aminofenolün TGA termogramı	61
Şekil 4.15. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün TGA termogramı	61
Şekil 4.16. Poli-o-aminofenolün DSC termogramı	63

Şekil 4.17. Poli-m-aminofenolün DSC termogramı 63

Şekil 4.18. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün DSC termogramı 64

1. GİRİŞ

1.1. Polimerlerin Tarihsel Gelişimi

Polimerler çevremizdeki canlı veya cansız doğada çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Bu maddelerin oluşumu ve kullanımını insanlık tarihi kadar eskidir. İnsanlar yüzyıllardır bu maddelerin bileşimi ve yapısı hakkında en basit bir bilgiye bile sahip olmadan onlardan çeşitli amaçlarla yararlanmışlardır. Yüz yıllar boyunca yün, pamuk, deri ve ağaçlar insan yaşamında temel gereksinimleri karşılayan doğal araçlar olmuşlar ve halen de olmaktadır.

Bunun yanı sıra, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli bir rol oynamaktadır. Bitkilerde bulunan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, lignin, protein, pektin vb. maddeler birer doğal polimerdir.

Polimerler cansız doğada yaygın olarak bulunurlar. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten ibarettir. Elmas ve grafit de saf karbondan oluşmuş polimerlere birer örnektir.

Polimerlerin endüstride ilk kullanımları Prestley'in 1770 yılında, kağıt üzerindeki işaretleri sildiği için 'rubber' dediği doğal kauçuğun üretilmesi ile başlamıştır. Fisher, Todd, Watson ve Kreal tarafından proteinlerin ve nükleik asitlerin yapılarının incelenmesi ve onlardan bazılarının sentezlenmesi polimer kimyasında yeni ufuklar açmıştır. Bu gelişmeleri Goodyear'ın vulkanizasyonu bulması, stirenin polimerleştirilmesi (1839), selüloz asetatın keşfi (1865), fenolik reçinelerin ilk üretimi (1907), Flory tarafından uzun zincir polimerleşmesinin tepkime mekanizmasının ve doğrusal polimerlerde dallanma mekanizmasının açıklanması (1937), Swarc tarafından canlı polimer sentezi (1950'ler), NMR'ın polimer yapı analizinde kullanılması (1960'lar) ve polimerlerde ağ yapılarının keşfi (1970'ler) takip etmiştir (Kurbanova, 1996)

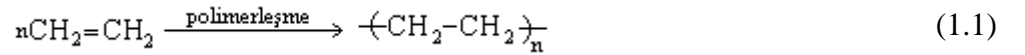
Polimerler, hafif, kolay işlenebilen, korozyona karşı dayanıklı, elektriği ve ısıyı iyi yalıtan, iyi bir yüzey kalitesine ve görünümüne sahiptirler. Bu nedenle polimerler; gömlekten (poliester), kazağa (orlon), yer karolarından (PVC), tükenmez kalem ve diş fırçasına, sağlık için kullanılan enjektör, plastik boru, röntgen filmi, hatta yapay organa (polistiren) kadar birçok dalda kullanılmaktadır.

Son yıllarda ise, bazı polimerler üzerinde çeşitli kimyasal değişiklikler yapılarak iletken hale getirilmiştir. Kimyasal işlemlerle bazı polimerlerin iletkenliği çok büyük miktarda arttırılmıştır. Örneğin; poliasetilen, polipirol, poli(p-fenilen), politiyofen, polianilin gibi konjuge çift bağ içeren polimerlerin iletkenliği yarı iletken seviyesine yükseltilmiştir. Bu polimerlerin iletkenliğini arttırmak için çalışmalar sürdürülmektedir.

Polianilin türevlerinin kimyasal özellikleri, polianiline benzediği için dikkat çekmektedir. Ayrıca genel organik çözücülerde polianiline kıyasla daha iyi çözündüklerinden işlenmeleri daha kolaydır. Aminofenoller de bunlardan biridir. Pek çok kullanım alanına sahip olan aminofenoller yükseltgenebilen $-NH_2$ ve $-OH$ gibi iki gruba sahiptir. Yani hem bazik hem de asidik özellik gösterirler. Bu aminofenolleri anilinden ayıran en önemli özelliktir.

1.2. Polimerlerin Sentez Çeşitleri

Polimerler; çok sayıda monomer adı verilen aynı veya farklı atomik gruplarının kimyasal bağlarla, az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli-yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Monomerleri birbirine bağlayan tepkimelere *polimerleşme tepkimeleri* denir. Monomer ve polimer tanımları basit bir yapay polimer olan polietilen örneğiyle şöyle açıklanabilir:



Burada "*n*" *polimerleşme derecesi* olup bir polimer zincirindeki monomer (ya da mer) sayısını ifade ettiği bilinmektedir.

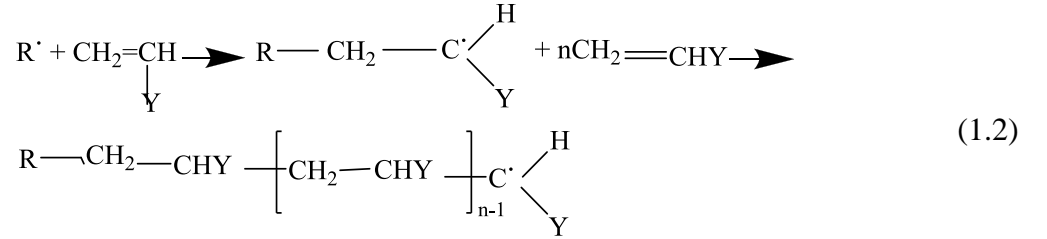
Uzun polimer zincirlerinin oluşma olasılığı gelişi güzel dağılmış monomerlerinkinden daha düşüktür. Dolayısıyla monomer \rightarrow polimer yönünde entropide bir azalma söz konusudur. Bu durumda polimerleşmenin oluşabilmesi için sistem yüksek enerjili durumdan düşük enerjili duruma geçmelidir. Başka bir ifade ile tüm polimerleşme tepkimeleri ekzotermiktir. Tepkime sonucu ortaya çıkan ısı miktarı ise değişebilmektedir

Polimer sentezi Carothers sınıflandırmasına göre; Zincir (katılma) polimerleşmesi ve Kondenzasyon (basamaklı) polimerleşmesi olmak üzere iki grupta incelenir (Pişkin, 1987).

1.2.1. Zincir Polimerleşmesi

Bu tür polimerleşmede monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar (Pişkin, 1987).

Polimerleşmenin oluşabilmesi için aktif bir merkeze (R') ihtiyaç vardır. Bu aktif merkez serbest bir radikal, katyon ya da anyon olabilir.

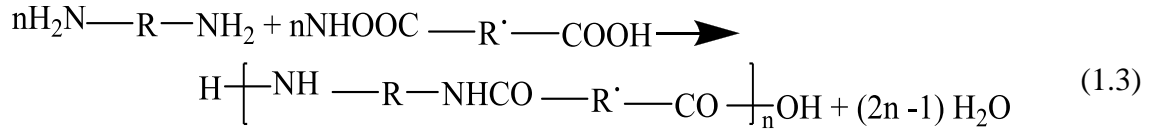


Burada Y; hidrojen, alkil, aril, nitril, ester, asit, keton, eter, halojen gibi bir grup ya da bir atom olabilir. Bu katılma tepkimesinin durması, ya etkin merkezin yok olması ya da başka bir zincire aktarılması ile olur. (Özdemir, 1998)

Zincir polimerleşmesinde polimer zincirleri çok kısa sürede (0,1 saniye gibi) yüksek molekül ağırlığına (10^5 ve 10^7) ulaşır. Tepkimenin başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer \rightarrow polimer dönüşümü artar; ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı yaklaşık olarak değişmez (Pişkin, 1987).

1.2.2. Kondenzasyon Polimerleşmesi

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki çok fonksiyonlu grup içeren monomerlerin genellikle küçük bir molekül çıkararak tepkimeye girmesiyle elde edilir. Örneğin poliamidler, tepkimeye giren diamin ve diasitlerden su ayrılmasıyla aşağıdaki tepkimeye göre oluşurlar:



Burada R ve R', alifatik ya da aromatik bir grup olabilir. Poliamid formülünde parantez içindeki birim, polimer zincirinde çok sayıda yinelenir ve *yinelenen birim* ya da *temel birim* adını alır (Çolak, 1984).

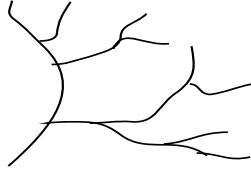
Burada en önemli koşul monomerin çok fonksiyonlu gruplar içermesidir. "OH", "COOH", "NH₂" vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme vb. gibi tepkimelerle genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ vb. gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar (Pişkin, 1987). Oluşan polimerler farklı yapıda olabilirler. Bu polimerler aşağıda gösterilmiştir.



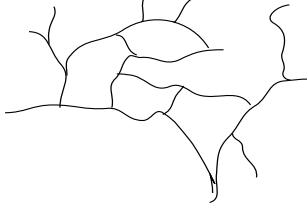
(a) sarmal lineer polimer



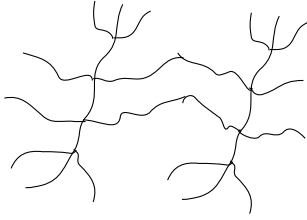
(b) düşük oranda dal içeren polimer



(c) yüksek oranda dal içeren polimer



(d) ağ yapılı polimer



(e) çapraz bağlı polimer

Vinil grupları, konjuge dienler, karbonil grupları ve halkalı yapı içeren monomer moleküllerinde fonksiyonlu grup sayısı molekül başına ikidir. Yani iki fonksiyonlu monomerlerdir. Bu monomerler genellikle doğrusal polimerler meydana getirir (örnek-b). (Saunders, 1973)

Polikondenzasyon tepkimesine uğrayan monomer moleküllerinde fonksiyonlu grup sayısı molekül başına ikiden fazla ise üç-boyutlu bir polimerik yapı elde edilir. Bu tür polimerlerin yapıları doğrusal polimerlerden çok daha karmaşıktır. Polimerleşme ortamında bulunan monomerlerden en az biri üç fonksiyonlu ise önce bir dallanma görülecektir (örnek-c). Bazen bir polimer molekülündeki bir veya birkaç dal diğer polimer moleküllerine bağlanır ve bir ağ yapısına yol açar. Üç boyutlu polimerleşme, tepkime karışımında sonsuz büyük bir polimer şebekesinin meydana gelmesi, bir başka deyimle bir jel oluşması ile sonuçlanabilir (örnek-d). (Baysal, 1994)

Konjuge dienlerin ve bazı vinil monomerlerin polimerleşmesinde bazı dallanmalar meydana gelir (örnek-b). Bu şekildeki iki polimerin bir araya gelmesiyle çapraz bağlı yapı meydana gelir (örnek-e) (Saunders, 1973)

Polikondenzasyon polimerleşmeleri “basamaklı polimerleşme” olarak adlandırılır. Çünkü bu tür polimerleşmelerde önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimerin zincir boyu uzar. Bu özellik kondenzasyon polimerleşmesi ile zincir polimerleşmesi arasındaki en önemli farktır.

Polikondenzasyon tepkimelerinin başka bir özelliği de tepkimelerin tersinir olmasıdır. Tepkime ürünlerinin ortamdaki uzaklaştırılması ile tepkime polimer yönüne kayar ve böylece ürünün molekül ağırlığı yükseltilir. Bu türde tepkimeye girecek fonksiyonel gruplar eşdeğer miktarda kullanılmazsa yüksek molekül ağırlığına çıkılamaz (Pişkin, 1987)

1.3. Polimerin Üretim Yöntemleri

Endüstride uygulanan polimerleştirme yöntemi, monomerin yapısına, sentezlenen polimerin kullanım alanına ve maliyetine uygun olarak seçilir. Endüstride en çok kullanılan dört polimerleşme; kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon polimerleşmesidir.

1.3.1. Kütle Polimerleşmesi

Kütle polimerleşmesinde, tepkime kabında yalnız saf monomer ve başlatıcı bulunur. Bu proseste monomer ısıtılarak, ultraviyole ışınların etkisi ile, veya başlatıcılar ilave edilerek polimerleştirilir.

Kütle polimerleşme tepkimeleri ekzotermik olduğundan ortamın devamlı karıştırılması gerekir. Bu sistemde polimerleşme ile beraber ortamın viskozitesi artar ve karıştırmak imkansız hale gelebilir. Bu yüzden homojen bir ısı yayılımı sağlanamaz ve sıcaklık kontrolü zorlaşır. Tepkime ortamının sıcaklığının değişmesi, elde edilen polimerin molekül ağırlığının azalmasına sebep olur. Onun için kütle polimerleşmesi, önce %30-35 dönüşüme kadar düşük sıcaklıkta, sonra sıcaklık artırılarak %98-100 dönüşüme kadar olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Sanayide etilen, stiren, vinilasetat, metilmetakrilatın polimerleşmesi bu şekilde yapılır. (Kurbanova, 1996).

1.3.2. Çözelti Polimerleşmesi

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Bu polimerleştirme sisteminde öyle çözücü kullanılmalıdır ki, çözücüde hem monomer hem de oluşmuş polimer iyice çözülebilir. Monomer çözücüde çözüldüğü için konsantrasyonu zamanla azalır, dolayısıyla karıştırma ve sıcaklık kontrolü kolaylaşır. Bu sebeple elde edilmiş polimerin molekül ağırlığı artar.

Çözelti polimerleşmesinin kütle polimerleşmesine üstün gelen bu yönlerine karşılık çözücünün polimerleşme tepkimesinden sonra ortamdaki uzaklaştırılması gibi sorunlarla karşılaşılır. Bu yüzden çözelti polimerleşmesinde meydana gelen polimeri çözücüden ayırmak zor olduğu için bu yöntem çok kullanılmaz. Akrilonitril bu yöntemle göre polimerleştirilebilir. (Kurbanova, 1996).

1.3.3. Süspansiyon Polimerleşmesi

Süspansiyon polimerleşmesinde önce başlatıcı monomerde çözülür, sonra su ilave edilir ve hızla karıştırılarak monomerin suda süspansiyonu hazırlanır. Süspansiyonun kararlı kılınması ve oluşan polimer parçacıklarının birbirine yapışmaması için ortama suda çözünebilir (karboksimetil selüloz, baryum karbonat gibi) stabilizatörler katılır. Bu yöntemde polimerleşme ısısı ortamdaki su tarafından giderilir ve kesin sıcaklık kontrolü sağlanır. Süspansiyon polimerleşmesi bu bakımdan sanayide diğer polimerleşme yöntemlerine göre daha yaygın olarak kullanılır. Vinilklorür, vinilasetat, stiren bu işlemle polimerleştirilir. (Kurbanova, 1996).

1.3.4. Emülsiyon Polimerleşmesi

Su ortamında monomer yüzey aktif madde (emülgatör) ve suda çözünen (potasyum persülfat) gibi bir başlatıcı bulunur. Tepkime ortamı devamlı karıştırılır. Bu emülgatörler, sabun gibi suda miseller meydana getirirler. Suda meydana gelen serbest radikaller miselin içindeki monomer molekülü ile temas ettiğinde onu aktifleştirir ve polimerleşme başlar. Böylelikle, polimerleşme misellerde çabuk ve oldukça düşük sıcaklıkta gerçekleşir. Emülsiyon polimerizasyonu da süspansiyon polimerizasyonu gibi sanayide ilk iki yöntemle göre üstünlük sağlar. Bu yöntem stiren-bütadien kauçuğu (SBK) üretiminde başarı ile kullanılmaktadır (Kurbanova, 1996)

1.4. Polimerlere Isının Etkisi : Termoplastik, Termoset Polimerler

Polimer zincirlerinden oluşan bir kütleye (polimerik maddeye) ısı şeklinde enerji verildiğinde, polimer zincirlerinin hareketliliğinde artışlar meydana gelir. Başlangıçta polimer zincirinin küçük parçalarında oluşan bu hareketlilik, ısı arttıkça giderek büyük parçaları kapsar ve tümüne yayılır. Bu konumda polimer zincirleri birbiri üzerinden kaymaya başlayacak ve katı polimerler, eriyerek akacaktır. Polimerleri şekillendirirken; polimer malzemenin belli sıcaklık değerlerinde sıvı hale geçmesi olayından yararlanıyoruz. Böylece ergitilen polimerler kalıba sokularak şekillendirilebilmekte ve daha sonra ters işlemle (sıcaklığın azaltılması ile) soğutulup katılaştırılmakta ve kalıptan çıkartılarak kullanıma sokulabilmektedir. Bazı plastiklerde istenildiğinde bu katı plastik, tekrar ısıtılıp ergitilebilir-soğutulup katılaştırılabilir ve tamamen fiziksel olan bu işlem tersinir olarak bu tekrarlanabilir. Bu tür plastiklere; (Latince ısı ile şekillendirilebilen anlamına gelmek üzere) “*termoplastik*” adı verilmektedir. Çok yaygın olarak kullanılan polimerlerin çoğu (PE, PVC, PS gibi) termoplastiktir.

Bunun yan ısıra, ısı ile farklı bir davranış gösteren ikinci grup polimer ailesi de bulunmaktadır. “*termoset*” olarak tanımlanan bu grup polimerler, ısıtıldıklarında yumuşamaz ve ergimezler. Isının yükselmesine karşın ilk katı konumlarını korurlar. Ancak polimer sistemini oluşturan polimer zincirlerindeki bağlar, ısıtılmaya karşı bir sınır değere kadar direnebilir. Belli yüksek sıcaklık değerlerine ulaşıldığında bağlar kopabilir ve termoset malzeme “bozularak” tersinmez şekilde tepkime verir. Termoset plastiklerin, klasik yöntemle (ısıtılıp soğutulularak) şekillendirilemeyecekleri açıktır. Bunlar, özel olarak şekillendirilecekleri kalıpta tepkimeye sokulup termoset malzeme (elektrik prizleri ve malzemeleri gibi) eldesi sağlanabilir. Isıtılarak yumuşatılıp ergitilmeyen bu tür polimer maddelere fenol-formaldehit veya üre formaldehit polimerleri ve çapraz bağlı polietilen örnek olarak verilebilir. Fenolik polimerler, genellikle başlangıçta, lineer ve akışkan bir kademedede elde edilirler ve daha sonra, kimyasal maddeler, ışımaya, sıcaklık veya basıncın etkisiyle çapraz bağlanarak sertleştirilip, son kullanım şekillerine sokulurlar (Savaşçı, Uyanık, Akovalı, 1998).

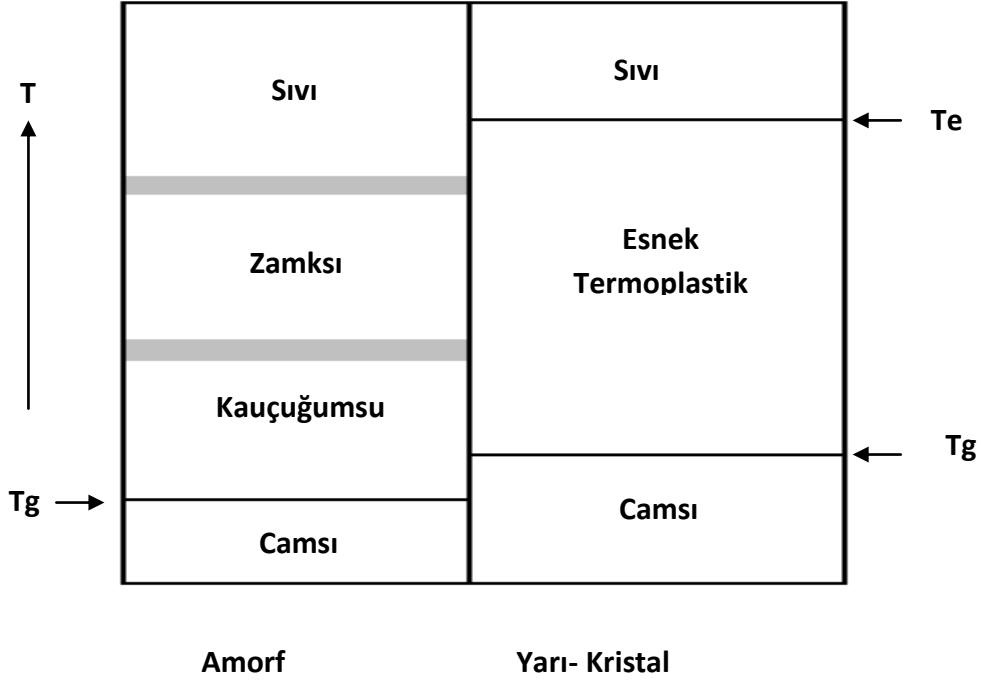
1.5. Polimerin ısı özellikleri

Polimerlerin uzun zincirli moleküllere sahip olmasından ileri gelen kendine has özelliklerinden biri de, hem kristal hem amorf yapıyı birlikte bulundurmasıdır. Bundan dolayı, küçük moleküllü maddelerden farklı olarak katı haldeki polimerler ısıtıldıkları zaman, belli bir sıcaklıkta birden bire sıvı hale geçmezler. Bunun yerine önce belli bir sıcaklık aralığında yumuşarlar sonra ya viskoz akış haline ya da eriyik haline geçerler. Diğer bir değişle yumuşamaya başladığı sıcaklığa camsı geçiş (T_g), polimerin kristal kısımlarının erime sıcaklığına (T_m) ve amorf polimerlerin akma sıcaklığına (T_a) denir.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılındırlar. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığında yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir.

