

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N-VİNİLKARBAZOL/ SİLİKON TEGOMER
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Cengiz ÇOLAK**

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

MAYIS 2003

**N-VİNİLKARBAZOL/ SİLİKON TEGOMER
KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Cengiz ÇOLAK
Enstitü No : 509981044**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Mayıs 2003**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet AKAR
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Oya GALİOĞLU ATICI (İ.T.Ü.)
Doç. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU (İ.T.Ü.)**

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteği ile her zaman yanımda olan değerli hocam Prof. Dr. Ahmet Akar' a, deneysel çalışmalarım sırasında bilgileri ve deneyimlerinden yararlandığım değerli hocalarım Doç. Dr. Nilgün Kızılcan'a, Doç. Dr. Belkıs Ustamehmetoğlu'na , çalışmalarımda bana destek olan Prof. Dr. İ. Ersin Serhatlı'ya ve Doç. Dr. Orhan Güney'e, ayrıca Araş. Gör. Bekir Karlığa'ya, Araş. Gör. Barış Kışkan'a, Araş. Gör. Abdullah Aydoğan'a, Araş. Gör. Mustafa Gazi'ye ve Organik Kimya Anabilim Dalı'ndaki diğer tüm hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkürü borç bilirim.

Son olarak, benimle birlikte yüksek lisans eğitimimin sıkıntısını çeken, hem laboratuvar çalışmalarımda, hem de tezimin yazılmasında hep yanımda olan sevgili eşim Demet Göen Çolak'a, beni yetiştirip bu günlere gelmemi sağlayan ve bana her konuda destek olan sevgili annem, babam ve kardeşime sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs, 2003

Cengiz ÇOLAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1.GİRİŞ VE AMAÇ	1
2.TEORİK KISIM	3
2.1. Polimerlerin Genel Tanımı	3
2.2. Polimerizasyon Reaksiyonlarının Sınıflandırılması	4
2.2.1. Katılma Polimerizasyonu	4
2.2.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu	5
2.3. Monomerler	5
2.3.1. NVCz	5
2.3.2. H-Si 2111	5
2.3.3. H-Si 2311	6
2.3.4. E-Si 2130	6
2.4. PNVCz	6
2.5. Karbazol Türevlerinin Diğer Polimerleşme Metotları	8
2.5.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi	8
2.5.2. Katyonik Polimerizasyon	9
2.5.3. Anyonik Polimerizasyon	9
2.5.4. Yük Transfer Polimerizasyonu	10
2.5.5. Zeigler- Natta Polimerizasyonu	11
2.5.6. Siklodimerizasyon	11
2.5.7. Katı Hal Polimerizasyonu	11
2.5.8. Suda Polimerizasyon	12
2.6. PVCz ün Floresans Özellikleri	12
2.7. PVCz ün Mekanik Özellikleri	15
2.8. PVCz ün Degredasyonu ve Kararlılığı	16
2.9. Elektriksel Özellikler	17
2.9.1. Polimerin İletkenliği	17
2.9.2. Fotoiletkenlik	18

2.9.3. Dielektrik Özelliği	19
2.10. Kopolimerler	20
2.10.1. Rastgele Kopolimerler	20
2.10.2. Blok ve Graft Kopolimerler	20
2.10.3. Alternatif Kopolimerler	20
2.11. Çeşitli Uygulamalar	21
2.11.1. Elektrofotografi	21
2.11.2. Mikrolitografi	21
2.11.3. Güç Kaynakları	21
2.11.4. Elektrokromik Uygulamalar	21
2.11.5. Fotoelektrik Cihazlar	22
2.11.6. Görüntü Depolama Sistemleri	22
2.11.7. Fototermoplastik Görüntüleme	22
2.11.8. Fotovoltaik Cihazlar	22
2.11.9. Yeni Görüntüleme Sistemleri	22
3. DENEYSEL KISIM	24
3.1. Kullanılan Kimyasallar	24
3.2. Kullanılan Teknikler ve Aletler	24
3.2.1. FTIR Spektrofotometresi	24
3.2.2. DSC Termogramları	24
3.2.3. Elektriksel İletkenlik	25
3.2.4. Viskozite Ölçümleri	25
3.2.5. UV- Vis Spektrofotometresi	25
3.2.6. NMR Spektrofotometresi	25
3.2.7. Floresans Spektrofotometresi	25
3.3. NVCz- Silikon Tegomer Kopolimerlerinin Sentezi	26
3.3.1. Kimyasal Polimerizasyon	26
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	27
4.1. Kimyasal Polimerizasyon	28
4.1.1. nCAN/n NVCz Oranının 0,2 den Küçük Olduğu Kopolimerlerin İncelenmesi	28
4.1.1.1. Spektral Analizler	29
4.1.1.2. Viskozite Ölçümleri	32
4.1.1.3. Termal Analizler	33
4.1.1.4. Floresans Spektrumları	35
4.1.1.5. UV-Vis Analizleri	37
4.1.1.6. E- Si 2130 Tegomer ile Yapılan Çalışmaların İncelenmesi	38
4.1.2. nCAN/n NVCz Oranının 0,2 den Büyük Olduğu Kopolimerlerin İncelenmesi.	39
4.1.2.1. Spektral Analizler	40
4.1.2.2. Viskozite Ölçümleri	43
4.1.2.3. Termal Analizler	43
4.1.2.4. UV-Vis Analizleri	44
4.1.2.5. Floresans Spektrumları	44
4.1.2.6. İletkenlik Ölçümleri	44

4.2. Mekanizma	48
4.2.1. Beyaz Yalıtkan, Kimyasal Metot	48
4.2.2. Yeşil İletken, Kimyasal ve Elektrokimyasal Metot	50
5. SONUÇLAR	51
KAYNAKLAR	52
EKLER	59
ÖZGEÇMİŞ	79

KISALTMALAR

I	Başlatıcı
M	Monomer
R*	Radikal
M_n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
NVCz	N-Vinilkarbazol
PVCz	Poli(N-vinilkarbazol)
DMF	Dimetilformamid
DCM	Diklorometan
DMSO	Dimetilsülfoksit
CAN	Seryum Amonyum Nitrat
FTIR	Fourier Transform İnfrared
UV	Ultra Violet
¹H-NMR	Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1. nCAN/ NVCz oranının 0,2 den küçük olduğu deneyler	29
Tablo 4.2. PVCz ün toluen içindeki akış süreleri	32
Tablo 4.3. Artan CAN konsantrasyonuna göre floresans özellik	37
Tablo 4.4. Değişen silikon tegomer cinsine göre floresans özellik	37
Tablo 4.5. UV absorbans değerleri	38
Tablo 4.6. nCAN/ NVCz oranının 0,2 den büyük olduğu deneyler	39