Yarı – kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılındırlar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. T_g sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T_e) termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler.

Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler. (Saçak, 2002).



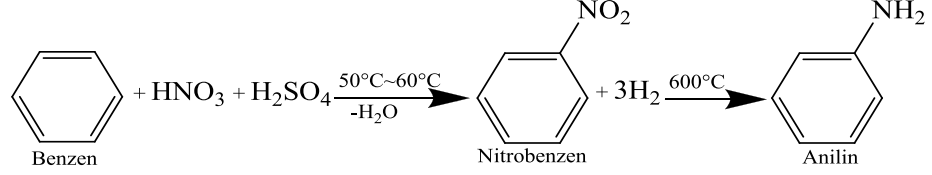
Şekil 1.1. Amorf ve Yarı- kristal polimerlerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri.(Mansuroğlu, 2008)

Moleküllerarası etkileşimler, polimerlerin içerdiği polar ya da apolar gruplara bağlıdır. Polar gruplar arasındaki etkileşme enerjisinin büyük olması nedeniyle polar grup içeren polimerlerin moleküllerarası etkileşimleri daha büyük olacak ve bunun sonucunda camsı geçiş sıcaklığına katkısı daha büyük olacaktır. Buna göre, ayrı ayrı gruplar arasındaki kuvvetli moleküllerarası etkileşimler polimerde yerel *çapraz bağ noktaları* veya düğümleri meydana getirir.

Polimerler eriyik hale geçtikten sonra daha da yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılırsa, kimyasal olarak değişime uğrarlar. Bu kimyasal değişim yan grupların kopması, zincir kırılması veya çapraz bağlanma şeklinde olur. Bu üç tür tepkimeden yan grupların kopması polimerin mol kütlelerinde çok önemli bir değişime yol açmaz. Ancak, çift bağ oluşumu ile renklenmeye, diğer zincir ve zincir parçaları ile birleşerek dallanmaya veya çapraz bağlanmaya neden olabilir. Isı etkisiyle polimerlerde meydana gelen kimyasal değişimlerde genel olarak *ısısal bozunma* denebilir (Basan, 1999).

1.6. Polianilin (PANI)

1840 yılında FRITZSCHE; çivitten renksiz bir yağ elde ederek anilini keşfetmiştir.

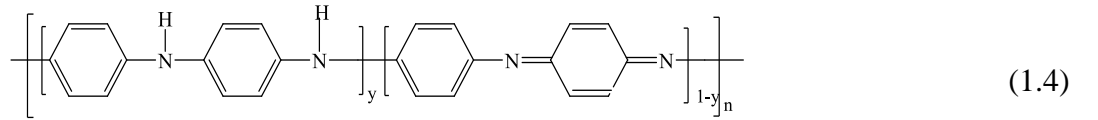


Şekil 1.2. Anilinin oluşum mekanizması

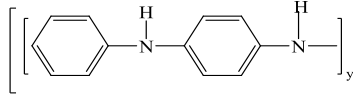
Anilin monomerinin yükseltgenmesiyle elde edilen ürün ise “*polianilin*” adını almıştır. 1980'lere kadar çok sayıda araştırmacı anilini yükseltgeyerek polianilin elde etmişlerdir. Daha sonra Macdiarmid proton dopingleme ile polianilin elektriksel iletken özelliğini keşfetmiştir. Bunun üzerine polianilin ile ilgili birçok araştırma yapılarak daha iyi yorumlanması ve anlaşılması sağlanmıştır (Feast, 1996)

1.6.1. PANI Yapısı

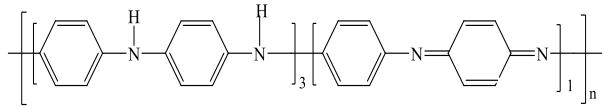
PANI'nin genel yapısı aşağıdaki gibi gösterilmektedir.



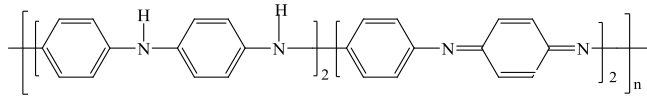
PANI'nin elektrokimyası diğer iletken polimerlerden daha karmaşıktır. Mavi-yeşil-sarı renk dönüşümünü içeren üç farklı oksidasyon basamağı vardır. Bunlar Lökoeemeraldin (leucoemeraldin), Emeraldin ve Pernigranilin'dir. Bunların yanında protoemeraldin ve nigranilin olarak adlandırılan ara basamakları vardır (MacDiarmid, 1987).



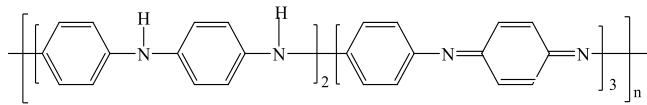
Lökoemeraldin Bazı (1.5)



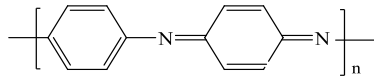
Protoemeraldin Bazı (1.6)



Emeraldin Bazı (1.7)



Nigranilin Bazı (1.8)



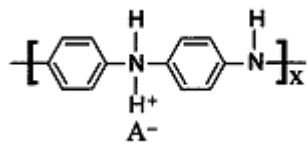
Pernigranilin Bazı (1.9)

PANI; benzonoid halka içeren tamamen indirgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapısına “Lökoemeraldin” ve bir benzonoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen yükseltgenmiş tekrarlanan birimden oluşan yapısına “Pernigranilin” denir. (Dispenza, 2006).

Ara basamaklarda ise yarı yarıya yükseltgenmiş yapısı “Emeraldin” ve kısmen yükseltgenmiş yapısı “Nigranilin” olarak adlandırılmaktadır. (Adamhasan, 2008).

PANI baz formunda iletken değildir. İletken hale getirmek için uygun kuvvetli bir asitle etkileştirerek çözeltinin pH'sına bağlı olarak tekrar eden birimler kısmen ya da tamamen protonlanması gerekir.

Buna göre, tamamen indirgenmiş yani yalıtkan PANI bazının monoprotonlanmasıyla elde edilen tekrar eden birim;



(1.10)

Tamamen indirgenmiş PANI'nin diprotonlanmasıyla elde edilen tekrar eden birim;



Tamamen yükseltgenmiş PANI'nin monoprotonlanmasıyla elde edilen tekrar eden birim;



Tamamen yükseltgenmiş PANI'nin diprotonlanmasıyla elde edilen tekrar edilen birim;



Bu basamakların oluşumu; polimerleşme, kimyasal olarak gerçekleştiğinde PANI'nin elde edildiği ortamın pH'sına, kullanılan yükseltgenin türüne ve miktarına; elektrokimyasal olarak gerçekleştiğinde ise uygulanan potansiyele, akım değerine ve ortamın pH'sına bağlı olarak değişmektedir.

PANI; sulu çözeltilerde ve atmosferik ortamda kararlılığı, çıkış maddesi olan anilinin fiyatının ucuz olması, sentez kolaylığı, yüksek elektrokimyasal aktiflik ve elektrokromik özelliği ve çeşitli yükseltgenmeler sonucu, renginin değişmesi nedeniyle; sensör, biyosensör, şarj olabilen piller, elektrokromik ve elektronik cihazlar, metal

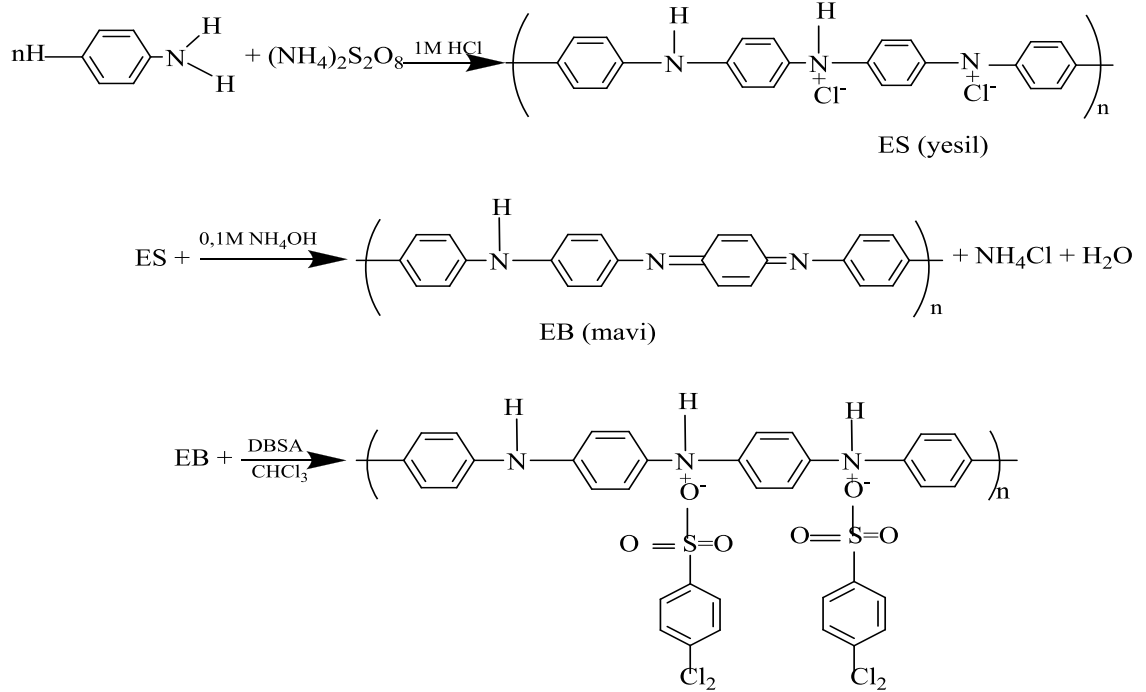
kaplamalarla korozyon önleme gibi çok çeşitli ve önemli uygulama alanlarına sahiptir (Bilgin, 1997; Dispenza, 2006; Zhang, 2007; Chen 2008).

1.6.2. PANI'nın Sentez Yöntemleri

PANI kimyasal olarak uygun bir oksidant kullanılarak direkt anilinin yükseltgenmesiyle veya anilinin değişik elektrot materyalleri üzerinde elektrokimyasal yükseltgenmesi ile sentezlenir.

1.6.2.1. Kimyasal Yöntem

PANI'nın sentezi, amonyum persülfat gibi bir yükseltgen ile sulu asit (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄) çözeltisinde anilinin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak elde edilebilir. Elde edilen PANI'nın yeşil renkli Emeraldin tuz formu (ES), 0,1M NH₄OH ortamında çözeltide mavi renkli Emeraldin baz (EB) formuna geçer (Erdem, 1999). Şekil 1.3'de görüldüğü gibi, baz formundaki PANI, dodesilbensensülfonik asit (DBSA) ortamında tekrar katkılanarak tuz formuna dönüşür. (Pekmez, 1992)



Şekil 1.3. Anilinin kimyasal polimerleşme tepkimeleri

Anilinin kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşmesinde, para – pozisyonunda radikal birleşmesi ile polimerin oluştuğu Mohilner (1962) ve MacDiarmid (1985) tarafından belirlenmiştir. PANI'nin yapısını ve tepkimenin yönünü beş önemli faktör etkilemektedir. (Erdem, 1999)

- a) Polimerleşme Ortamı
- b) Yükseltgenin Derişimi
- c) Tepkime Süresi
- d) Ortamın Sıcaklığı

a) Polimerleşme Ortamı

Kimyasal sentezde arzu edilen sonuçları elde etmek için düşük iyonik şiddete sahip, ayırma problemi ortaya çıkarmayan ve korozif olmayan bir ortam olması istenir. Bütün bu özelliklerin hepsini tam olarak taşıyan bir ortam yoktur. Sülfürik asitli ortamda polianilin tuzlarının kurutulması sırasında tanecikler üzerinde ince bir asit filmi kalmaktadır. Sülfürik asit ortamında sentezlenen polianilinler sorunlar çıkarmaktadır. Örneğin sülfürik asit ortamında sentezlenen polianilinin önemli bir teknolojik uygulaması olan şarj edilebilir pillerde ortaya çıkmaktadır. Hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sülfürik asitli ortamda elde edilebilen polianilin özellikle propilen karbonat – LiClO_4 ortamı gibi susuz çözücülerde pil malzemesi olarak kullanılırsa, polimer üzerinde kalan SO_4^{2-} iyonu nedeniyle Li_2SO_4 çöker ve pilin kullanılmasını güçleştirir. (Pekmez, 1992)

b) Yükseltgenin Derişimi

Polianilinin kimyasal sentezinde yükseltgen olarak amonyumpersülfat, potasyumdikromat, seryum(IV) sülfat, sodyumvanadat, potasyumferrisiyanür, potasyumiyodat ve hidrojenperoksit kullanılmaktadır. Kimyasal sentezde en çok kullanılan amonyumpersülfat derişimi elde edilen polimerin iletkenliğini büyük ölçüde etkilediği ve optimum anilin/amonyumpersülfat mol oranının (r): 1,15 olduğu bulunmuştur (Pekmez, 1992). Bu oran 1,15'ten büyük olduğunda polianilinin iletkenliğinin ve veriminin düşük olması söz konusudur (Armes ve ark. 1988). Hidrojenperoksit ve potasyumiyodat gibi yükseltgenler kullanıldığında ise oldukça iyi

kalitede örneklerin elde edildiği ve özellikle kolloidal polianilin örnekleri hazırlamak için potasyumiyodatın iyi bir yükseltgen olduğu belirtilmiştir (Armes, 1988).

c) Tepkime Süresi

r'nin 1,15'ten küçük olması durumunda polianilinin yüzdesinin ilk 2 saatte zamanla arttığını daha sonra polimerin elementel bileşimi, iletkenliği ve veriminde tepkime süresinin artışıyla çok az değişiklik olduğu belirtilmiştir. (Syed ve ark., 1991)

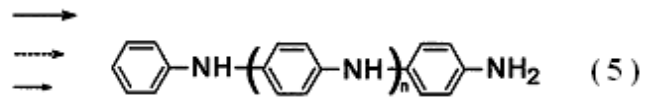
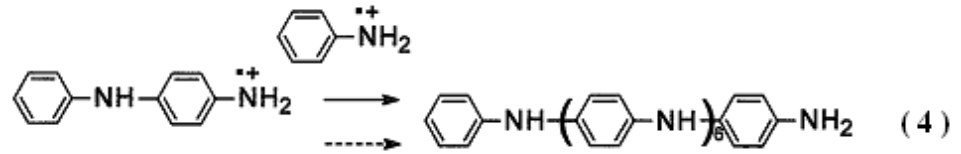
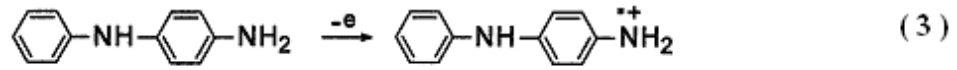
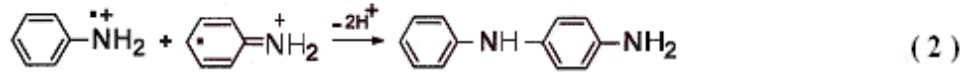
d) Sıcaklığın Etkisi

Anilinin yükseltgenme süreci iki adımdan oluşur: Endotermik ve yavaş olan birinci adım; tepkimeye girenlerin derişimine, tepkime sıcaklığına ve pH'ya bağlıdır ama çözeltideki çözülmüş olan oksijenden bağımsızdır. Ekzotermik ve ikinci olan adım; yükseltgenin derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. Bundan başka, 0-80°C aralığında, tepkime hızı, sıcaklığa bağlı olarak değişmekte ve bu bölgede toplam tepkime entalpisi yaklaşık 372 kJ/mol'de sabit kalmaktadır. (Syed ve ark., 1991)

1.6.2.2 Elektrokimyasal Yöntem

Elektropolimerleşmede başlangıç ve sonlanma basamakları ile polimerin yükseltgenme derecesi çok iyi kontrol edilebilir. Elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar; elde edilen ürünün daha temiz olması ve ürünün monomerden, yükseltgen maddeden ve çözücünden ayrılması için hiçbir işlem gerektirmemesidir.

Anilinin elektrokimyasal yükseltgenmesine ilişkin geliştirilen mekanizma Şekil.1.4'de gösterilmektedir. Yüksek asidik ortamda amin yapılarının büyük bir kısmı protonlanır ve katyonik halde bulunurlar. Elektrokimyasal polimerizasyon işleminde amin yapıları imin yapılarına yükseltgenir. Radikal katyon N-pozisyonunda oluşur. Nötral amin yapılarının kullanıldığı tepkime mekanizmasında radikal katyonlar anilinin yükseltgenmesi ile oluşmaktadır (1). Pt elektrot yüzeyindeki bu radikal katyon çiftlerinin bağlanması ile 4-amino-difenilamin (dimer) oluşur (2). Oligomer aminlerin radikal katyonları arasında gerçekleşen bu tepkimelerde (4) eşitliğinde gösterildiği gibi bir oktomer oluşur. (Watanabe, 1989)



Şekil 1.4. Anilinin elektrokimyasal polimerleşme tepkimesi

Emeraldin, oktomerler için tipik bir örnektir ve yükseltgenmiş diimin yapısına sahiptir. Çözünmeyen kısım, elektrot yüzeyinde PANI filmi oluşturur. Radikalik bağlanma tepkimeleri polimer yapısı oluşana kadar yüksek molekül ağırlıklı radikal katyonlar arasında devam eder.

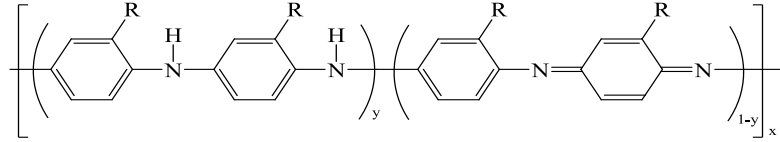
Anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucu anot olarak kullanılan inert elektrotlar üzerinde siyah renkli polianilin filmi birikir. Anilinin elektropolimerizasyonunda genellikle Pt elektrot kullanılmakla birlikte demir, bakır, altın ve paslanmaz çelik gibi metal elektrotlar ile inert metal filmiyle kaplanmış cam grafit, camsı karbon (Syed ve ark., 1991), N-tipi silisyum (Noifi, 1982) gibi malzemeler kullanılabilir.

1.6.3. PANI Türevleri

Polianilinler, *halka-yan gruplu* ve *N-yan gruplu* olmak üzere iki farklı türev oluştururlar. PANI iskeletinde, halkaya ya da N atomuna bir yan grubun ($R-CH_3$, $-OCH_3$, $-C_2H_5$, $-OC_2H_5$ ve $-SCH_3$ gibi elektron veren ya da $-Cl$, $-Br$, $-I$, $-NO_2$, $-COCH_3$ ve $-SO_3H$ gibi elektron alan gruplar) bağlanması, PANI'nin kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerini değiştirir. (Özdemir, 1998)

1.6.3.1. Halka-Yan Gruplu Polianilinler

Macdiarmid ve Epstein (1989), halka-yan gruplu polianilinlerin genel formülünün Şekil 1.5' teki gibi olduğunu ve R-PANI'ların PANI ile aynı deneysel yöntemle kimyasal ya da elektrokimyasal olarak elde edilebildiğini belirtmişlerdir.



Şekil 1.5. Halka yan gruplu polimerler

Sentez sırasında PANI ve R-PANI'ların tuz yapıları kısmen elde edilebilir. Polimerin tuz yapısı istenirse uygun bir bazla (NH_3 , $NaOH$ gibi) muamele edilerek, baz yapısına dönüştürülebilir. Bir asitle yeniden protonlanabilir. Protonlanmış PANI'nin tuz yapısının yeşil; baz yapısının ise ışık geçirgenliğinden dolayı mavi renkli olduğu belirtilmiştir. R-PANI'ların renklerinin ise PANI'e benzediği ifade edilmiştir. (Macdiarmid, 1989)

1.6.3.2. N-Yan Gruplu Polianilinler

Polianilinler, heteroatom içeren ve iletken olan diğer polimerlerden (polipirol gibi) farklıdır. Bunun nedeni polianilindeki ilgili N atom orbitallerinin iletim mekanizmasından direkt sorumlu olmasıdır; örneğin polipirolde iletkenlik, karbon ana zincirinin dışında gerçekleşmektedir. Polianilinlerde ise N üzerindeki hidrojen atomu kısmen ya da tamamen organik ya da anorganik gruplarla değiştirilebilir. Buna bağlı olarak polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri büyük oranda değişir.