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Kopolimerlerin sınıflandırılması	3
Şekil 4.1 : NVCz, PVCz ve 18 nolu deneyin FTIR spektrumları	30
Şekil 4.2 : Yalıtkan PVCz ¹ H-NMR Spektrumu	31
Şekil 4.3 : 18 nolu deneyin ¹ H-NMR Spektrumu	32
Şekil 4.4 : PVCz ve 18 nolu deneyin DSC termogramları	34
Şekil 4.5 : NVCz, PVCz, 18 nolu deneyin floresans spektrumları	36
Şekil 4.6 : İletken homopolimer ve kopolimerin FTIR spektrumları	40
Şekil 4.7 : Yalıtkan homopolimer PVCz ¹ H-NMR Spektrumu	41
Şekil 4.8 : İletken homopolimer PVCz ¹ H-NMR Spektrumu	42
Şekil 4.9 : İletken kopolimerin ¹ H-NMR Spektrumu	43
Şekil 4.10 : [CAN] artışına göre iletkenlik ve verim değişimi	45
Şekil 4.11 : [Silikon tegomer] artışına göre iletkenlik ve verim değişimi	46
Şekil 4.12 : [NVCz] artışına göre iletkenlik ve verim değişimi	47
Şekil A.1 : 19, 20, 21 nolu deneylerin FTIR Spektrumları	59
Şekil A.2 : 4, 5, 6 nolu deneylerin FTIR Spektrumları	60
Şekil A.3 : 7,8, 9 nolu deneylerin FTIR Spektrumları	61
Şekil A.4 : 11 ve 13 nolu deneylerin FTIR spektrumları	62
Şekil B.1 : 18 ve 20 nolu deneylerin DSC termogramları	63
Şekil B.2 : 9 ve 12 nolu deneylerin DSC termogramları	64
Şekil B.3 : 13 ve 15 nolu deneylerin DSC termogramları	65
Şekil C.1 : 19, 20 ve 21 nolu deneylerin floresans spektrumları	66
Şekil C.2 : 9, 12 ve 15 nolu deneylerin floresans spektrumları	67
Şekil D.1 : 2111, 2130 ve 2311 silikon tegomerlerin UV spektrumları	68
Şekil D.2 : NVCz, 12 ve 15 nolu deneylerin UV spektrumları	69
Şekil D.3 : 14,18 ve 20 nolu deneylerin UV spektrumları	70
Şekil E.1 : 22 nolu deneyin FTIR ve ¹ H-NMR Spektrumları	71
Şekil E.2 : 22 nolu deneyin UV ve floresans Spektrumları	72
Şekil F.1 : 1-2 ve 12-2 nolu deneylerin ¹ H-NMR Spektrumları	73
Şekil F.2 : 1-2, 2-2 ve 3-2 nolu deneylerin FTIR spektrumları	74
Şekil F.3 : 4-2, 5-2 ve 6-2 nolu deneylerin FTIR spektrumları	75
Şekil F.4 : 7-2, 8-2 ve 9-2 nolu deneylerin FTIR spektrumları	76
Şekil F.5 : 11-2, 12-2 ve 13-2 nolu deneylerin FTIR spektrumları	77
Şekil F.6 : 18-2, 19-2 ve 10-2 nolu deneylerin FTIR spektrumları	78

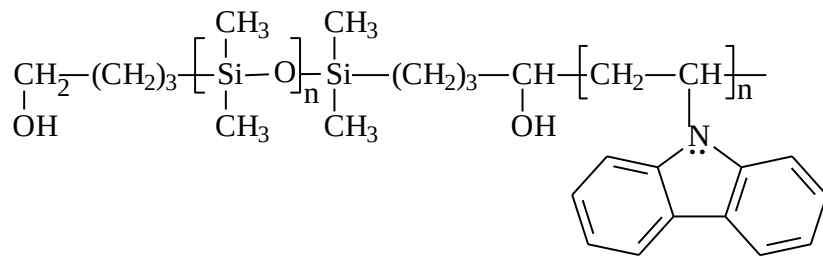
ÖZET

Fotoiletken ve iletken polimerler çok önemli elektriksel ve optik özelliklere sahiptir, görüntü kaydetme sistemleri, elektrolüminans gösterge, şarj edilebilir piller, fotovoltaiik cihazlar, görüntüleme sistemleri, kimyasal sensörler ve antielektrostatik filmlerde kullanılırlar. Ancak bu yeni materyallerin endüstride kullanımında mekanik özelliklerinin zayıf, çözünürlüklerinin az olması gibi nedenlerden dolayı çeşitli zorluklar yaşanmaktadır.

Bu tip polimerlerin daha iyi mekanik ve işlenebilme özelliklerine sahip olması için uygulanan iki genel proses bulunur.

- 1- Kimyasal modifikasyon: Polimerin ya da monomerin kimyasal modifikasyonu ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi veya iletken polimer ile mekanik özellikleri iyi olan polimer karışımının kullanılması (örnek olarak kopolimerleşme),
- 2- Plastik, cam, metal gibi maddelerin iletken polimerler ile ince bir tabaka halinde kaplanması,

Bu çalışmada, kimyasal modifikasyon kullanılarak, çözünür, iletken, fotoiletken ve floresans özelliğine sahip kopolimerler N-Vinilkarbazol ve çeşitli silikon tegomerler kullanılarak, kimyasal ve olarak sentezlenmiştir.



Pratikte bu tarz kopolimerlerin sentezi zor ve oldukça zahmetlidir. Ancak bu çalışmada, son derece basit bir yöntem, redoks polimerizasyonu kullanılmış ve sadece CAN/NVCz oranları değiştirilerek ve çok az miktarda silikon tegomer

kullanılarak, iletken, fotoiletken ve floresans özelliği gösteren NVCz-Silikon tegomer kopolimerlerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. N-Vinilkarbazolün polimerizasyonu literatürde uzun yıllardır bilinmektedir. CAN/ N-vinilkarbazol oranı 0.2 den küçük olduğunda polimerleşme vinil üzerinden ilerlemekte ve beyaz yalıtkan polimerler ele geçmektedir. Ce(IV) / N-vinilkarbazol oranı artırılınca polimerleşme hem vinil hem halka üzerinden yürüyerek yeşil iletken kopolimer elde edilmektedir. Ayrıca yapıya giren az miktardaki Silikon tegomer sayesinde, polimerin endüstriyel öneme sahip özellikleri korunarak, hatta arttırılarak (floresans özellik) mekanik özellikleri (yüzey gerilimi, su tutmama, elastisite, yüzeye tutunma vb.) iyileştirilmiştir.

Sonuç olarak çalışmadaki en önemli noktalardan biri ise, hem iletken hem de yalıtkan PVCz kopolimerinin floresans özelliğinin arttırılmış olması ve az miktarda silikon tegomerin yapıya girmesi ile kopolimerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmiş olmasıdır.

Sentezlenen kopolimerlerin iletkenlikleri, floresans özellikleri, çözünürlükleri, verimleri, viskoziteleri ve karakterleri, monomer, oksidant ve silikon tegomer çeşit ve konsantrasyonlarına göre karşılaştırılmıştır.

SYNTHESIS OF N-VINYLCARBAZOLE / SILICON TEGOMER COPOLYMERS

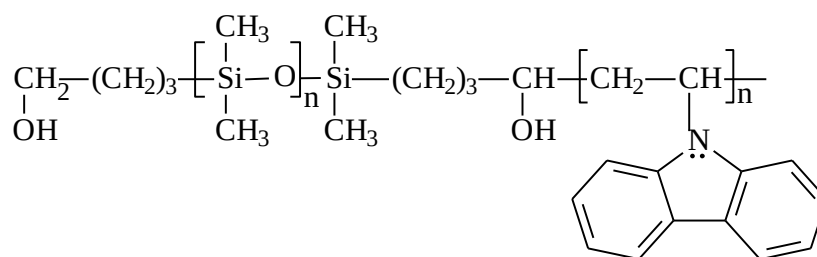
SUMMARY

Photoconductive and conductive polymers have important electrical and optical properties and they are used in image recording systems, electroluminescence displays, rechargeable batteries, photovoltaic instruments, image storing systems, chemical sensors and antielectrostatic films. However, because of their solubility problems and poor mechanical properties, there are some difficulties in the industrial use and characterization of these materials.

There are two main processes for this type of polymers in order to improve their mechanical and processing properties.

- 1) Chemical Modification: Improving the chemical properties of the polymer or the monomer by chemical modification or using a mixture of the conductive polymer and a polymer that has good mechanical properties (ex., copolymerization)
- 2) Coating plastics, glass, metals, etc. by conductive polymers as a thin film.

In this study, by using chemical modification (copolymerization) soluble conductive and photoconductive polymers that have fluorescence property are synthesized by chemical methods by using N-vinylcarbazole and different silicon tegomers.



Practically, synthesis of such copolymers are difficult, but in this study, a very simple method, redox polymerization is used and only by changing CAN/NVCz molar ratios and by using little amount of silicon tegomer, conductive, photoconductive NVCz/silicon tegomer copolymers that have fluorescence properties

are synthesized successfully. Polymerization of NVCz is known in literature for years. If CAN /NVCz molar ratio is smaller than 0.2, polymerization occurs through the vinyl groups and a white insulator polymer (which has fluorescence property) is formed. If this ratio is greater than 0.2, polymerization occurs through both the vinyl groups and the aromatic rings of NVCz, and a conductive green polymer is formed. So, by using little amount of silicon tegomer the properties of the polymer which have industrial importance are kept (in fact fluorescence property is increased), and the mechanical properties (surface tension, water resistance, elasticity, etc.) are improved.

As a result, one of the most important points in this study is the increased fluorescence property of the both insulator and the conductive PVCz kopolymer, and the improved mechanical properties by the insertion of the silicon tegomer to the structure. Conductivity and fluorescence properties, solubilities, yields, viscosities and the characters of the synthesized copolymers are investigated via the monomer, oxidant and silicon tegomer type and concentration.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Fotoiletken ve iletken polimerler çok önemli elektriksel ve optik özelliklere sahiptir ve görüntü depolama sistemleri, elektrolüminans gösterge, şarj edilebilir piller, fotovoltaiik cihazlar, görüntüleme sistemleri, kimyasal sensörler ve antielektrostatik filmlerde kullanılırlar. Ancak bu yeni materyallerin endüstride kullanımında mekanik özelliklerinin zayıf , çözünürlüklerinin az olması gibi nedenlerle çeşitli zorluklar yaşanmaktadır.

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

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

Bu tip polimerlerin daha iyi mekanik ve işlenebilme özelliklerine sahip olması için uygulanan iki genel proses bulunur.

1- Kimyasal modifikasyon: Polimerin ya da monomerin kimyasal modifikasyonu ile mekanik özelliklerin iyileştirilmesi veya iletken polimer ile mekanik özellikleri iyi olan polimerin karışımının kullanılması (örnek olarak kopolimerleşme),

2- Plastik, cam, metal gibi maddelerin iletken polimerler ile ince bir tabaka halinde kaplanması,

Ancak ikinci metodun uygulanması için dahi polimerin belirli bir düzeyde çözünürlüğe ve iyi mekanik özelliklere sahip olması gerekmektedir.

Son yıllarda bu tip polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için çeşitli kimyasal modifikasyon metotları uygulanmıştır, ancak bu polimerin mekanik özellikleri yanında elektriksel özelliklerini de değiştirebilmektedir. Burada asıl amaç polimerin elektriksel ve floresans özelliklerini mümkün olduğunca koruyarak mekanik özelliklerini iyileştirebilmektir.

PVCz, kırılğan ve mekanik özellikleri zayıf bir polimerdir. İlk defa 1940'lı yıllarda Almanya ve Amerika'da ticari olarak üretilmiş, 1957'li yıllarda da fotoiletkenlik özellikleri keşfedilmiştir. Yarı iletken ve fotoiletken olarak üzerinde en çok çalışılan polimerdir. Ancak PVCz'un endüstriyel uygulamalarının önündeki temel engel zayıf mekanik özelliklere sahip olmasıdır.

Çalışmamızdaki temel amaç PVCz'un mükemmel elektriksel ve fotoelektriksel özelliklerinin korunarak, mekanik özelliklerinin iyileştirilmesidir. Bu amaçla NVCz monomeri silikon tegomerler ile Ce(IV) redoks sistemi ile polimerleştirilmiştir. NVCz, CAN ve silikon tegomer oranları değiştirilerek kopolimerler sentezlenmiş, bunun yanında da elektriksel ve floresans özellikleri mümkün olduğunca korunarak, mekanik özelliklerin (yüzey gerilimi, su tutmama, elastisite vb.) geliştirilmesi amaçlanmıştır.

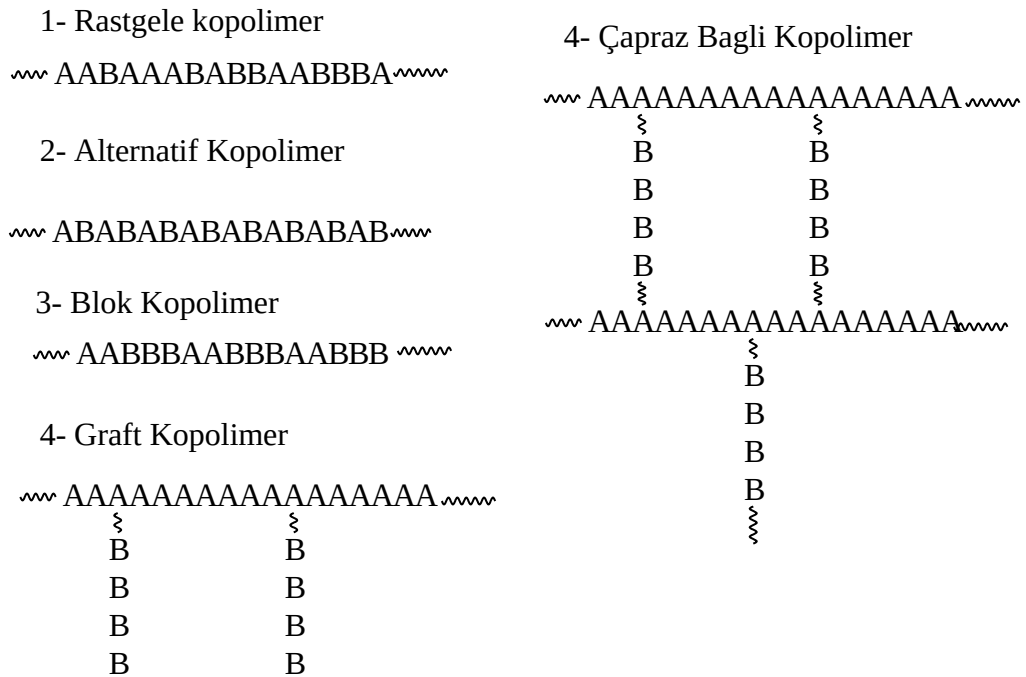
Pratikte bu tarz kopolimerlerin sentezi zor ve oldukça zahmetlidir. Ancak bu çalışmada, kopolimerler basit ve kolay bir metotla sentezlenmiş ve CAN/NVCz oranları değiştirilerek, istenilen özellikte kopolimerler elde edilmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1 Polimerlerin Genel Tanımı