Genellikle, polianilin para konumundan, halojen yan gruplu polimerler ise orto ya da meta konumundan polimerleşmektedir. (Snauwaert, 1987)

PANI ve türevleri; kolay sentezlenebilir, kolay işlenebilir, ısıl kararlılığa ve geniş kullanım alanlarına sahip olması nedeniyle π -konjuge polimerlerin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Polianilin ve türevleri; genel organik çözücülerde çözünmeyen, *N*-metil piroolidon (NMP) ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi özel çözücülerde çözünebilen yarı iletken polimerlerdir. (Kar, 2009)

1.6.4. PANI ve Türevlerinin Kullanım Alanları

a) Şarj olabilen pillerde

PANI ve türevleri (hem kimyasal hem de elektrokimyasal yolla) diğer iletken polimerlerden daha hızlı ve kolay elde edilmesi, neme ve havanın yükseltgenmesine karşı kimyasal dayanıklılık göstermesi gibi avantajlarından dolayı PANI-metal (özellikle Li) pillerinde katot olarak kullanılır. Ayrıca redoks işlemiyle büyük bir yük birikimi sağladığından hem kuru hem de sulu piller için kullanım alanı sağlamaktadır. (Macdiarmid, 1985; Tanaka, 1994; Genies, 1995)

b) Elektrokromik Cihazlarda

PANI türevlerinin filmlerinin yükseltgen halleri oldukça renkli ve iletken; indirgen halleri ise optik olarak geçirgen ve iletkenliği düşüktür. Bu filmler elektronik göstergeli cihazlarda kullanılmaktadır. (Kobayashi, 1984)

c) Fotoelektrokimyasal Hücrelerde

PANI ve türevlerinin filmleri fotoelektrokimyasal hücrelerdeki uygulamaları iki şekilde incelenmiştir. Birincisi; anorganik yarı iletkenlerin fotokorozyonuna karşı korunması ve ikincisi; bu filmlerin birleşme noktalarında ışığa cevap vermesidir. Birinci halde polianilin filmleriyle kaplanmış yarı iletken elektrot (Si, Cd, GaAs, GaP) çıplak elektroda göre daha kararlı fotoakım sergilemektedir. İkinci halde ise, polianilinle kaplanmış bir platin elektroda ancak 500 W'lık görünür bir ışık (beyaz ışık) uygulandığında fotoakım meydana gelmektedir. (Kaneko ve Nakamura, 1985)

d) Elektronik Cihazlarda

Elektrokimyasal potansiyeldeki bir değişim ile PANI ve türevlerinin elektronik iletkenliğinde büyük bir değişikliğin olması, PANI ve türevlerine dayalı elektronik cihazların gelişmesi için bir temel oluşmuştur. Pratikte, polianilin ile kaplanmış bir mikroelektrot, diod ve transistordaki gibi davranışlar göstermektedir. Bu transistore benzeyen polimere dayalı cihaz, polimerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi ile oluşan bir kimyasal ya da elektriksel bir sinyal ile açılıp kapanabilir. Örneğin; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ve $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ gibi redoks maddeleri, polianiline dayalı bir transisitörün açılıp kapatılmasında kullanılabilir. (Paul, 1985) Optik devre anahtarlarında, geçici bellek elektronik cihazlarda, optik transistörlerde kullanılmaktadır. (Heeger, 1988)

e) Elektromanyetik Cihazlarda

Düşük yüzey direncine sahip polianilin filmleri elde edilmiştir. Bu film antistatik kaplama olarak 4MB kapasitede baryum ferrit floppy diskin antistatik kaplamasında kullanılmıştır. (Ohtani, 1993)

f) Katalizör Olarak

PANI ve türevleri katalitik ve elektrokatalitik aktivite gösterirler. Yeni teknolojik uygulamalarda bu özelliklerden faydalanılmaktadır. (Gholamian, 1987)

g) İndikatör Olarak

Polianilin çözeltilerinin ve elektrotlar üzerindeki polianilin filmlerinin değişik pH aralıklarında renk değiştirme özelliği, polianilin bir pH indikatörü olarak kullanılabilceğini göstermektedir. (Syed ve Dinesan, 1991)

h) İyon Değişim Kromatografisinde

Polipirol ve politiyofen gibi iletken polimerlerden farklı olan polianilin ve türevleri, anyonunun asit çözeltisiyle yükseltgenerek dengelenmesi gibi özelliklere sahiptirler. Bu özellik anyon değiştirici polimer olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Halojen iyonları karışımının polianilin ve türevleri üzerinde ayrılmaktadır. (Syed ve Dinesan, 1991)

i) Biyoelektrokimyasal Cihazlarda

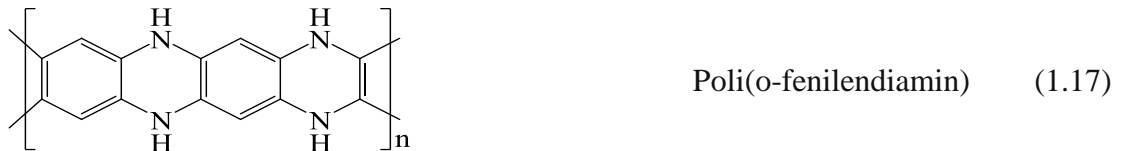
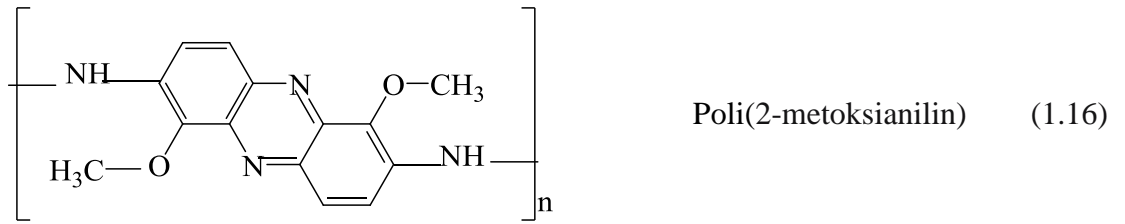
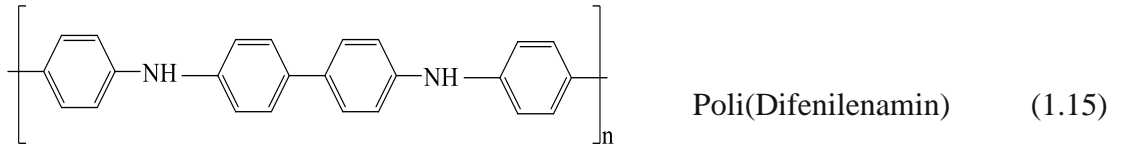
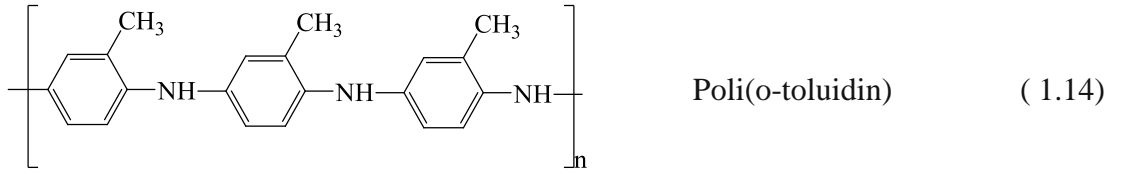
Polianilin ve türevleri, biyolojik maddelerin saptanmasında kontrollü yapısıyla inert bir matris olarak kullanılabilir. pH'a bağlı sabit hal potansiyeline sahip polianilin

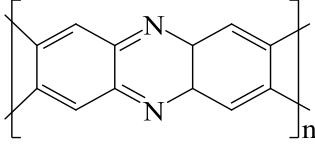
ve türevleri potansiyometrik algılayıcıların (biyosensör) gelişiminde önemli bir yere sahiptir. (Karyakın, 1994)

j) Kaplama Film Yapımında

Polianilin ve türevleri sahip oldukları mekanik ve elektriksel özelliklerden dolayı korozyondan koruma amacıyla kaplamalarda kullanılmaktadırlar. Doğal ve sentetik lif, plastik, cam, AgCl pellet gibi maddelerin üzeri adsorbsiyon polimerleşmesiyle polianilin filmleriyle kaplanmıştır. Filmlerin uygulanabilirliği polianilin türevlerinin elektroaktif ve elektrokromik özelliklerinden ve genel organik çözücülerde çözünemesinden kaynaklandığı belirtilmiştir. (Macdiarmid, 1989)

1.6.5. PANI'nın bazı türevleri;





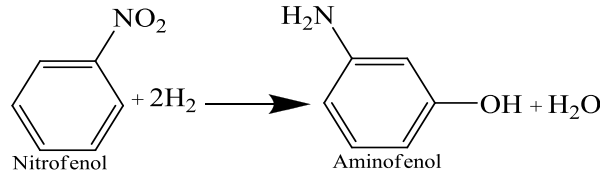
Poli(2-aminodifenilamin) (1.18)

Poli(o-aminofenol), poli(m-aminofenol) ve poli(p-aminofenol); anilinin türevleri olan o-aminofenol, m-aminofenol ve p-aminofenol'ün yükseltgenmesiyle elde edilirler.

1.7. Aminofenoller

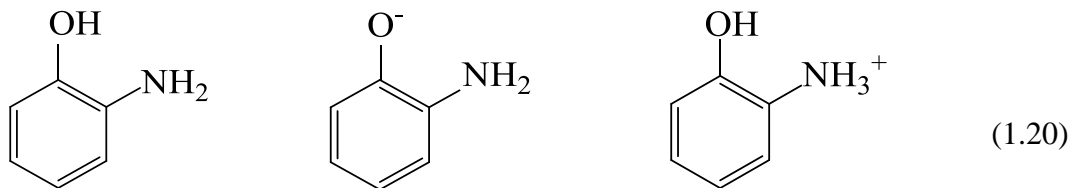
Aminofenoller anilinin hidroksi türevlerindedir (Chen, 2008). Aminofenoller elektrokimyasal özellikleri bakımından aniline ve fenole benzemektedir. Aminofenoller $-NH_2$ ve $-OH$ gibi yükseltgenebilen iki gruba sahiptir. Bu aminofenolleri; anilin ve türevlerinden ayıran en önemli özelliktir (Salavagione, 2005).

Bütün aminofenoller nitrofenollerin indirgenmesi ile meydana gelmiştir (Mitchell, 2002)



Şekil 1.6. Aminofenollerin oluşum mekanizması

Aminofenoller; aminoasitler gibi çift yüklü yapıya sahip değildir ve içerisinde çözünmediği bir çözücünün pH'ına bağlı olarak; anyon, katyon ve nötr olarak bulunur (Lawrence, 2004). Aminofenollerin üç olası yapısı aşağıda gösterilmiştir (Abrahamo, 2009).

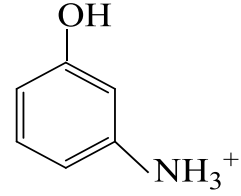
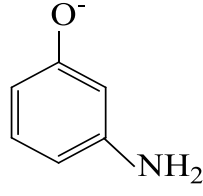
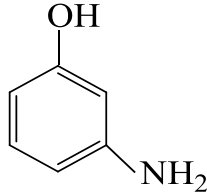


(1.20)

2-aminofenol

2-aminofenoksi

2-aminofenol protonlanmış

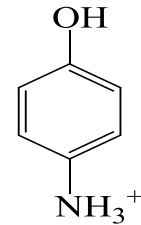
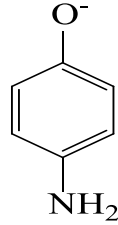
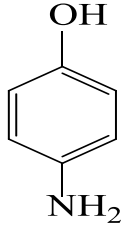


(1.21)

3-aminofenol

3-aminofenoksi

3-aminofenol protonlanmış



(1.22)

4-aminofenol

4-aminofenoksi

4-aminofenol protonlanmış

Aminofenollerde amin grubunun bazik karakteri ve halkaya elektron pompalaması nedeniyle aminofenollerin hidroksil grubunun asitliği fenollere göre daha azdır. o- ve p-aminofenoller havayla temas ederek hızla oksitlenir. m-aminofenol, o- ve p-aminofenol'e göre daha karardır (Lawrence, 2004). Diğer yandan m- ve o-aminofenol $-NH_2$ grubunun pozisyonu bakımından p-aminofenol'e göre daha yüksek elektron yoğunluğuna sahiptir (Salavagione, 2004).

Bu üç izomerin de çözünürlükleri birbirinden farklıdır. Çözünürlük, büyükten küçüğe doğru sırasıyla; o-aminofenol, m-aminofenol, p-aminofenol şeklindedir. (Lawrence, 2004).

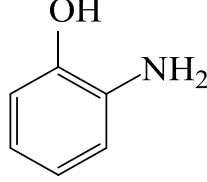
Aminofenoller üç farklı tepkime çeşidine sahiptir;

1-Hidroksil grupları içeren tepkimeler.

2-Amino grupları içeren tepkimeler.

3-Aromatik halka içeren tepkimeler.

1.7.1 Orto-aminofenol (2-aminofenol)



(1.23)

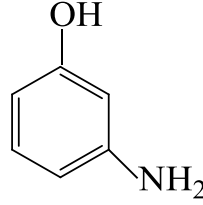
Molekül formülü $C_6H_4(OH)(NH_2)$ 'dir. İzomeri olan p-aminofenol gibi amfoterik bir moleküldür, indirgen bir etkiye ve zayıf hidrofilik karaktere sahiptir.

o-aminofenol diğer izomerleri gibi nitrofenolün indirgenmesiyle sentezlenir. Ortamda bulunan katalizörlerdeki hidrojenler bu indirgenmeye yardımcı olur (Hunger, 2002; Mitchell, 2002; Grychtol, 2002).

o-aminofenol'ün birbirine komşu olan amin ve hidroksil grupları arasında hidrojen bağı oluşur. Literatüre göre bu molekül içi hidrojen bağları o-aminofenol'ü kararlı kılar. Bu da amino ve hidroksil gruplarının ayrılma entalpisini düşürür. (Abrahamo, 2009). Amino ve hidroksil grubu birbirine yakın olduğundan kolayca heterosiklik yapı oluşturur (Hunger, 2002; Mitchell, 2002; Grychtol, 2002). Fenol çeşitleri arasında aminofenoller homolitik bağ ayrımından dolayı en fazla negatif entalpiye sahiptir (Abrahamo, 2009). Aynı zamanda benzer molekül ağırlığına sahip metilfenole göre daha yüksek erime sıcaklığına sahiptir. Alkolde kısmen çözünür ve sıcak suda tekrar kristallenebilir (Hunger, 2002; Mitchell, 2002; Grychtol, 2002).

Çizelge 1.1. o-aminofenolün fiziksel özellikleri

molekül formülü	C ₆ H ₇ NO
molekül ağırlığı	109,13g/mol
görünüşü	kahverengi kristal toz
yoğunluğu	1,387g/cm ³
erime noktası	174° C
çözünürlük	sıcak suda çözünür,alkolde ve soğuk suda kısmen çözünür

1.7.2. Meta-aminofenol (3-aminofenol)

(1.24)

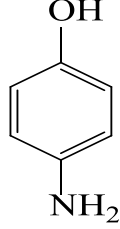
Molekül formülü C₆H₄(NH₂)(OH)'dir. Oda sıcaklığında bej renge ve küçük kar tanesi görünümündedir. Suda, etanolde ve DMSO' da kısmen çözünür.

m-aminofenol diğer izomerleri gibi nitrofenolün indirgenmesiyle sentezlenir. Ortamda bulunan katalizörlerdeki hidrojenler bu indirgenmeye yardımcı olur (Hunger, 2002; Mitchell, 2002; Grychtol, 2007). m-aminofenol, o- ve p-aminofenol'e göre daha karardır (Lawrence, 2004).

Çizelge 1.2. m-aminofenolün fiziksel özellikleri

molekül formülü	C ₆ H ₇ NO
molekül ağırlığı	109,13g/mol
görünüşü	bej renge küçük kar tanesi
kaynama noktası	164° C
erime noktası	120-124 °C
çözünürlük	suda, etanolde ve DMSO'da kısmen çözünür.

1.7.3. Para-aminofenol (4-aminofenol)



(1.25)

Molekül formülü $(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$ 'dir. Oda sıcaklığında beyaz toz görünümündedir. o-aminofenol gibi düşük hidrofilik karakterdedir. Kolayca indirgenebilir bir yapıya sahiptir. Alkolde kısmen çözünür ve sıcak suda tekrar kristallenebilir (Hunger, 2002; Mitchell, 2002; Grychtol, 2002).

Çizelge 1.3. p-aminofenolün Fiziksel Özellikleri

molekül formülü	$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$
molekül ağırlığı	109,13g/mol
görünüşü	beyaz toz
kaynama noktası	284 °C
erime noktası	188-190 °C
yoğunluğu	1,13g/cm ³
yanma noktası	195 °C
çözünürlük	alkolde kısmen çözünür

1.8. Poliaminofenollerin Sentez Çeşitleri

Poliaminofenoller kimyasal olarak uygun bir oksidant kullanılarak aminofenollerin yükseltgenmesiyle veya anilinın değişik elektrot materyalleri üzerinde elektrokimyasal yükseltgenmesi ile sentezlenir. Son yıllarda polimerler- NH_2 ve $-\text{OH}$ grupların substitue anilinleri kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal yolla sentezlenir.

Diğer anilin türevlerinin tersine hem amin hemde hidroksil grubu oksitlenebilir.(Kar, 2008)

1.8.1. Kimyasal Yöntem

Polianilin kimyasal polimerleşmesinde kullanılan yöntemle hemen hemen aynıdır. Poliaminofenollerin sentezi de, amonyum persülfat, baryum manganat, sodyum dikromat gibi bir yükseltgen ile sulu asit içeren (HCl, H₂SO₄) çözeltide aminofenollerin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak elde edilebilirler. Literatürde anilin türevlerinin bazik ortamdaki kimyasal polimerleşmesi pek yoktur .(Kar, 2008)

Kimyasal sentezde arzu edilen sonuçları elde etmek için düşük iyonik şiddete sahip, ayırma problemi ortaya çıkarmayan ve korozif olmayan bir ortam gereklidir.

1.8.2. Elektrokimyasal Yöntem

Aminofenoller; platin, demir, karbon grafit, bakır, altın gibi elektrotlar üzerinde asidik veya bazik ortamda, elektropolimerleştirilmişlerdir (Bereket, 2009). Metallerdeki korozyonu önlemek için bu yöntemle polimerik filmler elde edilmiştir. Elektrokimyasal sentez polimer tabakaları tüm tepkime ve yükseltgenmeler sonucunda bir koruma kalkanı görevini üstlenmiştir. Polimerik filmlerin elektrokimyasal yolla sentezlenmesiyle; elektrokimyasal sensörlerde ve güneş pillerinde birçok kullanım alanına sahip oldukları ortaya çıkmıştır. (Hür, 2007)

Guenbourg ve ark. hidroklorik asit ortamında o-aminofenolün elektropolimerleşmesinde –NH₂ gruplarının aynı kaldığı polieter elde etmişlerdir. Diğer bir çalışmaya göre m-aminofenol hem asidik (perklorik asit) hem de bazik (sodyum hidroksit) ortamda elektropolimerleştirilmiştir. Bazik ortamda sentezlenen polimer filmleri daha düşük kararlılığa ve üretebilirliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. Elektrot yüzeyindeki polimer filmlerinin düşük kararlılıkta olmasının sebebi bazik ortamda polimerin çözünmesidir (Kar, 2008).

Filmlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometrik (CA), kronopotensiyometrik (CP) yöntemler ve elektrokimyasal impedance spektroskopisi ile çalışılmıştır. (Hür, 2007)

1.9. Aminofenollerin Kullanım Alanları

Aminofenoller fotoğraf kimyasında, boyar maddelerde, eczacılıkta ve kaplamalarda korozyon önleyici olarak kullanılmaktadır (Lawrence, 2004).

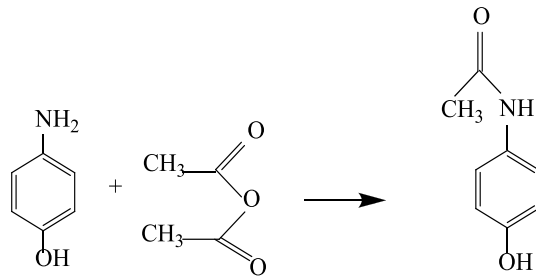
o-aminofenol; siyah ve beyaz fotoğrafçılığın geliştirilmesinde kullanılmıştır. Boya sentezinde yardımcı madde olarak kullanılmıştır (Mitchell, 2002; Grychtol, 2002; Hunger, 2002). o-aminofenol'ün; grafit ve platin elektrotları üzerinde elektrokimyasal yükseltgenme ile elektrokromik materyaller ve biyomoleküller gibi özel kullanım alanları için gerekli elektrotlar elde edilir (Hernandez, 2001; Franco, 2008a). Poli (o-aminofenol)'ün kompozit materyali ile sensörlerin, katalizörlerin, elektronik ve diğer optik cihazların eldesinde kullanılır. (Mallick, 2006)

m-aminofenol'ün farklı ortam koşullarında platin, altın, grafit, demir ve bakır elektrotları üzerindeki elektropolimerizasyonu ile korozyon önleyici olarak kullanılır (Konopelnik, 2007; Salavagione, 2004; Bereket, 2009; Franco, 2008a).

p-aminofenol; siyah ve beyaz fotoğrafın geliştirilmesinde redoks aracı olarak kullanılmıştır (Franco, 2008b).

p-aminofenol; sulu asidik ortamda polimerleştirilerek sensörlerde ve biyosensörlerde kullanılır (Chen, 2008). Aynı zamanda glikoz oksidazı ile p-aminofenol'ün elektrokimyasal polimerleştirilmesiyle amperometrik biyosensörler elde edilmiştir (Ekinci, 1995).

p-aminofenol'ün asetik anhidritle tepkimesi sonucu yaygın olarak kullanılan ve güçlü bir ağrı kesici olan parasetamol elde edilmiştir (Lawrence, 2004).



Şekil 1.7. Parasetamolün oluşum tepkimesi

1.10. Esterleşme Yöntemleri

Esterler, bir asit (genelde bir organik asit) ile bir alkolün (veya fenol bileşiğinin) kondenzasyon tepkimesi ürünü olarak düşünülebilir, ama esterleri elde etmek için başka tepkimeler de vardır. Yoğunlaşma (kondenzasyon) iki molekülün birleşerek küçük bir molekülün ayrılması ile yürüyen tepkimelerdir. Bu durumda asidin –COOH grubu ile alkolün –OH grubu birleşir ve bir su molekülü açığa çıkar. Ester oluşumuna yol açan yoğunlaşma tepkimesine esterleşme denir. Esterleşme tepkimeleri H^+ iyonları tarafından katalizlenir. Sülfürik asit bu tepkimede sıkça kullanılan bir katalizördür. Ester ismi Almanca *Essig-Äther* 'den gelir.

1.10.1. Ester Tepkimeleri

Esterler çeşitli yollardan tepkirler:

- Esterler hidroliz olabilirler, yani su ile yıkıma uğrarlar. Bu süreçte hem asitler hem de bazlar tarafından katalizlenebilirler. Baz tarafından katalizlenen sürece sabunlaşma (saponifikasyon) denir. Hidroliz sonucunda bir alkol ve bir karboksilik asit veya onun karboksilat tuzu elde edilir.
- Esterler birincil veya ikincil aminlerle ısıtıldığında da tepkirler ve amidleri oluştururlar.
- Fenil esterler Fries düzenlenmesinde hidroksiarilketonlara dönüşürler.
- Di-esterler (diethyl malonat gibi) proton kaybının (deprotonasyonun) ardından alkil halojenürlerle bir artıçıl (nükleofil) olarak tepkirler (malonik ester sentezinde olduğu gibi).
- Lossen düzenlenmesinde esterler hidroksamik asit ara bileşiği (*intermediate*) ile isosiyanatlara dönüşürler.

1.11. Termal Analiz Yöntemleri

Termal analiz; maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya tepkime ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir .

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişiklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan yöntemlerin hepsine **termal analiz yöntemleri (TA)**denir.

Termal analiz yöntemleri polimerlerin, alaşımların, killerin, minerallerin komplekslerin, tuzların, tuz karışımlarının, farmasötiklerin incelenmesinde kullanılır. Ayrıca bu yöntemler kalite kontrol amaçlı da kullanılabilir.

Termal analizler sabit bir basınç altında gerçekleştirildikleri için geçerli olan termodinamik eşitliği: Gibbs-Helmholtz eşitliğidir.

1.11.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik Analiz (TGA) numunenin kütesinin, numunenin sıcaklığına ya da zamana göre ölçümüdür. Numune genel olarak sabit sıcaklık değerinde ısıtılır ya da sabit bir sıcaklıkta tutulur. TGA kontrollü örnekle doğrusal olmayan sıcaklık programları da kullanılabilir. Sıcaklık programı seçimi numune hakkında istenen bilgiye dayalıdır. Ayrıca TGA deneylerinde atmosfer, reaktif, inert ya da oksit olabilmesinden dolayı çok önemli bir işleve sahiptir.

1.11.2. Diferansiyel Termogravimetrik Analiz (DTG)

Alternatif olarak, TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. Bu değerler de kütle değişimini gösterir. Bu eğrilere DTG eğrileri adı verilir. TGA ölçümünün sonunda kütlede değişimi gösteren ya da % kütlede değişimi zamana ya da sıcaklığa karşı grafiği TGA eğrileri olarak adlandırılır. TGA termogramlarında kütle değişimi TGA eğrilerinde bir adım şeklinde ya da DTG eğrilerinde bir doruk noktası şeklinde kendini gösterir.



Şekil 1.9. Perkin-Elmer TGA Cihazı.

TGA deneyleri için numune hazırlamada birçok faktörü göz önüne almak gerekir. Numune, analiz edilecek malzemenin tüm özelliklerini taşımalıdır. Numunenin kütlesi test için gerekli yeterlilikte olmalıdır. Numune, hazırlanma aşamasında kirlenmemelidir. Deneyde kullanılan kütle, ısı transfer süreci ve benzer difüzyonlar sırasında kütle kaybı oranlarını etkileyebilir. (Erdik, 1998)

1.11.3. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)

DSC, örnek ısıtılırken, soğutulurken yada sabit bir sıcaklıkta tutulurken soğurulan yada salıverilen enerji miktarını ölçer. Bu teknikte, referans ile örnekten gelen ya da uzaklaşan ısı farkı sıcaklığa veya zamana bağlı olarak gösterilir. DSC, DTA ile aynı ölçüm prensiplerini kullanır. Her ikisinde de örnek ve referans örneği bulunur. Farklı olarak DSC'de, örnek sıcaklığı ile referans örnek sıcaklığı aynı tutulur. Eğer örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı saptanırsa, sıcaklığı aynı tutmak için örneğe verilen enerji (güç) miktarı değiştirilir. Bu yolla örnekteki faz değişimi sırasındaki ısı transferi miktarı saptanabilir.

Camsı geçiş sıcaklığı, erime, süblimleşme, faz değişimi, ısı kapasitesi, termal genişleme, korozyon, oksitlenme-indirgenme, termal kararlılık gibi uygulama alanları vardır.



Şekil 1.10. Perkin Elmer Diamond marka DSC cihazı

1.11.4. Fourier Transformu Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Kırmızı ötesi ışınması, iki demete ayrılmakta ve demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte, fakat bir demetin diğerinden daha uzun bir yol izlemesi sağlanmaktadır. İki demetin birleştirilmesi, demetteki her dalga boyu tarafından oluşturulan girişim ağlarının toplamı olan bir girişim ağı verir. İki demet arasındaki fark sistematik olarak değiştirilirse, girişim ağları da değişerek ışınma yolları farkına bağlı olarak değişen ve dedektörde kaydedilen bir sinyal oluştururlar. Bu amaçla Michelson interferometresi kullanılır ve elde edilen sinyallerin kaydı interferogram olarak adlandırılır; bu nedenle yöntem interferometrik kırmızı ötesi spektrometresi olarak da bilinir. İnterferogramın Fourier transformasyonu dönüşümü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır ve kırmızı ötesi spektruma benzer şekilde dalga boyuna karşı soğurma kaydedilir. FT kırmızı ötesinin eski yöntemine göre pek çok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarı ve prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir; yani özetle hız ve duyarlılık açısından FT kırmızı ötesinin belirgin bir üstünlüğü olduğunu belirtmek gerekir (Erdik, 1998).



Şekil 1.11. Fourier Transformu Kırmızı Ötesi Spektroskopisi

1.11.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM):

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.



Şekil 1.12. Taramalı Elektron Mikroskobu.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Rivas ve arkadaşlarının (2002) yaptığı çalışmalarda; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ yükseltgenleri kullanılarak sulu HCl ortamında o-aminofenolün ve m-aminofenolün yükseltgenerek poli-o-aminofenol ve poli-m-aminofenol kimyasal yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen polimerler FT-IR, X-ray elektron spektroskopisi (XPS), elektron spin rezonans (ESR), nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR), termal kararlılığı ve elektriksel iletkenliği çalışılmıştır. Amonyum persülfat kullanılarak elde edilen poli-o-aminofenol'ün H-NMR spektroskopisinin yapıldığı saptanmıştır. Buna göre 6,5 ve 7,7 ppm arasında C-O-C bandına rastlanmıştır. FT-IR analizlerinde; poli-o-aminofenol ve poli-m-aminofenolün birbirine benzemediği belirtilmiştir. Poli-o-aminofenol' de $1050-1235 \text{ cm}^{-1}$ 'de C-O-C bandının, 700 ve 900 cm^{-1} ' de her iki polimer içinde aromatik C-H bandının varlığı saptanmıştır.

Kar ve arkadaşlarının (2008) yaptığı çalışmalarda; m-aminofenolün amonyum persülfatla yükseltgenmesi sonucunda poli-m-aminofenol elde edilmiştir. Önce sulu sodyum hidroksit ortamında reaksiyona başlanmıştır. -OH grubunun bazik ortamda

fenoksid iyonu oluşturduğu, bu iyonun amonyum persülfatla yükseltgenerek fenoksi radikalini oluşturduğu, oluşan fenoksi radikalinin meta pozisyonunda $-NH_2$ grupları üzerinden delokalize olduğu saptanmıştır. Bu aşamadan sonra ortamın pH'nın 13'ten 3'e düşürülerek asidik olması sağlanmıştır. Bu aşamadan sonra polimer ürününde $-OH$ grupları değişmeden kaldığı görülmüştür. Bu delolalize yapının orto izomeri için mümkün olmadığı, o-aminofenolün elektropolimerleşmesiyle polieter oluşturduğu belirtilmektedir. Poli-m-aminofenolün FT-IR analizinde; $3690-1833cm^{-1}$ 'de aromatik halkadaki C-H, $-NH-$ ve hidrojen bağlı $-OH$, $1625 cm^{-1}$ 'de $C=N$, $1236 cm^{-1}$ 'de başlangıçtaki bazik ortamdan kaynaklı C-O-C eter bağı, $1050 cm^{-1}$ 'de C-O bağı, $600-900 cm^{-1}$ 'de ise C-H bağı gözlemlenmiştir. Yapılan TGA analizine göre $50^\circ C$ ve $110^\circ C$ arasında %7-8'lik, $300^\circ C$ 'ta ise %15'lik kütle kayplarının görüldüğü belirtilmiştir.

Kar ve arkadaşlarının (2009) yaptığı çalışmalarda m-aminofenolün amonyum persülfatla yükseltgenmesi sonucunda poli-m-aminofenol elde edilmiştir. Elde edilen poli-m-aminofenol DMSO'da çözülmüş ve gümüş nitratla muamele edilmiş. Poli-m-aminofenol-gümüş nanokompozit filmler elde edilmiştir. Bu filmlerin elektriksel iletkenlikleri araştırılmış ve iletkenliği arttırdığı saptanmıştır. Yapılan karakterizasyon sonucunda da gümüş nanoparçacıkların poli-m-aminofenolün elektriksel iletkenliğine doping etki yaptığı gözlemlenmiştir. Poli-m-aminofenolün FT-IR analizine göre; $3690-1833 cm^{-1}$ 'de aromatik C-H, hidrojen bağlı $-OH$ ve $-NH-$ bağı olduğu yapılan araştırmaların sonuçlarından biridir.

Konopelnik ve arkadaşlarının (2002) yaptığı çalışmalarda; elektrokimyasal sentez yöntemleri kullanılarak poli-o-aminofenol, poli-m-aminofenol, poli-o-toluidin, poli-o-metoksianilin ve polianilinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu aminoaren filmleri SnO_2 elektrodları üzerinde elde edilmiştir. Çalışmalar sonucunda sadece m-aminofenolün aminogrubunun yükseltgendiği, hidroksil grubunun ise değişmeden kaldığı yapılan FT-IR analizleriyle saptanmıştır. FT-IR analizine göre; poli-m-aminofenol için $3200-3400 cm^{-1}$ 'de yayvan bir $-OH$ bandı görülmüştür. Poli-o-aminofenol'de ise $1200-1270 cm^{-1}$ 'de C-O-C (eterik oksijen) bandı gözlemlenmiştir.

Salavagione ve arkadaşlarının (2004) yaptığı çalışmalarda; para-, meta- ve orto-aminofenolün elektrokimyasal yüksetgenmesi platin elektrodu üzerinde dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu üç izomerinde farklı platin elektrodu üzerinde farklı elektrokimyasal özellik gösterdiği düşünülmektedir. Reaksiyon mekanizmasında aminofenoldeki grupların pozisyonun çok önemli olduğu, o- ve m- aminofenolün, para pozisyonuna göre daha yüksek elektron yoğunluğuna sahip olduğu belirtilmiştir. FT-IR analizlerine göre; o-aminofenolün merdiven tibi bir polimer oluşturduğunu, 1558 cm^{-1} 'de imin gruplarının C=N titreşimleri verdiği gözlemlenmiştir. m- aminofenolünse polifenoller gibi lineer poli(eter) ya da serbest -OH gruplarına sahip lineer poliamin meydana getirdiği saptanmıştır. Başka bir çalışmada ise 2,3- 2,4 ve 2,5-diamino fenollerin asidik ortamda CV kullanılarak platin elektrodu üzerinde elektropolimerleşmesi gerçekleştirilmiştir.

Franco ve arkadaşlarının (2008a) yaptığı çalışmalarda; dönüşümlü voltametri (CV), FT-IR ve yüzey analizi ile m-aminofenolün asidik ve bazik ortamda grafit elektrodu üzerindeki elektropolimerleşmesi yapılmıştır. m-aminofenolün asidik ortamdaki elektropolimerleşmesiyle grafit yüzeyini tamamen kapladığı belirtilmiştir. FT-IR analizine göre; 3430 cm^{-1} 'de O-H gerilme bandı, 3240 cm^{-1} 'de aromatik ikincil aminin varlığı saptanmıştır. 1650 cm^{-1} 'de iminin C=N gerilme bandı gözlemlenmekte olup asidik ortamdaki elektropolimerizasyonunda -OH gruplarının korunmasıyla C-NH-C bağlarının meydana geldiği belirtilmiştir.

Hür ve arkadaşlarının (2007) yaptığı çalışmalarda; poli-m-aminofenol, bazik ortamda demir üzerinde dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA), kronopotansiyometrik (CP) yöntemleri kullanılarak elektro kaplama yoluyla sentezlenmiştir. Elde edilen polimer filmleri 3,5% NaCl çözeltisi ile muamele edilmiş ve bu filmlerin korozyon performansı araştırılmıştır. (CA) ve (CV) yöntemleri kullanılarak elde edilen poli-m-aminofenol filmleri; (CP) yöntemi ile sentezlenen filme göre korozyona karşı daha etkili oldukları belirtilmiştir. (CP) yöntemleriyle elde edilen poli-m-aminofenol filmlerinde bazı boşluklar olduğu SEM analiziyle görülmüş ve buna bağlı olarakta düşük korozyon etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Oluşan filmlerin oksijen difüzyonuna karşı bir koruma etkisi yaptığı saptanmıştır. Aynı zamanda elde

edilen filmler FT-IR, SEM ve UV kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentez bazik ortamda gerçekleştiğinden $-NH_2$ grubu korunurken $-OH$ grubunun C-O-C bağına dönüştüğü gözlemlenmiştir.

Bereket ve arkadaşlarının (2009) yaptığı çalışmalarda; m-aminofenolün sulu asidik ortamda bakır üzerinde elektropolimerleşmesiyle elde edilen polimer kaplamanın korozyon performansı araştırılmıştır. Polimerleşme CV tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimer kaplamanın aşındırmaya karşı bariyer etkisi gösterdiği belirtilmiştir.

Franco ve arkadaşlarının (2008b) yaptığı çalışmalarda; o-, m- ve p-aminofenolün asidik ortamda grafit elektrodu üzerindeki elektropolimerleşmesi yapılmıştır. Poliaminofenollerle modifiye edilmiş grafit elektrodları, bu yüzeyde oksitlenebilen purin ve pirimidin bazlarının (adenin, guanin, sitozin ve timin) immobilizasyonu için etkin bir platform olduğu belirtilmiştir. Elde edilen polimer filmlerinin SEM ve AFM ile yüzey morfolojisi çalışılmıştır. Bu analizlere göre de polimer filmlerinin küresel morfolojide olduğu gösterilmiştir.

Mallick ve arkadaşlarının (2006) yaptığı çalışmalarda; iletken polimerlerde metal nanoparçacıkların birleştirilmesi, önemli potansiyel uygulamaları ve ilginç fiziksel özellikleri getiren hem “ev sahibi” hem de “konuk” madde için performans sağladığı belirtilmiştir. Bunun için Pd-[poly(o-aminofenol)] kompozit materyali elde edilmiştir.

Pan ve arkadaşlarının (2006) yaptığı çalışmalarda; o-aminofenol ve anilinin kopolimeri hazırlanmış, hidroklorik asit ortamında, ürikaz enzimi ile muamele edilerek kopolimer-ürikaz biyosensörü elde edilmiştir. Kopolimer-ürikaz biyosensörünün, polianilin-ürikaz biyosensörüne göre daha kararlı olduğu, elektrokimyasal aktivitesini 50 gün koruduğu gözlemlenmiştir. Kopolimer-ürikaz biyosensörünün kararlı olmasını, kopolimerin ürikazı korumuş olmasına bağlamaktadırlar.

Chen ve arkadaşlarının (2008) yaptığı çalışmalarda; p-aminofenol, seyreltik sülfirik asit ortamında platin elektrodu üzerinde, -0,20 V ile 0,95 V arasında dönüşümlü voltometri tekniği kullanılarak elektropolimerleşme yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimerin yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğu belirtilmektedir. Spektroskopik yöntemlerle elde edilen polimerin olası kimyasal yapısı belirtilmiştir. FT-IR analizine göre; 3340 cm^{-1} 'de N-H bandı, 3274 cm^{-1} 'de O-H bandı gözlemlenmiştir. Bu bandın serbest -OH gruplarını gösterdiği ileri sürülmüştür. 2496, 2591 ve 2682 cm^{-1} 'de ise hidrojen bağlarının olabileceği düşünülmektedir. 1387, 1474, 1509 ve 1614 cm^{-1} 'de C-C gerilmeleri, 1635 cm^{-1} 'de C=O gerilmeleri, 1563 cm^{-1} 'de ise C=N gerilmeleri gözlemlenmiştir. SEM analizlerine göre; poli-p-aminofenol filmlerinin gözenekli bir yapıya sahip olduğu saptanmıştır.

Zhang ve arkadaşlarının (2007) yaptığı çalışmalarda; poli (anilin-ko-m-aminofenol); anilin, m-aminofenol, amonyum peroksitdisülfat ve sülfirik asit ortamında kimyasal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen kopolimerin özelliklerinde monomer konsantrasyon oranının çok önemli olduğu belirtilmiştir. Yapılan analizler karışımdaki m-aminofenol/anilin oranının yüksek tutulması kopolimer zincirinin büyümesini engellediği belirtilmiştir. IR ve NMR analizlerinde m-aminofenolün yapısındaki -OH gruplarından dolayı kopolimer zincirinde kullanılabilir pH alanını genişletmek üzere, anahtar bir role sahip olduğu saptanmıştır. Kopolimerin, polianiline göre daha geniş kullanım alanına sahip olması beklenmektedir.

Ekinci ve arkadaşlarının (1995) yaptığı çalışmalarda; p-aminofenolün glikoz oksidaz ortamında elektrokimyasal olarak polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir. KCl çözeltisinde, Pt elektrot üzerine, glikoz oksidazlı ortamda p-aminofenolün elektrokimyasal polimerleşmesiyle biyosensörler hazırlanmıştır. Poli-p-aminofenol bazlı gliko oksidaz elektrodun polipirol bazlı gliko oksidaz elektroduna göre çok daha duyarlı olduğu düşünülmektedir.

Salavagione ve arkadaşlarının (2005) yaptığı çalışmalarda; altın elektrotu üzerine sulu HClO_4 ortamında sentezlenen poli-o-aminofenolün, Raman ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemler kullanılarak redoks mekanizmaları çalışılmıştır. Perklorik asit

konsantrasyonu yükselirken poli-o-aminofenolün iki voltametik pikine rastlanmıştır. Bunun sonucundada iki redox prosesi oduğu gözlemlenmiştir. Raman spektroskopisine göre; 1638 cm^{-1} 'de imin birimlerinin C=N gerilmeleri, 1593 cm^{-1} 'de C=C gerilmeleri, 1390 cm^{-1} 'de C-C gerimeleri gözlemlenmiştir.

Büyükmurat ve arkadaşlarının (2005) yaptığı çalışmalarda; m-aminofenolün deneysel ve teorik olarak titreşim analizleri çalışılmıştır. Deneysel ve teorik çalışmalarda m-aminofenol molekülünün geometrik ve titreşim özellikleri tam olarak tanımlanabildiği anlatılmaktadır. Hesaplanabilen enerji farklılıklarına dayanarak, m-aminofenolün trans izomerinin cis izomerine göre daha kararlı olduğu saptanmıştır.