Basit Kimyasal birimlerin biraraya gelmesiyle oluşan büyük moleküllere polimer denir. Monomerler polimer molekülünü oluşturmak üzere birbirine bağlanan küçük moleküllerdir.

Polimer sadece tek çeşit monomerden meydana geliyorsa “ homopolimer” veya iki veya daha fazla monomerden meydana geliyorsa “kopolimer” olarak adlandırılır. Bu sınıflandırma Şekil 2.1 de verilmiştir.



Şekil 2.1 Kopolimerlerin sınıflandırılması

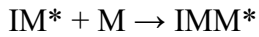
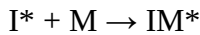
2.2. Polimerizasyon Reaksiyonlarının Sınıflandırılması

2.2.1. Katılma Polimerizasyonu

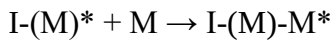
Doymamış monomerlerin katılma polimerleşmesi ile yüksek molekül ağırlıklı polimerler, zincir büyüme mekanizması ile oluşur.

Zincir büyüme polimerizasyonu sırasında, yüksek molekül ağırlıklı polimer polimerizasyonun ilk zamanlarında oluşur ve polimerizasyon verimi ya da polimere dönüşen monomer yüzdesi zamanla yavaş yavaş artar.

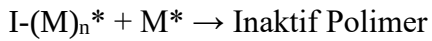
Zincir büyüme reaksiyonunda, zincir büyümesinin başlaması için serbest radikal başlatıcılara ihtiyaç vardır. Bu serbest radikal R^* hızlı bir şekilde monomere bağlanarak monomerik radikal meydana getirir. Bu yeni aktif monomer başka bir monomere bağlanır ve polimerleşme devam eder. Bu büyüme, sonlanma meydana gelene kadar devam eder.



Başlama



İlerleme



Sonlanma

Başlatıcılar:

a) Radikal: Org. Peroksitler, Azo bileşikleri, Redoks Tepkimeleri ve persülfatlar

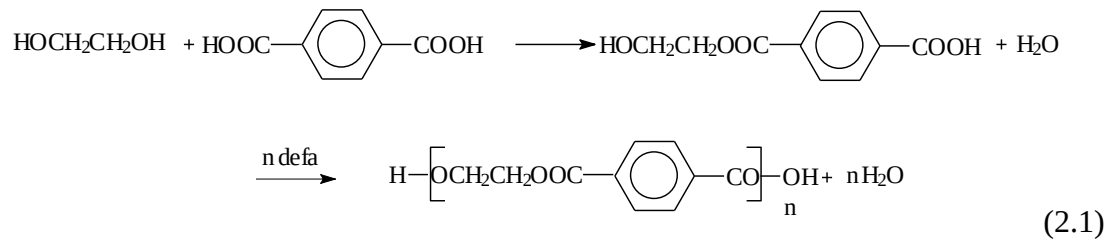
b) Katyonik: Mineral Asitler(HCl), Lewis asitler(BF₃)

c) Anyonik: $K^+NH_2^-$, $R-MgX^+$

Zincir büyüme polimerleşmesinde başlatıcı her zaman zincirin sonunda yer alırken, kondenzasyon polimerizasyonunda katalize ihtiyaç vardır ve katalizör polimer zincirinin bir parçası olmaz.

2.2.2. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri iki molekülün rastgele reaksiyonu sonucu oluşur. Tipik olarak; kondenzasyon polimerizasyonu sırasında küçük bir molekül açığa çıkar. Kondenzasyon polimerizasyonu sırasında molekül ağırlığı yavaşça artar ve yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilmesi için uzun zamana ihtiyaç duyulur. Reaksiyonun herhangi bir aşamasında, hesaplanabilir dağılımda tüm moleküler türler ortamda bulunur ve monomer reaksiyonun başında tükenir.



2.3. Monomerler

2.3.1. N-Vinilkarbazol

N-vinil karbazol beyaz kristal halde bir maddedir ve erime noktası 65 ° C dir. Birçok aromatik, klorlu ve polar organik çözücülerde çözünür. N-vinilkarbazol ile çalışılırken dikkatli olunmalıdır. İnsanlarda ve test hayvanlarında ciddi deri tahrişleri rapor edilmiştir. Madde farelerde 0,05g/ kg öldürücü olmaktadır [1]. Monomerin kanserojen olması konusundaki bilgiler yetersizdir, ancak N-vinil karbazol aromatik aminler grubuna üyedir ve bu grubun birçok üyesinin kansorejen olduğu bilinmektedir [2].

2.3.2. Silikon Tegomer H-Si 2111 :

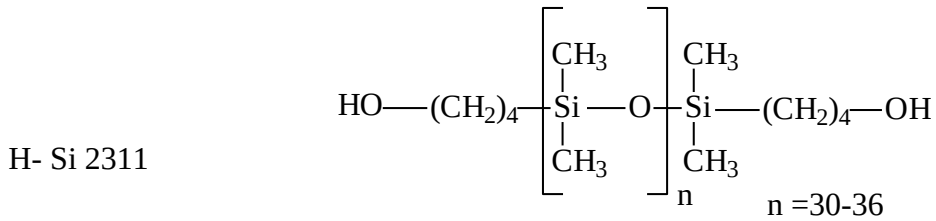
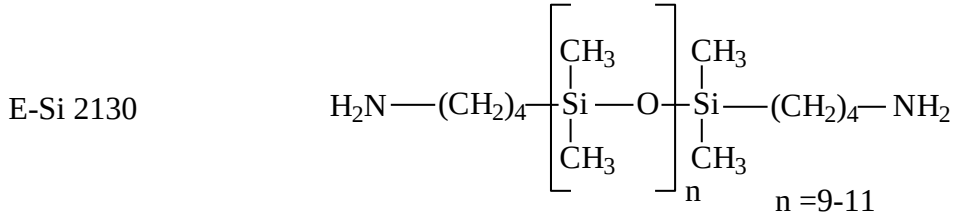
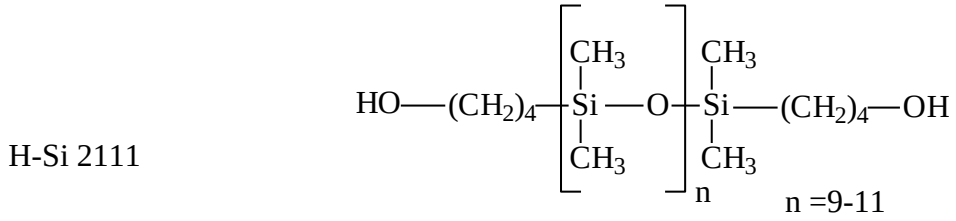
T.H. Goldschimit A.G. ürünüdür. Molekül ağırlığı; 950 ± 80 , yoğunluğu 20 °C’de yaklaşık 0.957 g/cm³ olan sarımsı , kendine özgü kokusu olan sıvı bir maddedir.