Abraham ve arkadaşlarının (2009) yaptığı çalışmalarda; m-, o- ve p-aminofenollerin kuantum mekanizmaları çalışılmıştır. Öncelikle bu üç izomerin elektrokimyasal polimerleşmeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen filmlerin farklı verimlere sahip olduğu ve aralarında enerji farklılıkları olduğu saptanmıştır. m-aminofenolün trans izomerinin diğer izomere göre daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Üç izomerin cis ve trans formları arasındaki bu farklılıkların ise dipol momentlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

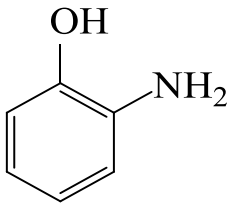
Bu çalışmada m- ve o- aminofenol' ün farklı ortam koşullarında en iyi verim elde etmek amacıyla kimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen polimerlerin yapıları değerlendirilmiş ve çapraz bağlı polimer eldesinde m-aminofenolün yapısının uygun olduğu anlaşılmıştır. Poli (m-aminofenol), bir diasit olan süksinik asit ile esterleştirilmiştir. Elde edilen örneklerin FT-IR, TGA, DSC ve SEM analiziyle karakterizasyonu yapılmış ve fizikokimyasal özellikleri (renk, yüzey analizi, camsı geçiş sıcaklığı, bozunma sıcaklığı) araştırılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

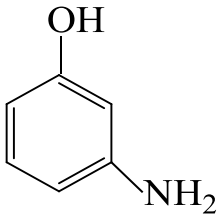
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Orto-aminofenol (2-aminofenol)



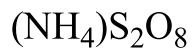
Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır.

Meta-aminofenol (3-aminofenol)

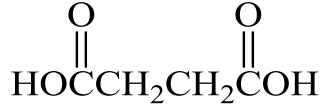


Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır.

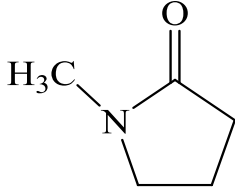
Amonyum persülfat (APS)



Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır.

Süksinik Asit

Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır.

N-metilen 2-prolidon (NMP)

Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır.

Hidroklorik Asit (HCl)

Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır.

Sülfirik asit (H₂SO₄)

Merck firmasından temin edilmiştir. Herhangi bir işlem yapmadan kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cam Malzemeler

- Beher
- Balonjoje
- Saat Camı
- Petri Kabı
- Huni
- Piset
- Üç boyunlu balon
- İki boyunlu balon
- Magnet
- Kronometre (1/100 s)
- Termometre (±0,1 °C)
- Süzgeç Kağıdı (110 mavi bant)
- Baget
- Huni
- Damlatma hunisi

3.1.3. Kullanılan Cihazlar

- Isıticılı Mağnetik Karıştırıcı (Area)
- FTIR Spektrofotometre Cihazı (Perkin Elmer RX-1)
- TGA (Shimadzu TGA 50)
- DSC (Shimadzu Workstation DSC 60)
- SEM (JEOL Scanning Electron Microscope 5500 LV)
- Isıticı manto
- Etüv (Heraeus)

3.2. Yöntem

3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

- a) HCl: Şişe üzerinde bulunan asidin spesifikasyonları ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$, %37'lik) kullanılarak 1,50 M HCl çözeltisi hazırlandı.
- b) o-aminofenol: 0,50 M 0,75 M ve 1,00 M olacak şekilde o-aminofenol alınarak (a)'da verilen asit çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- c) m-aminofenol: 0,50 M 0,75 M ve 1,00 M olacak şekilde m-aminofenol alınarak (a)'da verilen asit çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- d) $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$: 0,50 M ve 1,00 M olacak şekilde amonyum persülfat alınarak (a)'da verilen asit çözeltisi içerisinde hazırlandı.
- e) 3,60 g m-aminofenol ve 2,40 g süksinik asit N-metilen 2-prolidon (NMP)'de çözünerek hazırlandı.
- f) 2,40 g poli-m-aminofenol ve 1,20 g süksinik asit NMP 'de çözünerek hazırlandı.

3.2.2. Poli-o ve m- aminofenolün Sentezi

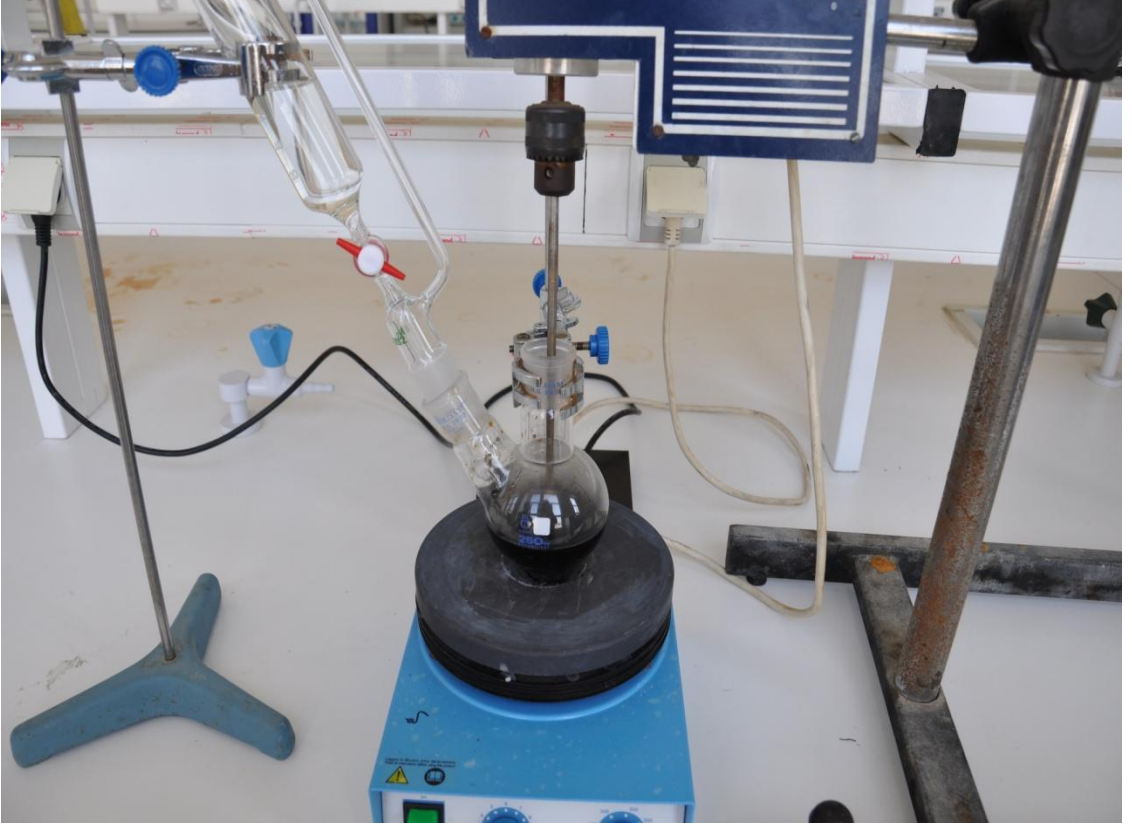
Sentez koşulları; Pron ve ark. (1988) ve Cao ve ark. (1989) tarafından geliştirilen polianilinin kimyasal polimerleşmesi, Kar ve ark. (2008) ve Rivas ve ark. (2002) tarafından geliştirilen poliaminofenollerin'in kimyasal polimerleşmesi yöntemine göre belirlendi. Bu yöntemin sonuçları dikkate alınarak metal içermemesi,

yüksek standart indirgenme potansiyeline sahip olması, indirgen maddelerle etkileşmemesi gibi üstünlükleri nedeniyle yükseltgeme maddesi olarak amonyum persülfat , asit olarak da HCl seçildi. Polimerleşme şartları aşağıdaki bağıntıya göre normalleştirildi:

$$k = \frac{2.5}{n_e} \frac{n_{monomer}}{n_{yükseltgeyici}} = 2.5 \frac{r}{n_e} \quad (1.26)$$

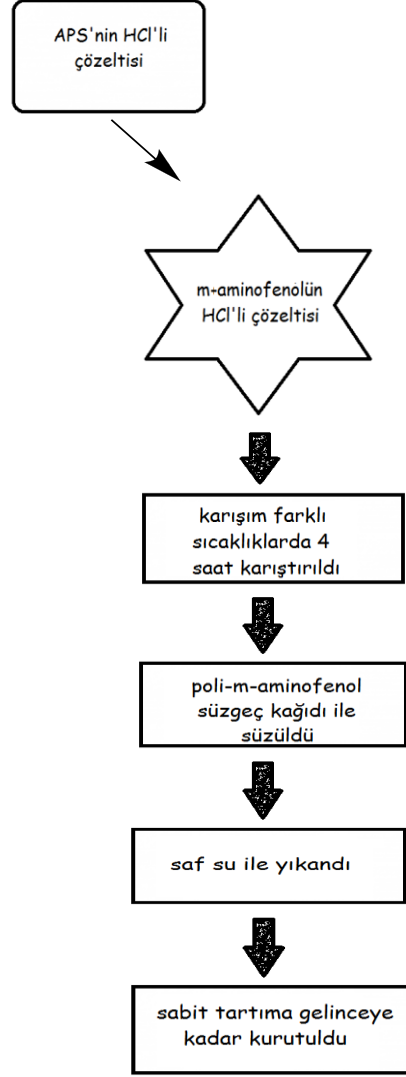
Burada k , normalleştirilmiş parametredir. **2.50** değeri, anilin polimeraldine yükseltgenmesi için, her bir anilin monomeri başına kabul edilen ortalama elektron sayısıdır. $n_{monomer}$, monomerin mol sayısını; $n_{yükseltgen}$, yükseltgenin mol sayısını; n_e , yükseltgeyicinin bir molekülünü indirgemek için gerekli olan elektron sayısıdır. $(NH_4)_2S_2O_8$ yükseltgeni için $n_e = 2$ 'dir. r ise normalleştirilmiş $n_{an} / n_{yük}$ oranıdır.

Cao ve ark. (1989), en yüksek molekül ağırlıklı polimerin, 4 saatte elde edilebileceğini belirttiklerinden polimerleşme süresinin 4 saat olmasına karar verildi. Aynı literatür, yükseltgen çözeltisinin, monomer çözeltisine birden dökülmesinin polimerin hem molekül ağırlığını hem de morfolojisini etkilediğini, 1 saatlik ekleme süresinin yeterli olacağını belirtmişlerdir. Buna bağlı olarak, yükseltgen çözeltisinin monomer çözeltisine eklenme süresi yaklaşık 1 saat olacak şekilde ayarlandı.



Şekil 3.1. Polimer Sentez Düzeneği

250 mL'lik iki boyunlu bir balona 0,50 M o-aminofenolün 1,50 M HCl'deki çözeltisi konuldu ve kriyostata yerleştirildi. Sıcaklık dengesi sağlanıncaya kadar bekletildi. 0,50 M amonyum persülfatın 1,50 M HCl'deki çözeltisi bir damıtma hunisine konularak o-aminofenolün üzerine yavaş bir şekilde damla damla eklendi ve süre tutulmaya başlandı. Bu sırada karıştırıcı ile iki çözeltinin birbirlerine karışması sağlandı. Zaman ilerledikçe çözeltinin renginin koyulaştığı gözlemlendi. İstenilen sürede sentezlenen poli-o-aminofenol saf su ile rengi açılana dek yıkandı ve vakum pompası altında süzüldü. Elde edilen ürün sabit tartıma gelinceye dek 50 °C 'ta kurutuldu.



Şekil 3.2. Polimerin hazırlanma akış diyagramı

Çizelge 3.1.'de verildiği üzere; çeşitli ortam koşullarında bu polimerleştirmeler gerçekleştirildi. Yedi deneme yapıldı ve en iyi verim elde edilen uygun koşul belirlendi.

Çizelge 3.1. poli-o-aminofenolün sentez koşulları

r	T (°C)	% verim	k
0,50	25	97	0,625
0,75	25	79	0,937
1,00	18	60	1,250
1,00	25	59,3	1,250
1,00	80	46,3	1,250
1,00	-5	46,7	1,250
2,00	25	18,9	2,500

Aynı yöntem kullanılarak m-aminofenolünde polimerleştirilmesi sağlandı. Çizelge 3.2.'de verildiği üzere; çeşitli ortam koşullarında bu polimerleştirmeler gerçekleştirildi. Altı deneme yapıldı ve en iyi verim elde edilen koşul belirlendi.

Çizelge 3.2. poli-m-aminofenolün sentez koşulları

r	T (°C)	% verim	k
0,50	25	91,2	0,625
0,75	25	75,2	0,937
1	25	54,8	1,250
1	80	42,5	1,250
1	-5	44,1	1,250
2	25	16,7	2,500

“*r*” değerleri kullanılarak “*k*” değerleri bulunmuştur ve buna göre grafikler çizilmiştir.

Elde edilen polimerlerin yapıları değerlendirilerek çapraz bağlı polimer eldesinde poli-m-aminofenolün yapısının uygun olduğu anlaşılmıştır.

3.2.3. m-aminofenol - Süksinik Asit Ürünü Eldesi

Süksinik asit ile çapraz bağlanmış monomer elde etmek amacıyla 3,60 g m-aminofenol, güçlü bir çözücü olan NMP'de kısmen çözündü. Bir diasit olan süksinik asitten 2,40 g alınıp yine NMP'de çözündü. İki çözelti üç boyunlu bir balona aktarıldı ve ısıtıcı yardımıyla kaynatılmaya başlandı. Bu sırada katalizör olarak 1 mL derişik sülfürik asit damla damla eklendi. 6 saat kaynatıldı. Elde edilen çökelti süzgeç kağıdı yardımıyla birkaç defa yıkandı. Sabit tartıma gelinceye kadar 50°C'ta kurutuldu.

3.2.4. Ester Köprüleriyle Çapraz Bağlı Poli-m-aminofenol Eldesi

2,40 g poli-m-aminofenol, güçlü bir çözücü olan NMP'de kısmen çözündü. Bir diasit olan süksinik asitten 1,20 g alınıp yine NMP'de çözündü. İki çözelti üç boyunlu bir balona akarıldı ve ısıtıcı yardımıyla 202-204°C'ta kaynatılmaya başlandı. Bu sırada katalizör olarak 1 mL derişik sülfürik asit damla damla eklendi. 6 saat kaynatıldı. Elde edilen çökelti süzgeç kağıdı yardımıyla birkaç defa yıkandı. Sabit tartıma gelinceye kadar 50°C'ta kurutuldu.

3.3. Poli-o-aminofenol, Poli-m-aminofenol ve Esterleşmiş Poli-m-aminofenolün Karakterizasyonu İçin Yapılan Analizler

3.3.1. FTIR Analizi

Elde edilen polimer örneklerinin FTIR spektrumları, FTIR Spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. 0,10 g'lık örnekler ve 0,50 g KBr ile pelet haline getirilmiş ve spektrumları alınmıştır.

3.3.2. Termal Analizler

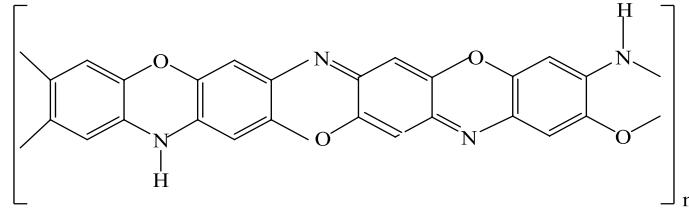
3.3.2.1. TGA: Isıtma hızı 10 °C/dk ve 10 ml/dk akış hızı ile dinamik N₂ atmosferi altında yapılmıştır. Shimadzu TGA 50 Model TGA cihazı kullanılmıştır. Shimadzu Workstation 60 ara birim kullanılmıştır.

3.3.2.2. DSC: Isıtma hızı 10 °C/dk ve 30 ml/dk akış hızı ile dinamik N₂ atmosferi altında yapılmıştır. SHIMADZU i70453700237 seri nolu DSC60 cihazı ile analiz yapılmıştır.

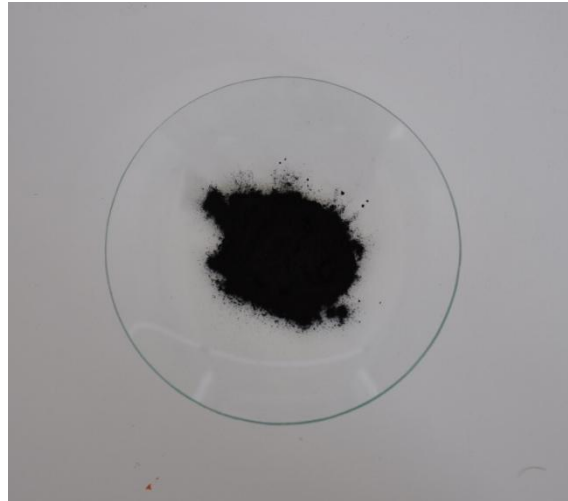
3.3.2.3. Yüzey Morfolojisi: JEOL Scanning Electron Microscope 5500 LV cihazı ile örneklerin fotoğrafları ve SEM mikrografları alınarak yüzey analizi yapılmıştır

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

o-aminofenolün kimyasal sentezi sonucunda elde edilen polimerin (poli-o-aminofenolün) olası molekül yapısı Konopelnik ve ark.'nın da (2002) belirttiği üzere aşağıdaki gibidir. Poli-o-aminofenol benzen halkalarının arka arkaya birbirine bağlandığı "merdiven" yapılı bir polimer oluşturmuş olabileceği düşünülmektedir.

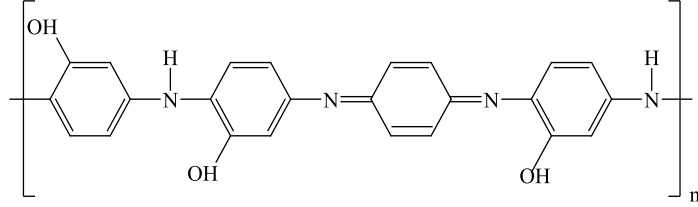


Şekil 4.1. Poli-o-aminofenolün molekül yapısı

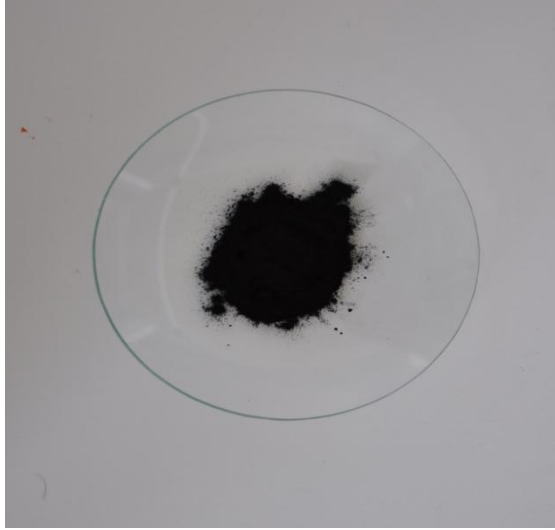


Şekil 4.2. Poli-o-aminofenolün görüntüsü

m-aminofenolün kimyasal sentezi sonucunda elde edilen polimerin (poli-m-aminofenol) olası molekül yapısı Konopelnik ve ark.'nın da (2002) belirttiği üzere Şekil 4.3'teki gibi olduğu düşünülmektedir.

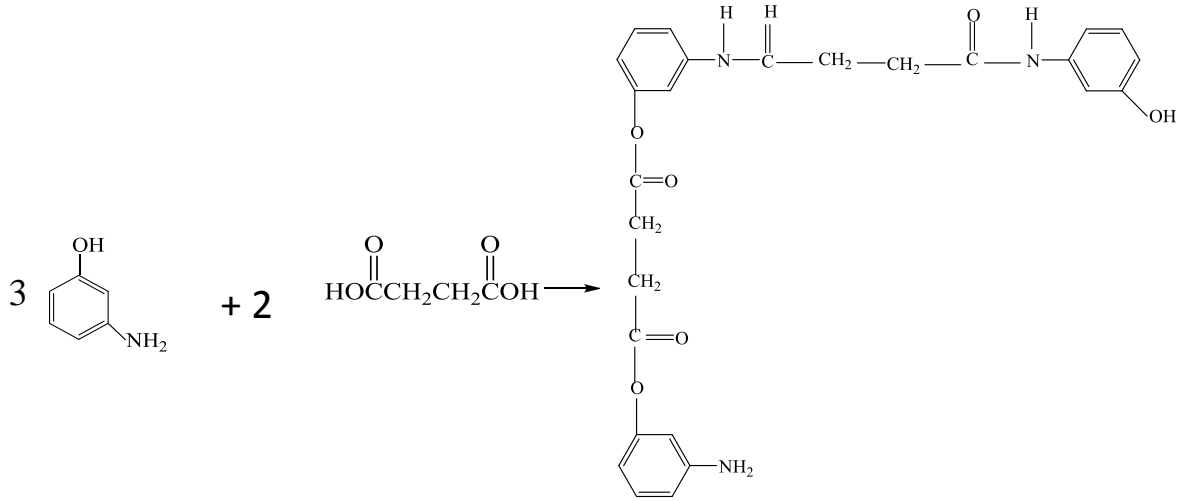


Şekil 4.3. Poli-m-aminofenol



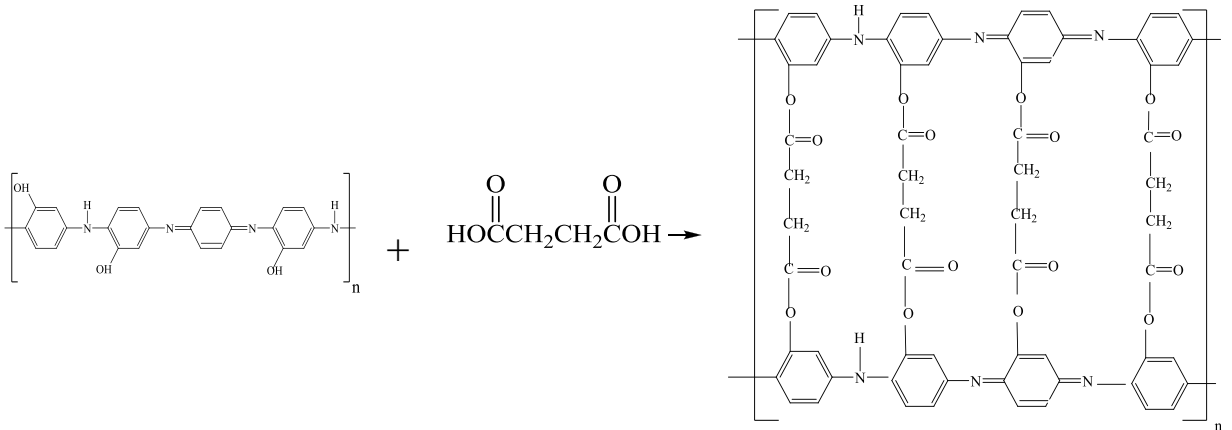
Şekil 4.4. Poli-m-aminofenolün görüntüsü

m-aminofenolün süksinik asitle esterleşmesi ile Şekil 4.5'teki olası yapının meydana geldiği düşünülmektedir. Hem $-OH$ hem de $-NH_2$ gruplarının tepkimeye girmiş olabileceği ve bunun sonucunda da dallı bir polimerin meydana geldiği düşünülmektedir.

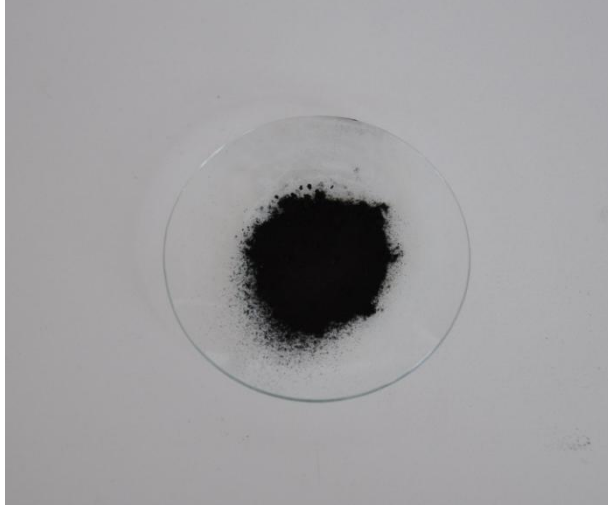


Şekil 4.5. m-aminofenol-süksinik asit ürününün molekülünün tahmini yapısı

Poli-m-aminofenolün süksinik asitle esterleşmesi sonucu Şekil 4.6'daki yapının meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.6. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenol'ün tahmini



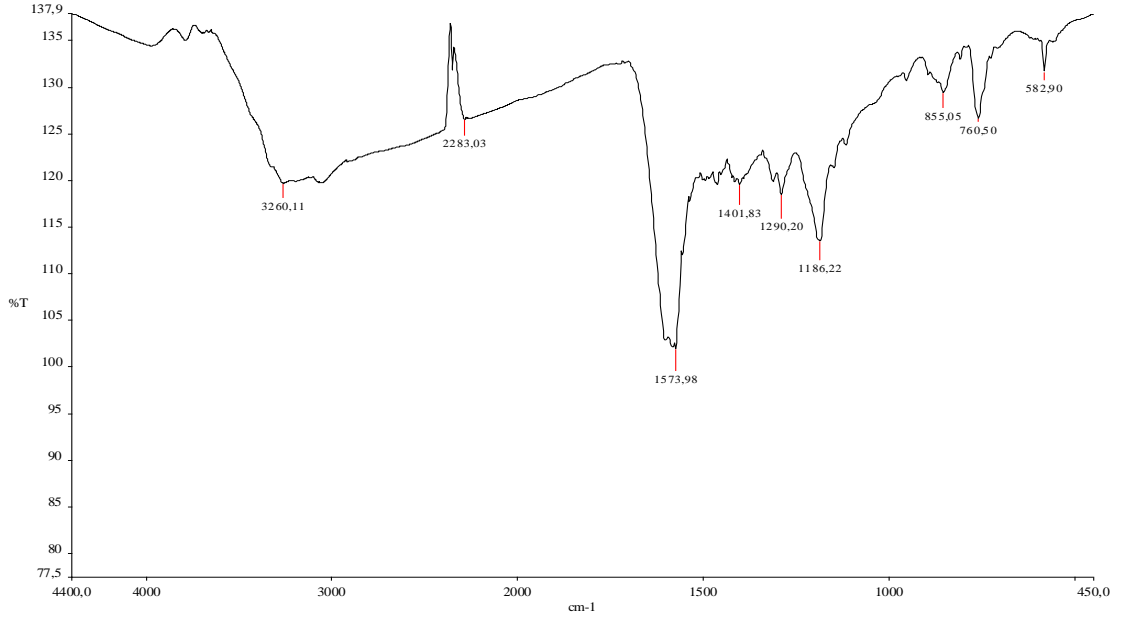
Şekil 4.7. Ester Köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün görüntüsü

Bu bölümde hazırlanmış olan poli-o-aminofenol, poli-m-aminofenol ve çapraz bağlı poli-m-aminofenol'ün FTIR, TGA, DSC ve SEM analizleri ile yapı aydınlatılması yapılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıda alt başlıklarda sunulmuş ve tartışılmıştır.

4.1. FTIR Analiz Sonuçları

Elde edilen poli-o-aminofenol, poli-m-aminofenol, ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenol ve m-aminofenol-süksinil asit ürününün FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11' dedir. Sonuçlar ise sırasıyla Çizelge 4.1, 4.2, 4.3 ve 4.4' de verilmiştir.

4.1.1. Poli-o-aminofenolün FTIR Sonuçları



Şekil 4.8. Poli-o-aminofenolün FTIR spektrumu

Çizelge 4.1. Poli (o-aminofenol)'ün karakteristik FTIR bantları

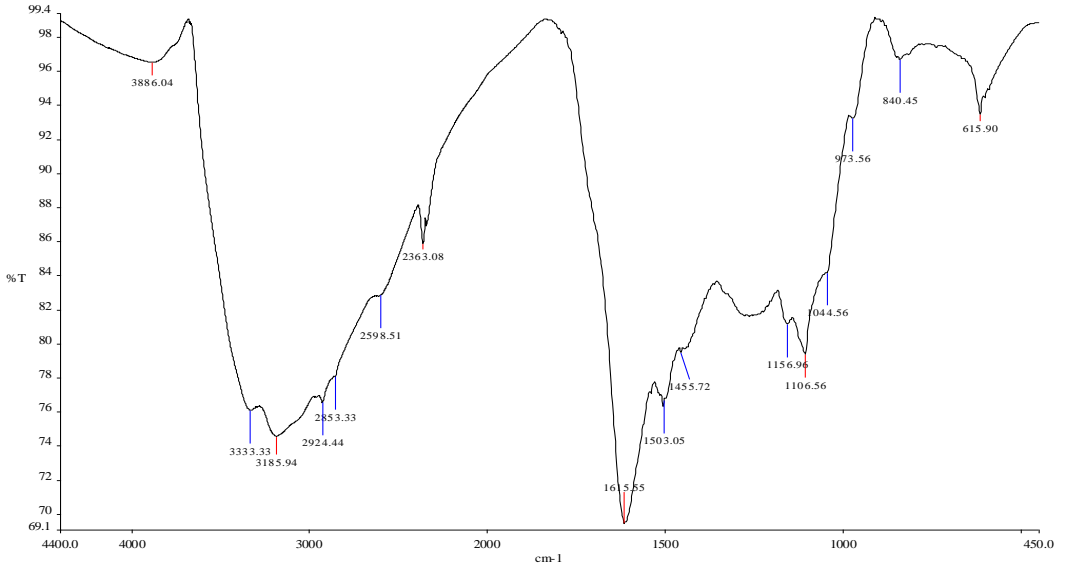
Dalga Sayısı, cm^{-1}	Fonksiyonel Grup
760 , 855	C-H (aromatik)
1186	C-O-C eterik bağ
1280	C-N (aromatik)
1573	C=C (konjuge) C=N
3260	Moleküller arası hidrojen bağı

Poli-o-aminofenolün FTIR analizine göre; poli (m-aminofenol)'de serbest kalan –OH gruplarından dolayı görülen güçlü ve yayvan pik poli (o-aminofenol)'de görülmemiştir. 3260 cm^{-1} 'de moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan zayıf yayvan bir pik gözlenmiştir. 1573 cm^{-1} 'de aromatik halkadaki C=C gerilmeleri ve fenil

grup çiftlerinin konjugasyonu ile imin gruplarının C=N gerilmeleri dar ve belirgin bir bant olarak gözlenmiştir. 1290 cm^{-1} 'de görülen zayıf pik ise polianilinde de gözlemlenen quinoid halkadaki ve sekonder aromatik amindeki C-N gerilmeleridir.

1186 cm^{-1} 'de poli (o-aminofenol)'ün en karakteristik piki olan C-O-C eterik bağ gözlenmiştir. 900-700 cm^{-1} aralığındaki pikler ise aromatik halkadaki C-H piklerinin varlığını göstermektedir.

4.1.2. Poli-m-aminofenolün FTIR Sonuçları



Şekil 4.9. Poli-m-aminofenolün FTIR spektrumu

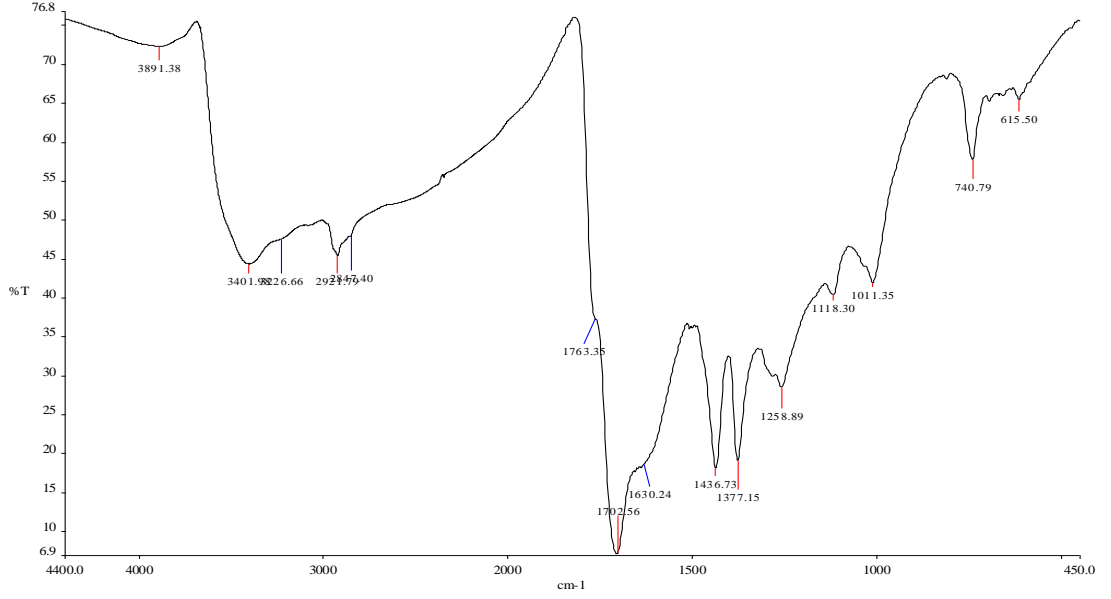
Çizelge 4.2. Poli(m-aminofenol) ’ün karakteristik FTIR bantları

Dalga Sayısı cm^{-1}	Fonksiyonel Grup
615-840	C-H (aromatik)
1106	C-O-H
1615	C=C (aromatik) C=N
1265	C-O C-N (aromatik)
2924	C-H (aromatik)
3186	N-H (aromatik)
3333	O-H

Poli-m-aminofenolün FTIR analizine göre; aromatik C-H, -OH ve -NH gerilmeleri $3800-1800 \text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş bantta görülmektedir. m-aminofenol’deki bazı hidroksil grupları değişmeden kalırken, amino grubu anot oksidasyonuna uğrar. Bu sebeple -OH bandı yaklaşık 3185 cm^{-1} ’de geniş bir pik şeklinde görülmektedir. 1615 cm^{-1} ’de ise aromatik halkadaki C=C ve C=N grupları dar ve belirgin bir bant olarak gözlenmiştir. 1235 cm^{-1} ’deki bant, 1275 cm^{-1} ’deki C-O bandına yaklaşmıştır ve üst üste binmiş, geniş bir bant görünümü almıştır. Polimerdeki aromatik C-O-H gruplarının bükülme titreşimleri 1106 cm^{-1} ’deki bantta görülmektedir. $900-600 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler ise aromatik halkadaki C-H piklerinin varlığını göstermektedir.

m-aminofenol’ün polimerleşmesinde elde edilen en önemli sonuç C-O-C eterik bağının görülmemesidir. Çünkü polimerleşme sonucunda -OH grupları serbest kalmıştır.

4.1.3. Ester Köprüleriyle Çapraz Bağlı Poli-m-aminofenolün FTIR Sonuçları



Şekil 4.10. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün FTIR spektrumu

Çizelge 4.3. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli(m-aminofenol)'ün

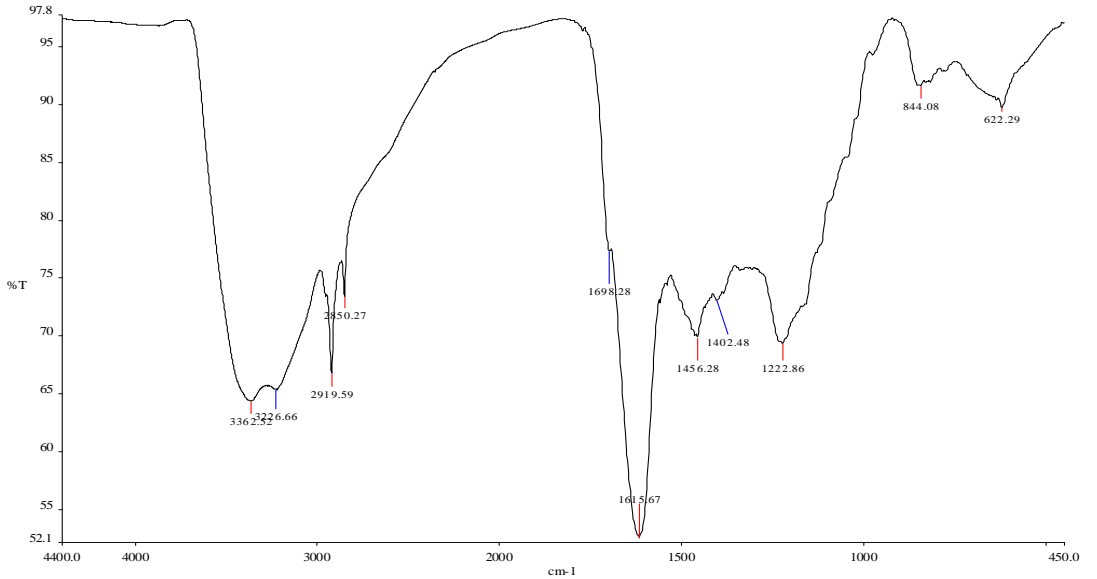
karakteristik FTIR bantları

Dalga Sayısı cm^{-1}	Fonksiyonel Grup
615-740	C-H (aromatik)
1258	C-O (ester) C-N (aromatik)
1436 ve 1377	C-O-C (eterik bağ)
1630	C=N C=C (aromatik)
1702	C=O (karbonil grubu)
1763	C=O (ester)
2921-3400	H- bağı yapmış -OH

Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün FTIR analizine göre; aromatik C-H, hidrojen bağından kaynaklandığı düşünülen –OH gerilmeleri ve -NH gerilmeleri 3700-1800 cm^{-1} arasındaki geniş bantta görülmektedir. Bu bantın yayvan olması ve yeterince derin olmaması –OH gruplarının büyük çoğunluğunun kullanıldığını göstermektedir. –OH grubu kendine en yakın N-H grubu ile hidrojen bağı yaparak 3700-1800 cm^{-1} aralığındaki bandı meydana getirmiştir. –OH bandının simetrik olmaması da H-bağı yapmış -OH bandının kanıtıdır.

Esterleşmenin en karakteristik piki olan C=O bandı 1763 cm^{-1} 'de görülmektedir. 1702 cm^{-1} 'de karbonil grubuna ait C=O bandı gözlemlenmektedir. 1630 cm^{-1} 'de C=N bandı görülmektedir. 1377-1436 cm^{-1} 'de arka arkaya görülen pikler ise bize C-O-C gruplarının varlığını kanıtlamaktadır. Ester grubuna ait C-O bandı ve aromatik halkadaki C-N bandı 1258 cm^{-1} 'de görülmektedir. 800-600 cm^{-1} aralığındaki pikler ise aromatik halkadaki C-H piklerinin varlığını göstermektedir.

4.1.4.m-aminofenol–Süksinik Asit Ürününün Karakteristik FTIR Sonuçları



Şekil 4.11. m-aminofenol–süksinik asit ürününün karakteristik FTIR bant

Çizelge 4.4. m-aminofenol–süksinik asit ürününün karakteristik FTIR bantları

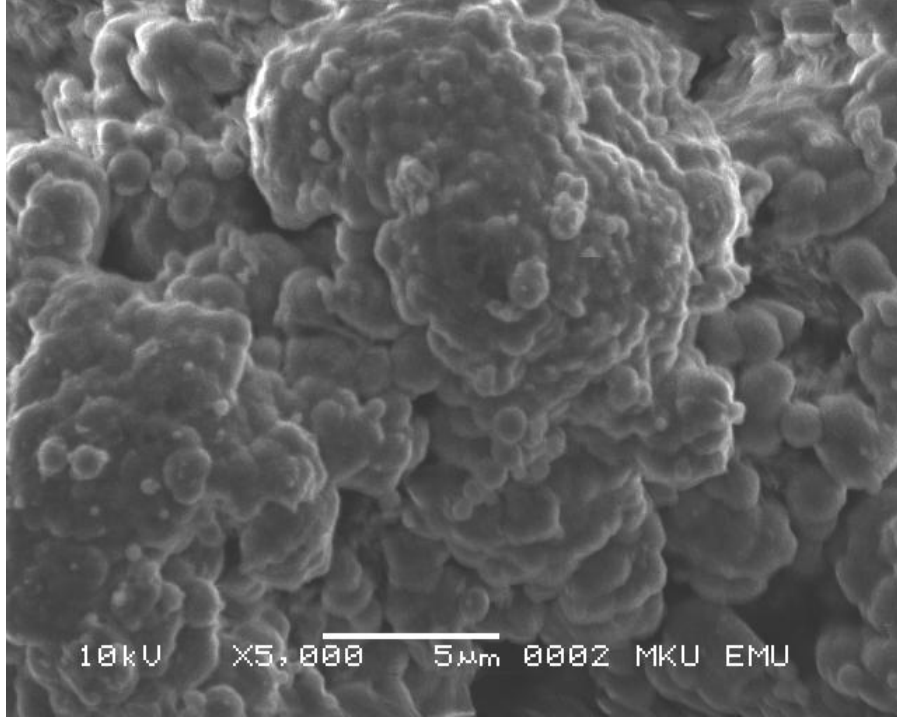
Dalga Sayısı cm^{-1}	Fonksiyonel Grup
622-840	C-H (aromatik)
1222	C-O C-N
1615	C=C (aromatik) C=N
1698	C=O (karbonil grubu)
2850-2919	C-NH ₂
3226-3362	-OH

m-aminofenol-süksinik asit ürününde; 1 mol süksinik asit 2 mol m-aminofenol ile tepkimesinden m-aminofenoldeki ya -OH ya da -NH₂ gruplarından biri serbest kaldığı için FTIR analizinde 1615 cm^{-1} 'de C=N piki ve 3362 ve 3226 cm^{-1} 'de -OH piki gözlemlenmiştir. 3362 ve 3226 cm^{-1} 'de bu kadar yayvan ve güçlü bir pikin görülmesi bize serbest kalan -OH gruplarının varlığını kanıtlamaktadır.