2.3.3. Silikon Tegomer H-Si 2311 :

T.H. Goldschimit A.G. ürünüdür. Molekül ağırlığı; 2650 ± 250 , yoğunluğu $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yaklaşık 1 g/cm^3 civarında olan sarımsı , kendine özgü kokusu olan sıvı bir maddedir.

2.3.4. Silikon Tegomer E-Si 2130 :

T.H. Goldschimit A.G. ürünüdür. Molekül ağırlığı; 950 ± 80 , yoğunluğu $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yaklaşık 0.957 g/cm^3 olan sarımsı , kendine özgü kokusu olan sıvı bir maddedir.



(2.2)

2.4. Poli (N-Vinilkarbazol)

PVCz camısı, kırılğan bir maddedir. 1940' lı yıllarda Almanya ve Amerika da özellikle yüksek sıcaklık dielektirik kapasitörü olarak kullanılmak üzere, ticari olarak üretilmiştir. 1957 yılında fotoelektronik özelliğinin keşfedilmesi endüstrinin

çok ilgisini çekmiş ve bu ilginç özelliğinden dolayı endüstride çok geniş uygulama alanı bulmuştur. Aslında bu gerçek, 1970 yılında IBM şirketinin fotokopi makinalarında PVCz bazlı ilk ticari, organik, polimerik fotoiletken olarak kullanılmasıyla anlaşılmıştır. Karbazol grubunun hacminden ve polimeri ana zincire bağlayan C-N bağı etrafındaki yasaklı dönüş polimerin yapısal ve fiziksel özelliklerinin en büyük belirleyicisidir. Polimer zinciri rigiddir ve çubuk şeklindedir. Katı halde polimer, zincirdeki stereo düzenden ziyade karbazol grubundan dolayı parakristal yapılar oluşturur. Bu durum diğer vinil polimerlerinde gözlenmez. PVCz' un camsı geçiş sıcaklığı 227° C dir, ve bu değer bilinen vinil polimerleri içinde en yüksek olandır. Polimer mükemmel termal kararlılığa sahiptir, ancak bu özellik hiç bir zaman etkin olarak kullanılamamıştır, çünkü polimer aşırı derecede kırılmandır. Mekanik ve işlenebilme özelliklerini, geliştirme çabaları (plastizasyon, oryantasyon ve kopolimerizasyon) bu dezavantajın aşılmasını sağlamıştır.

PVCz' ün en ilgi çeken özellikleri fotofiziksel, fotoiletkenlik ve uygun elektron akseptör moleküllerle yük transfer kompleksleri oluşturabilmesidir. PVCz 'un spektroskopik davranışı (absorpsiyon, emisyon ve enerji transfer özellikleri) ayrıntılı olarak katı ve çözelti halde çalışılmıştır. PVCz iki karakteristik uyarılmış hal emisyonu veren tek vinil aromatik polimerdir. Bu durum polimerin çok özel yapısının ve interkromoforik etkisinin bir yansımasıdır. Polimer üzerindeki fotoiletkenlik çalışmaları fotogenerasyon mekanizmasının ve organik, polimerik katılar içerisindeki elektronik yük taşıyıcısının taşınımının anlaşılmasına önemli katkı sağlamıştır. PVCz bazlı materyaller üzerinde en çok çalışılan ve en iyi anlaşılan polimerik yarı iletken ve fotoiletkenlerdir. NVCz 'un homojen kataliz sistemleri, toluen içerisinde CoCl_2 -quinoline/pyridine- ZnEt_2 tarafından stereodüzenli polimerizasyonu, Biswas ve Mishra [3,4] tarafından tanımlanmıştır. Buradan elde edilen PVCz metil etil ketonda (MEK) kısmi olarak çözünmektedir.

Karbazol ve türevlerinden oksidatif polimerizasyonla elde edilen polimerlerin iletkenlikleri kontrol edilebilmekte ve elektropolimerizasyondan daha geniş aralıkta çözünürlük ve iletkenlik özellikleri elde edilebilmektedir [5].

2.5. Karbazol Türevlerinin Polimerleşme Metotları

PVCz sıradışı elektriksel ve fotoelektriksel özelliklere sahip olduğundan üzerinde yıllardır birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan ilk çalışmalarda; dielektrik özellikleri üzerinde odaklanılmıştır. Ancak sonraki çalışmalarda elektrofotografik özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır ve bu özellik ticari olarak fotoreseptörlerde kullanılmaktadır. PVCz sıradışı dielektriksel davranışı, yüksek camsı geçiş sıcaklığı(227 °C), ilgi çekici morfolojik ve çözelti özellikleri biraraya gelerek PVCz'ü ilgi çekici bir polimer haline getirmiştir. Ancak endüstriyel uygulamalarda en büyük dezavantaj polimerin kırılkan yapısı ve yüzeye tutunma özelliklerinin zayıf olmasıdır. NVCz radikalik ve katyonik polimerleşmede çok reaktif olan monomerdur, çünkü Karbazol halkasındaki azotda bulunan bağ yapmamış elektron çifti, elektronu az olan yerleri kararlı hale getirebilmektedir.

2.5.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi

Serbest radikal polimerleşmesi, azo bileşikler ve peroksitler gibi dispersiyon ve süspansiyonlarda serbest radikal üreten sistemlerle gerçekleştirilir.

Bevington ve Dyball 60°C benzen içerisinde AIBN veya BPO başlatıcılarını kullanarak PVCz' ü polimerleştirmiş ve uç gruplar üzerinde çalışmışlardır [23]. AIBN ile oluşan polimer ortalama 1.35 başlatıcı/molekül oranına sahiptir. BPO ile oluşan polimer monomerin konsantrasyonu 0.08 mol/L den büyük olduğunda beklenmedik şekilde düşük molekül ağırlığına sahiptir ve başlatıcı/molekül oranı 2'dir. Ayrıca bu proses sırasında az da olsa basit serbest radikal polimerleşme olduğunu gösteren yüksek molekül ağırlıklı polimerler de oluşmuştur.

Mekanizmayı anlamamanın en iyi yolu stiren ile polimerleşmedir. DMF gibi bazik solventlerde katyonik mekanizma üzerinden polimerleşme olduğu ileri sürülmektedir [24].