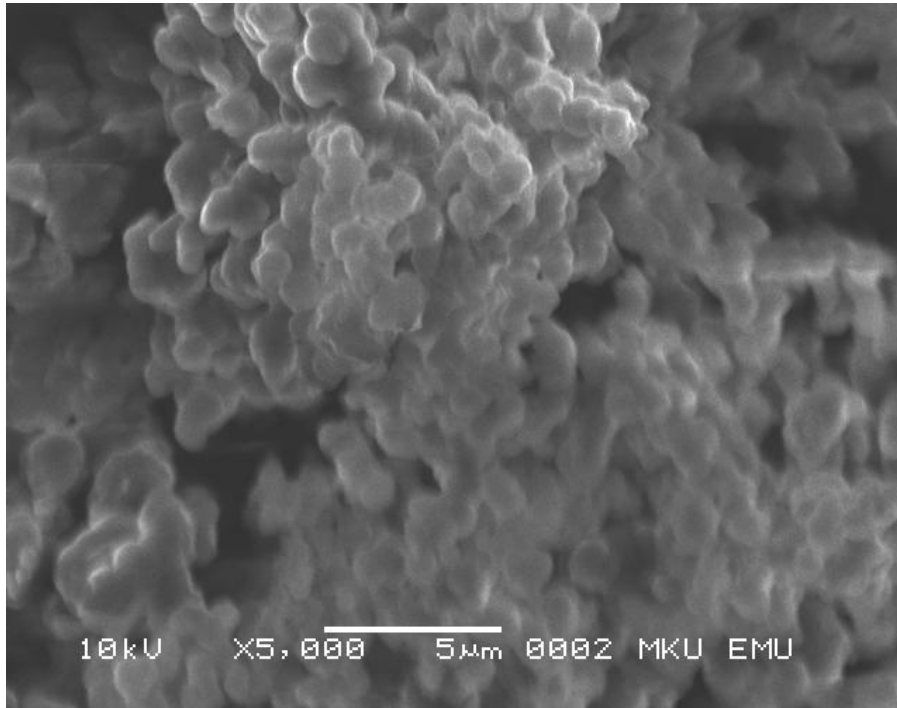
Esterleşmenin karakteristik piki olan ve yaklaşık 1720-1760 cm^{-1} aralığında görülmesi gereken C=O grubu bu grafikte görülmemiştir. 1698 cm^{-1} 'deki zayıf pik ise süksinimidin karakteristik piki olan karbonil (C=O) grubudur.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analiz Sonuçları

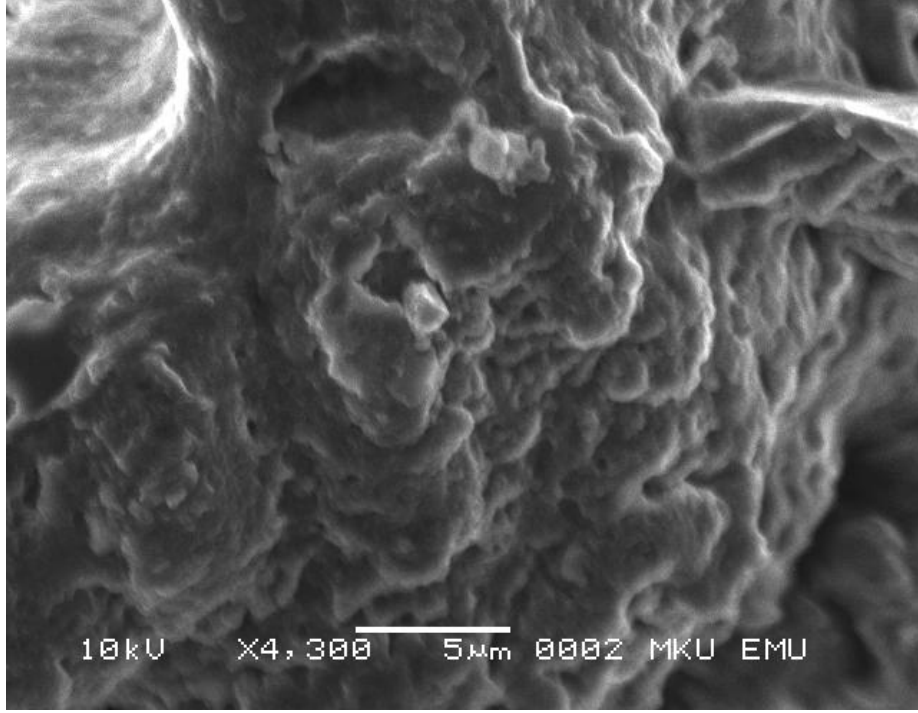
Elde edilen poli-o-aminofenol, poli-m-aminofenol ve ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenol'ün yüzey morfolojisi SEM analizi ile araştırılmıştır.



Şekil 4.12a Poli-o-aminofenolün SEM görüntüsü



Şekil 4.12b Poli-m-aminofenolün SEM görüntüsü



Şekil 4.12c Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün SEM görüntüsü

Poli-o-aminofenol, benzenlerin arka arkaya birbirlerine bağlandığı, merdiven bir yapı oluşturmaktadır. Yapılan yüzey analizinden halkalı yapıların üst üste bindiği karnibahar şeklindeki bir yapının gözlemlendiği düşünülmektedir. Poli-m-aminofenolde de benzer fakat daha seyrek küresel benzen halkalarının varlığı görülmektedir. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenol lifsi bir ağ yapıya sahip olduğu izlenimini vermektedir.

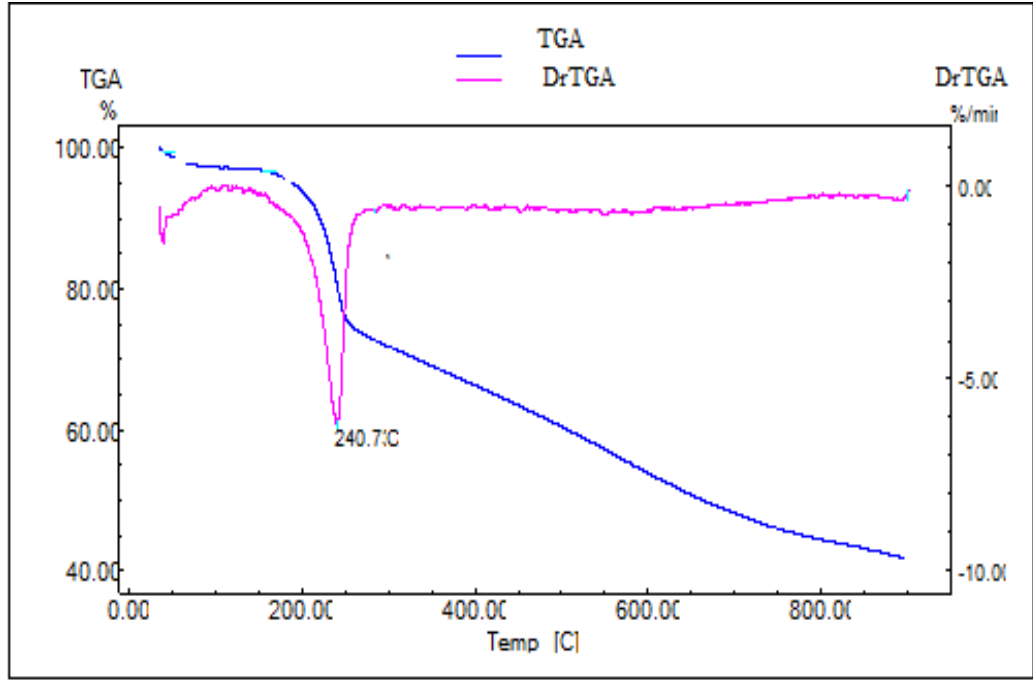
4.3. Termal Analizler

Elde edilen poli-o-aminofenol, poli-m-aminofenol ve çapraz bağlı poli-m-aminofenol'ün ısısal özellikleri TGA ve DSC teknikleriyle belirlenmiştir. Örnekler öğütülüp toz haline getirildikten sonra analizler, ısıtma hızı 10°C/dk ve akış hızı 10 mL/dk olan koşullarda dinamik azot atmosferinde yapılmıştır. Yapılan TGA analizinde her bir polimerin ısısal analiz kriterleri (T_{d1} , T_{d2} , % ağırlık kaybı) bulunmuştur.

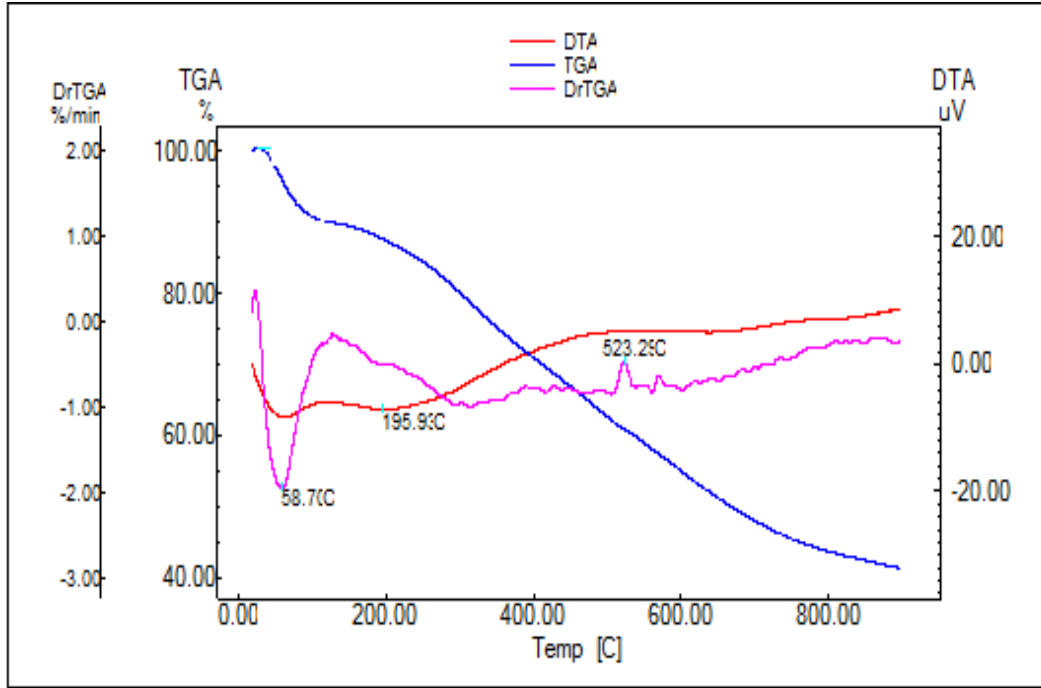
Isı etkisiyle meydana gelen camsı geçiş, erime ya da ısısız bozunma tepkimeleri DSC ile incelenmiştir. TGA termogramları 0-900 °C sıcaklık aralığında, DSC termogramları ise 0-500 °C sıcaklık aralığında alınmıştır.

4.3.1. TGA Analiz Sonuçları

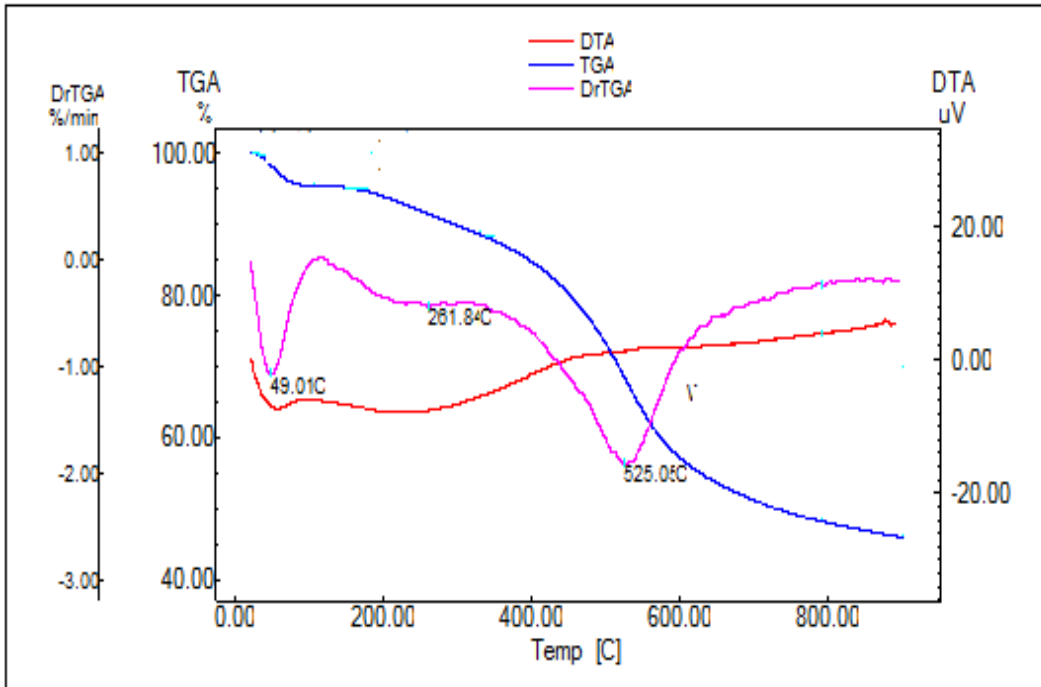
Poli-o-aminofenol, poli-m-aminofenol ve çapraz bağlı poli-m-aminofenolün 0-500 °C sıcaklık aralığında N₂ atmosferinde TGA termogramları sırasıyla Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'te, sonuçlar ise Çizelge 4.5' de verilmiştir.



Şekil 4.13. Poli-o-aminofenolün TGA termogramı



Şekil 4.14. Poli-m-aminofenolün TGA termogramı



Şekil 4.15. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün TGA termogramı

Çizelge 4.5. Poli-o-aminofenolün, poli-m-aminofenolün ve ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün TGA sonuçları

	Td₁ (°C)	Td₂ (°C)	% Ağırlık kaybı			
			100°C	200°C	400°C	600°C
poli(o-aminofenol)	240,73	-	2	3	35	45
poli(m-aminofenol)	58,7	280	8	12	33	45
ester köprüleriyle çapraz bağlı poli(m-aminofenol)	49,01	525,05	4	5	15	42

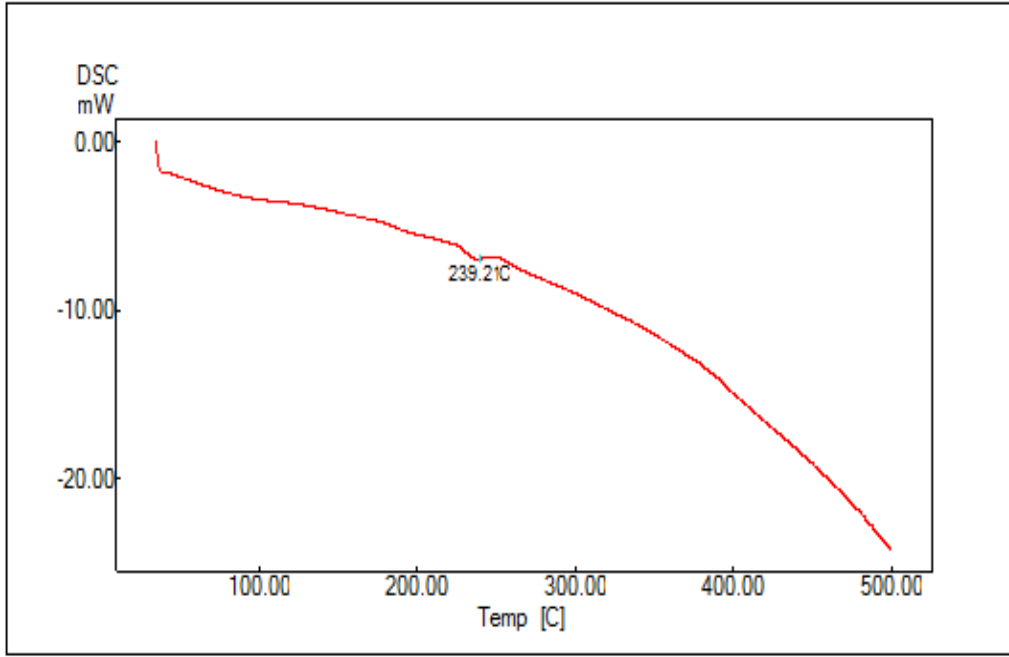
DTG termogramlarında poli-o-aminofenolün 1. bozunma sıcaklığı: 240°C, poli-m-aminofenolün 1. ve 2. bozunma sıcaklıkları sırayla 58,7°C ve 280°C, çapraz bağlı poli-m-aminofenolün 1. ve 2. bozunma sıcaklıkları ise sırayla 49,01°C ve 525,05°C olduğu bulunmuştur.

Elde edilen poli-o-aminofenol, poli-m-aminofenol ve çapraz bağlı poli-m-aminofenol için başlangıçtaki ağırlık kayıpları yaklaşık %2-8 arasındadır. Bu ağırlık kaybının nedeni örneklerde var olan su moleküllerinin ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Poli-m-aminofenolde 300°C üzerinde %17'lik bir ağırlık kaybı söz konusudur. 250°C civarlarına kadar polimerin kararlı olduğu söylenebilir.

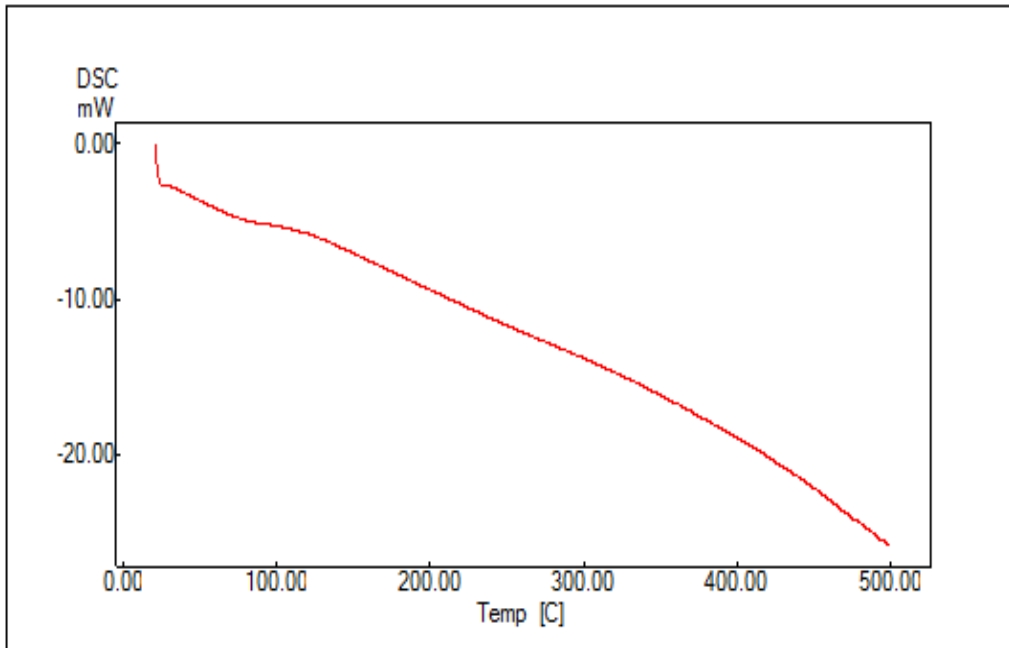
TGA termogramlarından çapraz bağlı poli-m-aminofenolün, poli-m-aminofenole göre daha kararlı olduğu söylenebilir.

4.3.2. DSC Analiz Sonuçları

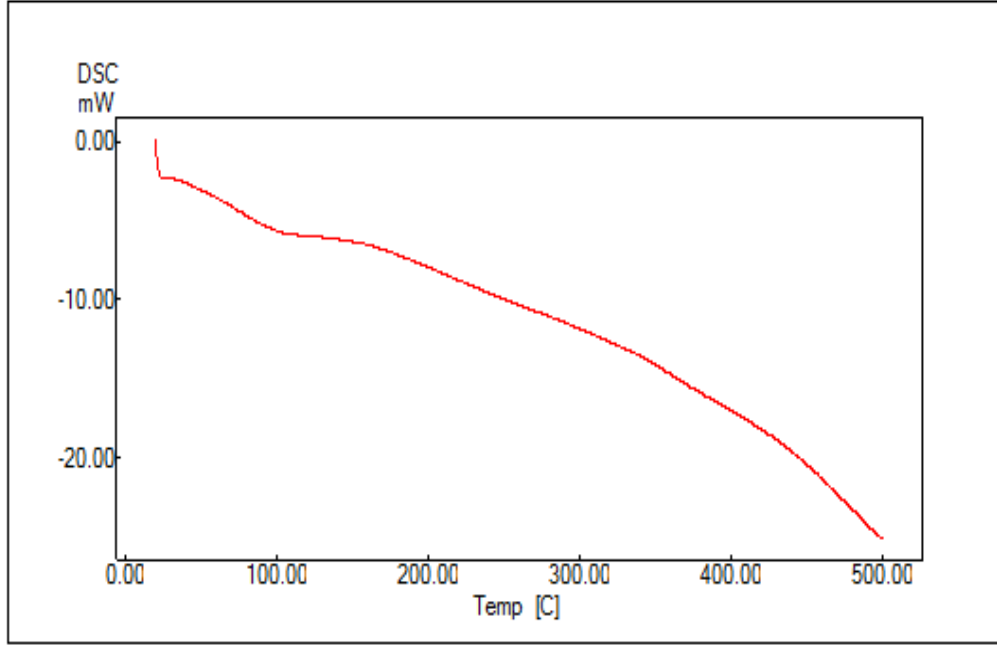
Poli-o-aminofenol, poli-m-aminofenol ve çapraz bağlı poli-m-aminofenolün DSC termogramları sırasıyla şekil 4.16, 4.17 ve 4.18' de, ısı etkisiyle meydana gelen camsı geçiş sıcaklıkları ise çizelge 4.6' te verilmiştir.