Alkilmetakrilat ile kopolimerizasyonda solventlere göre reaktivlik oranları değişmektedir [25].

2.5.2. Katyonik Polimerizasyon

NVCz kuvvetli bazik monomerdur ve klasik katyonik başlatıcılarla (protonik asitler, Lewis asitleri ve karbokasyonlarla) hızlı katyonik polimerleşebilmektedir [26,27].

NVCz'un serbest radikal polimerleşmesinde diğer vinil monomerleri (metil-vinil eter, N-vinilpirolidon) ile benzer davranışlar sergiler, fakat diğer elektronca zengin monomerlerden farklı olarak NVCz en zayıf başlatıcılarla dahi polimerleşebilmektedir [28].

Boweher ve arkadaşları [29], NVCz'un heksakloroantimonat ve tropilyumperklorat ile katyonik polimerizasyonunu çalışmışlardır. İki başlatıcı ile başlatılan polimerlerin özellikleri çok benzerdir. Perklorat katalizörle oluşan polimerin molekül ağırlığı diğer katalizörle oluşan polimerin molekül ağırlığı arasında çok az fark vardır ve farklı sıcaklık değişimi gösterir. İki katalizörden de oluşan polimerlerin molekül ağırlıkları bilgisi homojen katyonik sistemlerin karakteristik özelliği olan transfer reaksiyonunun açık bir kanıtıdır.

Ledwith ve Sherrington [30], NVCz polimerleşmesindeki tek ilerleme dikatyonunun, kararlı katyon radikal tris(p-bromofenil)aminyum heksakloroantimonat olduğunu rapor etmişlerdir. Bu dikatyonlu sistem çok ilgi çekici ve önemlidir, ancak burada önemli bir soru vardır; relatif olarak niçin daha fazla miktarda katalizör kullanılmalıdır ki 10000 civarında molekül ağırlıklı polimer elde edilsin. Ledwith [31] bunu sebebinin rekabetçi siklodimerizasyon olduğunu söylemiştir.

NVCz'un çeşitli asidik reaktifler kullanılarak gerçekleştirilen katyonik polimerleşmesi hakkında birçok bilgi bulunmaktadır [32]. Pielichowski [33] NVCz'un HF, HCl, HBr ve HI ile polimerleşmesini tanımlamıştır [34].

2.5.3. Anyonik Polimerizasyon

NVCz'un metalik sodyum, -S-, n-BuLi ile polimerleşmesi başarısızdır [35]. ESR ve UV-Vis spektrumlarına göre radikal anyon sadece düşük sıcaklıklarda karalıdır ve ne dimerleşmekte ne de polimerleşmektedir, fakat stirenin polimerleşmesini başlatmaktadır ve yüksek sıcaklıklarda etilen ve karbazole parçalanmaktadır.

Mulvaney NVCz'un R_2CuLi (Lityum-di-n-butylbakır(II)) ile polimerleşebileceğini göstermiş ve mekanizmasının koordinasyonlu anyonik olduğunu ileri sürmüştür [36].

Ledwith ve arkadaşları [37] ve Pearson ve arkadaşları [38] benzer monomerlerin N2VCz, N3VCz ve N4VCz'un hem katılma hemde elektron transfer başlatıcılarla polimerleşebileceği gösterdi. Bu sistemler tipik yaşayan polimerlerdir, yüksek molekül ağırlığına ($M_w=10^6$) sahiptirler ve molekül ağırlığı dağılımı dardır ($M_w/M_n<1.4$). Bu polimerler AB ve ABA tipi blok kopolimerlerdir. (Stiren ile).

2.5.4. Yük Transfer Polimerizasyonu

Labes [39] ve Ellinger [40], birbirlerinden ayrı olarak 1963 yılında NVCz gibi elektron verici monomerlerin, elektron alıcı moleküller varlığında polimerleşebileceğini rapor ettiklerinden beri elektron alıcı-verici etkileşimi (yük transfer etkileşimi) içeren polimerleşme reaksiyonları ilgi çekmektedir.

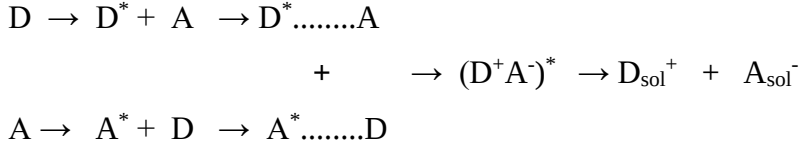
Öncelikle kloroanil, TCEN, halojenler, maleikanhidrit, asetonitril ve fumaronitril gibi elektron alıcı moleküllerle teşvik edilmesi ile yük transfer kompleksi (CTC) oluşur ve bunu takiben elektron transferi başlatıcı maddeleri oluşturur.

Labes [39] 'e göre radikal katyon monomer $(NVCz)^{*+}$ tek elektronlu oksidasyonla oluşur. Ellinger [40,41] kısmi elektron transferi gerektiren mezomerik polarizasyon mekanizmasını tercih eder.

NVCz'un termal veya fotokimyasal olarak başlatılmış yük transfer polimerizasyonu hakkında çok miktarda yayın Ellinger ve Labes'in ilk çalışmalarından beri bulunmaktadır. Fakat bu çalışmaların birçoğunun mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Çünkü, safsızlık ve alternatif reaksiyon yolları dikkate alınmamıştır. Mikawa ve arkadaşları [42] ve Stille [43] öncelikle çok saf kloroanil veya TCN varlığında polimerleşmenin olmadığını gösteren ilk bilim adamları olmuşlardır. Fakat benzen içerisindeki yüksek saflıktaki kloroanil ile NVCz'un yavaş polimerleşmesi gözlenmiştir. Polar ortamda, nitrobenzende, polimerleşme daha hızlıdır [44].

Zayıf elektron alıcılar ile polimerleşmenin başlaması için termal aktivasyona ihtiyaç duyulmaktadır. Birçok durumda karanlıkta ve oda koşullarında polimerleşme

olmamaktadır. Bu gibi sistemler fotoaktivasyon ile polimerleştirilebilir. Yük transfer kompleksinin uyarılmış hali ya temel haldeki kompleksin direk uyarılmasıyla ya da uyarılmış hal elektron verici (veya alıcı) ile temel hal elektron alıcı (verici) arasındaki kontrollü difüzyon ile sağlanır.



2.5.5. Ziegler-Natta Polimerizasyonu

İlk çalışmalar [45, 46], NVCz'un stereodüzenli kristal yapıda polimer üretmek üzere konvensiyonel Z/N katalizör sisteminin kullanılarak polimerleşmesini sorguluyordu. Katyonik polimerleşmede NVCz'un yüksek reaktivitesi, bu prosesin reaksiyonu etkisi altına aldığını akla getirmektedir ve koordinasyonlu Z/N mekanizmasının gerektiğini belirtmektedir [47]. Serbest radikal, katyonik ve Z/N sistemlerinden elde edilmiş polimerler aslında ataktiktir ve amorf yapıdadır.

2.5.6. Siklodimerizasyon

NVCz'un 1,2- Dikarbazil-siklobütan siklodimerizasyonu elektrokimyasal olarak (anodik) [48] , termal (metal oksidant) [49], fotokimyasal [50] ve radiolitik teknik [51] ile başarılmıştır. Birçok açıdan siklodimerleşme NVCz'un serbest radikalik polimerizasyonu ve katyonik polimerleşmesi ile birlikte yürür.

2.5.7. Katı Hal Polimerizasyonu

Kristal haldeki NVCz'un yüksek enerjili radyasyondan [52-54], katyonik katalizörden [55], halojen buharıyla [56] ve redakt sistemlerle [57] başlatılan katı hal polimerleşmesini tanımlayan birkaç çalışma bulunmaktadır. Kinetik çalışmalara ve molekül ağırlığı analizlerine dayanan serbest radikalik ve katyonik mekanizmalar öne sürülmüştür. NVCz'un katı hal polimerleşmesi stereodüzenli ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmesi açısından önemlidir.

2.5.8. Suda Polimerizasyon

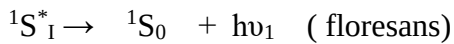
Bu konuda monomerin suda çözünme problemi olduğundan dolayı çalışma yoktur ancak şu bilinmektedir ki su içeren ortamlarda iletken polimerlerin sentezinde bir artış söz konusudur [58]. Bunun yanında ortamda polimer bulunuyorsa, iletken polimer dispersiyon polimerleşmesi ile elde edilebilir [59]. PVCz su-toluen karışımı içerisinde FeCl_3 katalizörlüğünde polimerleşebilmektedir ve elde edilen ürün klasik metodlarla elde edilen polimerlere göre daha iletken olmaktadır.

2.6. Poli(N-Vinilkarbazol)'un Floresans Özellikleri

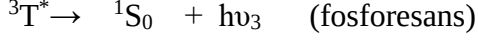
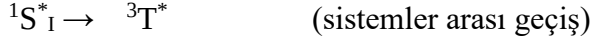
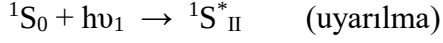
Uyarılmış haldeki atom ya da molekül kararsızdır. Temel hale dönmek ister. Temel düzeye geçişte fazla enerjisinin tamamını veya bir kısmını ışık olarak atabilir. Buna Lüminesans denir. Uyarılma enerjisi kimyasal reaksiyondan alınıyorsa Kemilüminesans, elektrot tepkimesinden alınıyorsa Elektrolüminesans,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

Lüminesansın üç farklı şekli bulunmaktadır, floresans, fosforesans ve ekzimer emisyonu. Ayrıca floresansın E-tipi ve P-tipi gecikmiş floresans olmak üzere iki türü daha bulunmaktadır.

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

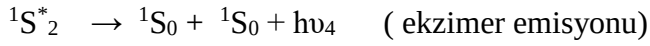


Fosforesans: Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa fosforesans denir.



Floresans olayı, sistemi uyaran ışıma ortadan kalkınca 10^{-6} ve 10^{-10} saniye kadar sürerken , fosforesans 10^{-6} - 10^2 saniye kadar devam eder.

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



Floresansı artıran etkiler : Düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon, halka sayısının artması.

Son yıllarda polimerlerin fotofiziksel özellikleri hakkında birçok çalışma yapılmıştır. Bu polimerler içerisinde PVCz en çok çalışılan polimerdir. Aromatik grupların bağlı olduğu vinil polimerleri çözelti halde [60,61] ve katı halde [62,63] ekzimer floresans sergilemektedir. PVCz'un ilk ekzimer floresansı Klöpffer tarafından rapor edilmiştir [63], ve birçok bilim adamı bu polimerin sıradışı floresans davranışını açıklamak için çalışmalar yapmışlardır. PVCz'un çözelti ve katı haldeki floresans spektrumu geniştir ve belirli bir yapısı yoktur.

Daha sonraki çalışmalar [61-66] PVCz'un floresans spektrumunun 380 ve 420 nm'ler olmak üzere iki bileşenden meydana geldiğini göstermiştir. 380 nm'deki emisyon normal karbazol emisyonudur, 420 nm'deki emisyon ise intra-zincir

ekzimerden kaynaklanmaktadır. Itaya ve arkadaşları [67] karbazol gruplarının çakışmasıyla ekzimer oluştuğunu destekleyen çeşitli çalışmalar yaptılar ve iki tür ekzimer, yüksek ve düşük enerjili, olabileceğini savundular.

Bu çalışmaların bulguları son yıllardaki ekzimer oluşumunun kinetiği ile ilgili çalışmalarla desteklenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda yüksek enerjili ekzimerin uyarılmadan hemen sonra oluştuğu, düşük enerjili ekzimerin ise daha sonra direk olarak ya da yüksek enerjili ekzimerlerin dönüşmesi ile oluştuğu bulundu [68].

Johnson, floresans spektrumun molekül ağırlığına bağlı olduğunu göstermiştir [61]. Polimerin molekül ağırlığı arttıkça floresans kaybolmaktadır. Bunun sebebi, iki triplet uyarılmış molekülün tesadüfen karşılaşma olasılığının artmasından dolayıdır çünkü bu tür uyarılmış moleküller birbirlerinin floresans özelliklerini yok ederler [69,70].

PVCz floresans spektrumu polimerin taktisitesinden de etkilenmektedir. Itaya ve arkadaşları [67], sindiyotaktikçe zengin olan polimerin daha fazla yüksek enerjili ekzimer oluşturduğunu bulmuştur. Daha sonra bu Ledwith [71] ve arkadaşları tarafından da doğrulanmıştır.

PVCz'un floresansı bazı temel haldeki moleküller tarafından azaltılmaktadır (DMTF) [67,72,73]. Alternatif ve random kopolimerlerin floresans özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Ttoyo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda NVCz'un (1:1) fumaronitril, dietilfumarat ve dietilmaleat ile yapmış olduğu kopolimerlerde ekzimer emisyonu gözlenmemiş ancak random kopoimerlerde ekzimer emisyonun oluşması için kritik NVCz uzunluğunun gerekli olduğu tespit edilmiştir [74].

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

Karbazol halkasına halojen sübstitüentler eklenmesi, PVCz'un emisyon özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Çözelti halde $PVCzX_2$ ($X = Cl, Br, I$) 77 K'de MeTHF içerisinde fosforesans gözlenmiştir ancak oda koşullarında gözlenmemiştir. Katı film halde ise 420 ve 380 nm'lerde PVCz'un floresansına çok benzer ekzimer floresans gözlenmiştir [66,75].

Diğer bir yaklaşım da, esnek bileşenlerin karbazol ve polimer zinciri arasına sokulmasıdır. Örnek olarak poli(2-(N-Karbazil)-etil vinil eter) de olduğu gibi polimer (-O-CH₂CH₂-N---) fonksiyonu ile ana zincire bağlandığında, oluşan polimer [67] 360 nm ve 380 nm’de floresans bandlarına sahipti.