Şekil 4.16. Poli-o-aminofenolün DSC termogramı



Şekil 4.17. Poli-m-aminofenolün DSC termogramı



Şekil 4.18. Ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün DSC termogramı

Çizelge 4.6. Poli-o-aminofenolün, poli-m-aminofenolün ve ester köprüleriyle çapraz bağlı poli-m-aminofenolün DSC sonuçları

	Tg (°C)
poli(o-aminofenol)	239
poli(m-aminofenol)	78
ester köprüleriyle çapraz bağlı poli(m-aminofenol)	105

DSC termogramlarından elde edilen camısı geçiş sıcaklığı (Tg) değerleri poli-o-aminofenol, poli-m-aminofenol ve çapraz bağlı poli-m-aminofenol için sırayla; 239°C, 78°C ve 105°C 'tır. Poli-o-aminofenol'ün merdiven tipi polimer olduğundan camısı geçiş sıcaklığı daha yüksektir. Dolayısıyla poli-o-aminofenolün, poli-m-aminofenole göre daha sert bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Beklendiği üzere daha sert yapıdaki çapraz bağlı poli-m-aminofenolün camısı geçiş sıcaklığı, poli-m-aminofenolden daha yüksektir. Bu sonuçlar TGA analizlerinde de açıkça görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

- 1- Poli-o-aminofenolün, poli-m-aminofenolün ve esterleşmiş poli-m-aminofenolün tepkimesinin genel şeması önerilmiştir. Bu tepkimelerin gerçekleşmesi makromoleküllerin yapı özellik ilişkisi kadar spektroskopik, ısıl ve yüzey morfolojisiyle de kanıtlanmıştır. Literatürde poliaminofenoller genellikle elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bu çalışmada ise kimyasal yöntem kullanılmış ve esterleşme tepkimelerinden yararlanılmıştır.
- 2- Bu çalışmada m- ve o-aminofenollerin optimum polimerleşme koşullarını saptamak için farklı ortam koşulları uygulanarak kimyasal yöntemle sentezlenmiştir. En iyi ortam koşulları Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2. de görüldüğü üzere, poli-o-aminofenol için; sıcaklık: 25°C, r: 0,50 iken verim %97 ve poli-m-aminofenol için; sıcaklık: 25°C, r: 0,50 iken verim %91 olarak bulunmuştur.

Poli-o-aminofenol ve poli-m-aminofenolün en iyi sentez şartları

monomer	yükseltgen	Sentez Sıcaklığı, °C	Sentez süresi, saat	r, (n _{monomer} / n _{yük})	k	Verim (%)
o-aminofenol	APS	25	4	0,5	0,625	97
m-aminofenol	APS	25	4	0,5	0,625	91

- 3- Elde edilen polimerin olası molekül yapıları; literatür ve yapılan analiz sonuçları değerlendirilerek aydınlatılmıştır. Poli-o-aminofenolün FTIR analizine göre; 3260 cm⁻¹'de moleküller arası hidrojen bağlarından kaynaklanan zayıf yayvan bir pik gözlemlenmiş ve -OH grubunun varlığını kanıtlayan güçlü, yayvan pik gözlemlenmemiştir. 1186 cm⁻¹'de gözlemlenen C-O-C eterik bağlar ise poli-o-aminofenolün merdiven yapısını kanıtlayan en karakteristik piktir.
- 4- Poli-m-aminofenolün FTIR analizine göre; poli-o-aminofenolün aksine 3333 cm⁻¹'de güçlü yayvan bir pik gözlemlenmiştir. Bu da; poli-m-aminofenolün yapısında serbest -OH gruplarının varlığını kanıtlamaktadır. Poli-o-aminofenolün karakteristik piki olan C-O-C eterik bağ bu poli-m-

aminofenolün FTIR spektrumunda görülmemiştir. Bu da bize önerilen yapıların kuvvetli bir olasılıkla doğru olduğunu göstermektedir.

- 5- Esterleşme için uygun polimerlerin yapısına bakılmış ve yapısındaki serbest $-OH$ gruplarının varlığı nedeniyle poli-m-aminofenolün esterleşmeye uygun olduğu tespit edilmiştir. Bunun için iki yöntem kullanılmıştır. Önce esterleştirilmiş bir monomer elde etmek amacıyla m-aminofenol bir diasit olan süksinik asitle uygun ortam koşullarında tepkimeye sokulmuştur. Süksinik asitin yarışmalı olarak, m-aminofenoldeki $-OH$ gruplarıyla daha hızlı esterleşerek iki ucunda $-NH_2$ Grubu bulunan bir monomer sentezlenmesi amaçlanmıştır. Ancak 1 mol süksinik asit, 2 mol m-aminofenoldeki ya $-OH$ ya da $-NH_2$ gruplarından biri ile esterleşerek uçlarda hem $-NH_2$ hem de $-OH$ gruplarının bulunduğu saptanmıştır. Bu nedenle amaçlanan gerçekleşmemiştir.
- 6- Poli-m-aminofenol süksinik asitle uygun ortam koşullarında tepkimeye sokulmuştur. $3700-1800\text{ cm}^{-1}$ arasındaki bant yayvan olmakla birlikte yeterince derin değildir. Bu bandın hidrojen bağı yapmış $-OH$, aromatik C-H ve $-NH$ gerilmesi olduğu düşünülmektedir. Bu da bize süksinik asitin poli-m-aminofenolde serbest kalan $-OH$ gruplarıyla esterleştiğini ve polimerin çapraz bağlandığını göstermektedir. 1702 cm^{-1} 'de C=O grubu ve 1763 cm^{-1} 'de görülen ester bandı da bu düşüncüyü desteklemektedir.
- 7- Elde edilen polimerlerin SEM analizi ile yüzey morfolojisi incelenmiştir. Poli-o-aminofenol, benzenlerin arka arkaya birbirlerine bağlandığı, merdiven bir yapı oluşturmaktadır. Poli-m-aminofenolde de küresel benzen halkalarının varlığı görülmektedir. Çapraz bağlı poli-m-aminofenol ise lifsi bir yapıya sahip olduğu izlenimini vermektedir.
- 8- DTG termogramlarında poli-o-aminofenolün 1. bozunma sıcaklığı: 240°C , poli-m-aminofenolün 1. ve 2. bozunma sıcaklıkları sırayla $58,7^\circ\text{C}$ ve 280°C , çapraz bağlı poli-m-aminofenolün 1. ve 2. bozunma sıcaklıkları ise sırayla $49,01^\circ\text{C}$ ve $525,05^\circ\text{C}$ olduğu bulunmuştur. Elde edilen poli-o-aminofenol, poli-m-

aminofenol ve çapraz bağı poli-m-aminofenol için başlangıçtaki ağırlık kayıpları yaklaşık %2-8 arasındadır. Bu ağırlık kaybının nedeni örneklerde var olan su moleküllerinin salınımından dolayıdır. Poli-m-aminofenolde 300°C üzerinde %17'lik bir ağırlık kaybı söz konusudur. 250°C civarlarına kadar polimerin kararlı olduğu söylenebilir. Bu termogramlardan çapraz bağı poli-m-aminofenolün, poli-m-aminofenole göre daha kararlı olduğu söylenebilir.

- 9- DSC termogramlarından elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri poli-o-aminofenol, poli-m-aminofenol ve çapraz bağı poli-m-aminofenol için sırayla; 239°C, 78°C ve 105°C 'tır. Poli-o-aminofenol'ün merdiven tipi polimer olduğundan camsı geçiş sıcaklığı daha yüksektir. Dolayısıyla poli-o-aminofenolün, poli-m-aminofenole göre daha sert bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Çapraz bağı poli-m-aminofenolün camsı geçiş sıcaklığı ise poli-m-aminofenole göre daha yüksektir. Bu da çapraz bağı poli-m-aminofenolün daha kararlı olduğunu göstermektedir. Bu sonuç TGA analizleriyle uyumludur.

KAYNAKLAR

- Abrahao, O., Teixeira, T. S., Madurro, J. M., Brito-Madurro, A. G. and Machado, A. E., 2009. **Quantum mechanical investigation of polymer formation from aminophenols.** Journal of Molecular Structure: Teochem 913, 28-37.
- Adamhasan, A. S., 2008. **Poliester/Polianilin, Pamuk Polianilin Kompozit Kumaşlarının Hazırlanması ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi.** Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 16-23s Isparta.
- Armes, S.P., and Miller, J.F., 1988 “ **Synthetic Metals**”, 22,385
- Basan, S., 1999. **Polimer Kimyası**, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 60-128 Sivas.
- Baysal, B., 1994. **Polimer Kimyası**, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 59-61s Ankara.
- Bereket, G. and Duran, B., 2009. **Anticorrosive properties of electro synthesized poly(m-aminophenol) on copper from aqueous phenylphosphonic acid solution.** Progress in Organic Coatings 64, 57-66.
- Bilgin, B., 1997 **Polianilinin Sentezi ve İletkenliğinin Arttırılması.** Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 30-33 s, Hatay.
- Buyukmurat, Y. and Akyuz, S., 2005. **Infrared and Raman spectra, ab initio calculations, force field refinement and vibrational assignment of 3-aminophenol.** Journal of Molecular Structure 744-747, 921-928.
- Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A. J., Smith, P., 1989. **Influence of Chemical Polymerization Conditions on the Properties of Polyaniline,** Synthetic Metals, 30 (12) : 2305-2311
- Chen, C. Sun, C. and Gao, Y., 2008. **Electrosynthesis of a Net-like Microstructured Poly(p-aminophenol) Film Possessing Electrochemical Properties in a Wide pH Range.** Journal of Macromolecular Science. 972-979.
- Çolak, N., 1984. **Pruitt-Baggett Katalizörü ile Propilen Oksitin Stereospesifik Polimerleşmesi.** Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi 128s, Diyarbakır.
- Dispenza, C., Lo Presti, C., Belfiore, C., Spadaro, G. and Piazza, S., 2006. **Electrically conductive polyaniline-hydrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone).** Polymer 47 961-971.
- Ekinci, E., Karagözler, A. A. and Karagözler A. E., 1995. **The Preparation and Sensor Application of Poly(p-aminophenol).** Electroanalysis, No.6, 571-574.

- Erdem, E., 1999 “**Dikarboksilik asit Dop edilmiş polianilin sentezi ve karakterizasyonu**” Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi.
- Erdik, E., 1998. “**Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler**”, Gazi Kitabevi 2. Baskı
- Flory, P.J., 1953. **Principles of Polymer Chemistry, Chapter II** Cornell University Press. Ithaca and London, 672s, New York.
- Franco, D. L., Afonso, A. S., Vieira, S.N. and Ferreira, L. F., 2008a. **Electropolymerization of 3-aminophenol on carbon graphite surface: Electric and morphologic properties.** Materials Chemistry and Physics, 107 404-409.
- Franco, D. L., Afonso, A. S., Vieira, S.N., Ferreira, L. F. and Gonçalves, A. R., 2008b. **Electrodes Modified With Polyaminophenols: Immobilization of Purines and Pyrimidines.** Polymer Engineers and Science, 2044-2050.
- Gennies, E. M., Boyle, A., Lapkowski, M. and Tsiantavis, C., 1995 “ **Polyaniline; a historical survey. Syntetic metals**”, 36; 139-182.
- Gholamian, M., Contractor, A. Q., Sundaram, J., 1987, **Oxidation of Formic-Acid of Polyaniline-Coated and Modified-Polyaniline-Coated Electrodes, Langmuir**, 3 (5) : 741-744
- Grychtol, K. and Mennicke, W., 2002 “**Metal-Complex Dyes**” In **Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry**.
- Guenbour, A., Kacemi, A., Benbachir, L, Aries., 2000. Prog. Org. Coat. 38 121-126s
- Hernandez, N., Ortega, J. M., Choy, M. and Ortiz, R., 2001. **Electrodeposition of silver on a poly(o-aminophenol) modified platinum electrode.** Journal of Electroanalytical Chemistry 515, 123-128.
- Hunger, K., Mischke, P., Rieper, W., Raue, R. and Kunde, K., 2002 “**Azo Dyes**” In **Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry**.
- Hür, E., Bereket, G., Duran, B., Özdemir, D. and Şahin, Y., 2007. **Electropolymerization of m-aminophenol on mild steel and its corrosion protection effect.** Progress in Organic Coatings 60, 153-160.
- Inzelt, G., 2008. **Intrinsically Conducting Polymers.** 21-40s.

- Kaneko, M. and Nakamura, H., 1985. **Photoresponse of Liquid Junction Polyaniline Film**, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, (6) : 346-347.
- Kar, P., Pradhan, N. C. and Adhikari, B., 2008. **A novel route for the synthesis of processable conducting poly(m-aminofenol)**. Materials Chemistry and Physics, 59-64.
- Kar, P., Pradhan, N. C. and Adhikari, B., 2009. **Doping of processable conducting poly(m-aminofenol) with silver nanoparticles**. Wiley Inter Science, 10.1002/pat.1622, India.
- Karyakın, A. A., Strakhova, A. K., Yatsimirsky, A. K., 1994. **Self-doped polyanilines Electrochemically Active in Neutral and Basic Aqueous Solution. Electropolymerization of Substituted Anilines**. J. Electroanal. Chem., 371 (1-2) : 259-265.
- Kobayashi, T., Tamura, H. and Yoneyama, H., 1984. **Polyaniline Film-Coated Electrodes As Electrochromic Display Devices**. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 161 (2) : 419-423.
- Konolpelnik, O. I., Aksimentyeva, O.I. and Grytsiv, M., 2002. **Electrochromic transitions in polyaminoarene films electrochemically obtained on transparent electrodes**. Materials Science. 50-54.
- Konolpelnik, O. I., Aksimentyeva, O.I., Tsizh, B. R. and Chokhan, M. I., 2007. **Physical and Technological Properties of the Sensor Materials Based on Conjugated Polyaminoarenes**. Physics and Chemistry of Solid State. V.8, No. 4. 786-790.
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Karataş, İ., ve Kara, H., 1996. **Polimer Kimyası** Selçuk Üniversitesi, 43-44s Konya.
- Lawrance, S. A., 2004. **“Synthesis, Properties and Applications**. 371s.
- Macdiarmid, A.G., Chiang, J.C., Halpern, M., Huang, W.S., Mu, S.L., Somasiri, M.L.D., Wu, W. and Yaniger, S.I. 1985 **“Polyaniline; interconversion of metallic and insulating forms”** Mol. Cryst. Liq. Cryst. 121;173-180.
- Macdiarmid, A.G., Yang, L.S., Huang, W.S and Humperly, 1987. **Polyaniline: electrochemistry and application on rechargeable batteries synthetic metals”**
- Macdiarmid, A.G., Epstein, A.J., 1989. **Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers**. Faraday Discuss., (88) 317-332.

- Mallick, K., Witcomb, M. J., Dinsmore, A. and Scurrall, M. S., 2006. **Preparation of highly dispersed Pd-nanoparticles in poly-(o-aminophenol) needles: An 'intimate composite material'**. Journal Mater Science 41, 1733-1737.
- Mansuroğlu, A., 2008. **Poliüretan/ Kendinden-Dopingli, Dopingli ve Dopingli alınmış Formdaki Polianilinlerin Blendlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu**. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans 6-15s. Hatay.
- Mohilner, D.M. Adams, R.N. and Argensinger, W.J. 1962 **"Invertigation of the kinetic and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode"** J.Am. Chem. Soc.
- Mitchell, S.C. and Waring, R.S., 2002. **"Aminophenols" In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**.
- Noifi, R., Nozik, A.J., Warren, L.F. and White, J., 1982. **Enhanced Stability of Photo-Electrodes with Electrogenerated Polyaniline Films**. Journal of Electrochemical Society, 129 (10) : 2261-2265.
- Ohtani, A., Abe, M., Ezoe, M., Doi, T., Miyata, T. and Miyake, A., 1993. **Synthesis and Properties of High Molecular-Weight Soluble Polyaniline and It's Application to the 4MB-Capacity Barium Ferrite Floppy Disk's Antistatic Coating**. Synth. Met. 57 (1) : 3696-3701.
- Özdemir, C., 1998. **Poli(o-anisidin)'in Kimyasal Sentezi, Çözünürlüğü ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi**. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi 27-39 s, Hatay.
- Pan, X., Zhou, S., Chen C. and Kan, J., 2006. **Preparation and properties of an uricase biosensor based on copolymer of o-aminophenol-aniline**. Sensors and Actuators B 113, 329-334.
- Paul, E. W., Ricco, A. J., Wrighton, M. S., 1985. **Resistance of Polyaniline Films As a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline-Based Microelectronic Devices**, Journal of Physical Chemistry, 89 (8) : 1441-1447.
- Pekmez, N., 1992 **"İletken Polianilin filminin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi, elektrokimyasal ve spektrokobik yöntemlerler**.
- Pişkin, E., 1987. **Polimer Teknolojisine Giriş**. İnkılap Kitabevi, 83-93s, İstanbul.

- Pron, A., Genoud, F., Menardo, C., Nechtschein, M., 1988, **The Effect of Oxidation Conditions on the Chemical Polymerization of Polyaniline**. Synthetic Metals, 29 (19: E141-E150)
- Rivas, B. L., Sanchez, C.O., Bernede, J.C. and Mollinie, P., 2002. **Synthesis, characterization, and properties of poly(2- and 3-aminofenol) and poly(2- and 3-aminofenol)- Cu (II) materials**. Polymer Bulletin 49, 257-264.
- Saçak, M., 2002 “**Polimer Kimyası Kitabı**” Gazi Yayınları, Ankara.
- Salavagione, H. J., Arias-Pardilla, J., Perez, J. M., Vazquez, J. L., Morallon, E., Miras, M. C. and Barbero, C., 2005. **Study of redox mechanism of poly(o-aminofenol) using in situ techniques: evidence of two redox processes**. Journal of Electroanalytical Chemistry 576, 139-145.
- Salavagione, H. J., Arias-Pardilla, J., Garces, P., J. M., Vazquez, J. L., Morallon, E. and Barbero, C., 2004. **Spectroelectrochemical study of the oxidation of aminofenols on platinum electrode in acid medium**. Journal of Electroanalytical Chemistry 565, 375-383.
- Saunders, K. J., 1973. **An Introduction to the Organic Chemistry of Adhesives, Fibers, Paints, Plastics and Rubbers**. Technology of Ryerson Polytechnical Institute, 27-30 s, Toronto.
- Savaşçı, T.Ö., Uyanık, N. ve Akovalı, G., 1998. “**Plastikler ve Plastik Teknolojisi**”. Çantay Kitabevi, İstanbul. 17-19s.
- Snauweart, P., Lazzaroni, R., Riga, J. and Verbist, J.J., 1987. **Electronic Structure of Polyaniline and Substituted Derivatives**. Synth. MET. 18 (1-3) : 335-340.
- Syed, A.A. and Diensan, M.K., 1991. **Polyaniline-A Novel Polymeric Material** Review, 38 (8) : 815-817 Talanta.
- Tanaka, K., Matsuura, Y., Oshima, Y., Yamabe, T., 1994. **Doping Effect of Co60 on Soluble Polianiline Synth. Met.**, 66 (2): 193-196
- Watanabe, A., Mori, K., Iwasaki, Y., Murakami, S. and Nakamura, Y., 1989 “**Polyanilines Prepared by Electrochemical Polymerization; molecular Weight of Polyaniline Films**”. J. Polymer Science, Part A. Polymer Chem., 27; 4431-4437
- Zhang, J., Shan, D. and Mu, S., 2007. **A promising copolymer of aniline and m-aminofenol: Chemical preparation, novel electric properties and characterization**. Polymer 48, 1269-1275.

TEŐEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden her fırsatta yararlanmama olanak sağlayan değerli hocam danışmanım Sayın Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında değerli görüşlerini ve zamanını esirgemeyen, her an yanımda olan çok sevgili hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Cemile ÖZDEMİR DİNÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince ilgi ve desteklerini gördüğüm Anabilim Dalımızdaki tüm hocalarıma, çok sevgili arkadaşım Aysun SERTBAŐ'a ve tüm arkadaşlarıma,

Her zaman yanımda olan, her konuda manevi desteğini ve sevgisini hissettiğim Arş. Gör. İnanç YAMAÇ'a,

Beni her zaman ve her koşulda özveriyle, güvenle destekleyip, bugüne gelmemi sağlayan sevgili aileme, hiç bilmediği bir duyguyu bana mükemmel bir şekilde yaşatan, bu kadar iyi olamamaktan ve hayal kırıklığına uğratmaktan en çok korktuğum insana, ANNEME,

en içten minnet ve şükran duygularıyla sonsuz teşekkürler.

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Kırıkkale’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin’de tamamladı. 2003 yılında girdiği Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümünden 2007 yılında mezun oldu. Stajını Anadolu Cam Sanayi ve Soda Sanayi bünyesindeki Krom San.’da yaptı. Diploma çalışmasını Yağlar ve Kullanım Alanları konusunda yaptı. 2007’de Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler:

1. Altuntaş. H., Çolak. N., Özdemir C. “Doğal Kolofon (Gum Rosin) Reçine ve Ester Reçine içeren Kozmetik Ürünlerin Yapılarının FTIR ve Isıl Analizle Aydınlatılması” 23. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, 2009 (poster bildirisi).

2. Altuntaş. H., Çolak. N., Özdemir C. “Çapraz Bağlı Poliaminofenollerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, ” 24. Ulusal Kimya Kongresi Zonguldak, 2010 (poster bildirisi).