2.7. Poli(N-Vinilkarbazol)’un Mekanik Özellikleri

PVCz çok kırılğan bir yapıya ve vinil polimerlerinden sıradışı olarak yüksek termal kararlılığa sahiptir. Camsı geçiş sıcaklığı > 200°C dir ve bilinen vinil polimerleri içinde en yüksek olandır. 300°C sıcaklıklara kadar dekompoze olmaz ve yumuşama sıcaklığı 150°C civarındadır. [76]. Mükemmel termal kararlılığa sahip olmasına rağmen çok kırılğan olması endüstriyel kullanımında zorluklara neden olmaktadır.

PVCz ‘ un camsı geçiş sıcaklığı 150–248 °C arasında değiştiği bilinmektedir [77-79]. Rapor edilen en yüksek camsı geçiş sıcaklığı 248°C’ dir ve katyonik polimerleşmeyle elde edilen ürüne aittir [79]. Bu polimerin her nasılsa serbest radikalik olarak hazırlanan polimerden daha fazla izotaktik olduğu ve yüksek camsı geçiş sıcaklığı buna bağlanmaktadır.

Serbest radikalik tekniklerle hazırlanmış, saflaştırılmış polimerlerin molekül ağırlığı(Mn) 3 500- 1 200 000 arasında değişmektedir, camsı geçiş sıcaklığı M⁻¹ ile doğru orantılıdır.

$$T_g = T_{g\infty} - K/ M_n$$

Formüldeki K zincir ucundaki serbest hacimle ilişkilidir. Camsı geçiş sıcaklığı relatif olarak molekül ağırlığı dağılımından bağımsızdır, fakat safsızlıklara karşı son derece hassastır.

PVCz’ ün intrinsik vizkozite – molekül ağırlığı ilişkisi, benzende 25°C’ de:

$$[\eta] = 3,05 \times 10^{-4} (\text{cm}^3/\text{gr}) M^{0,58}$$

şeklindedir[80]. Bunun dışında THF, kloroform, hekzanon, tetrakloroetan, bromobenzen, klorobenzen gibi çözücüler içinde bağıntılar belirlenmiştir[81,82].

2.8. PVCz' nin Degredasyonu ve Kararlılığı

PVCz, vinil türevi yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olan bir polimer olmasından dolayı yüksek işleme sıcaklıkları (250 °C) gerektirmektedir[83] ve UV ışığı, oksijen gibi fotoelektrik uygulamalarında degrade olması beklenmektedir. Geçmişte, PVCz'un termal, radyasyon degradeasyonu, oksidasyonu ve ozonlanması hakkında çok az çalışma yapılmıştır.

Polimerlerin dekompozisyonu direk veya dolaylı proseslerle olur. Direk dekompozisyon ana zincirde düzensiz bağlar olduğunda veya kromoforlar olduğunda meydana gelir [84]. Birinci basamak başlama reaksiyonudur, radikal başlatıcılardan, oksitlenme ürünlerinden ve sensitizerlerden etkilenir. İkinci basamak ilerleme aşamasıdır ve oksijenin difüzyonundan ve varlığından etkilenir. Üçüncü basamak polimerde dallanmaya ve çarpaz bağlanmaya neden olur.

Asılı grubun oksidasyonu da mümkündür. Vinil polimerlerde tersiyer hidrojene saldırıyla ve bazı durumlarda direk olarak asılı gruba saldırı ile başlar [85]. Genellikle aromatik gruplar kinonlara okside olurlar ve daha sonra alkol oluşturmak üzere ilerki reaksiyonlara girerler [86].

Termal, oksidatif ve çevresel degradeasyon testleri ticari ve fraksiyonlu PVCz materyalleri üzerinde ambiyans, sıcaklık ve zaman fonksiyonu olarak gerçekleştirilmektedir [87]. Düşük molekül ağırlıklı numuneler havada ve argonda 180°C, 280°C ve 330°C deki degradeasyona en dirençli olan polimerlerdir. Yüksek molekül ağırlığına sahip PVCz'ler % 5 safsızlık içeren ticari PVCz'den daha iyi performans sergilemektedir. Safsızlıklar degradeasyonu başlatmakta ve degradeasyon reaksiyonlarını hızlandırarak renksiz çarpaz bağlı matriksler oluştururlar. Argon ve havadaki degradeasyonlarda gözlemlenen farklılıklar oksijenden kaynaklanmakta ve bu ilerleme reaksiyonunu hızlandırmakta, çarpaz bağlara ve dallanmalara neden olmaktadır.

İşleme sıcaklığı 250°C civarında olduğundan bu sırada bazı bozunmaların oluşması beklenir, ancak PVCz yüksek termal kararlılık göstermektedir. 300°C altındaki sıcaklıklarda bozunmadığı tespit edilmiştir [83,88]. Daha sonraki çalışmalarda bunu

desteklemektedir[88,89]. Polimerin 18 saat 260°C de vakumda ısıtılmasında % 0,2, 300°C ise %1 ağırlık kaybı olmuş ve polimerin rengi değişmemiştir [89].

Fosforlanmış PVCz'un termal degradasyonu termogravite olarak çalışılmıştır. Başlangıç degradasyon sıcaklığı modifiye edilmemiş PVCz'e göre daha düşüktür. Bu fosforlu numunelerin daha az kararlı olduğunun bir göstergesidir [90].

NVCz varlığında pirolün demir klorit ile başlatılan polimerizasyonu çalışılmıştır. Başlangıç dekompozisyon sıcaklığı PPy (210°C) < P(Py-NVCz) (225°C) < PVCz (255°C) olarak bulunmuştur. PPy'nin DSC taraması sonuçları benzer bulunmuştur, ancak pikler daha az keskindir. DSC taramasından anlaşıldığı üzere, bu sistemlerde 250-520 °C aralığında ana yapı degradasyonu meydana gelmektedir [91].

2.9. Elektriksel Özellikler

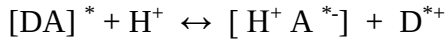
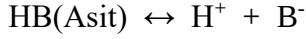
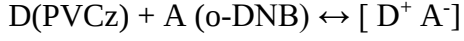
2.9.1. Polimerin İletkenliği

PVCz koşullara bağlı olarak yalıtkan ve fotoiletken olarak kullanılmaya uygundur. Polimer ayrıca ilgi çekici p- tipi yarı iletkenlik özellikleride sergilemektedir. Polimerin kimyasal [92] ve elektrokimyasal [93] oksidasyonu ile radikal katyon merkezi oluşmakta ve film renklenerek iletken olmaktadır. İletkenlik katyonik radikallere dönüşen karbazol gruplarının mol oranına bağlıdır. Film havada yüksek dirence sahiptir. Örnek olarak $6.65 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ iletkenliğe sahip numune açık havada altı ay dayanıklıdır.

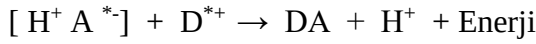
PVCz ve diğer organik fotoiletkenlerin iletkenliği ışığa maruz kaldıklarında artar ve bu uzun süre devam eder. Bu devamlı iletkenlik olarak tanımlanır ve sıcaklığa ve polimerin yapısına bağlı olarak kararlıdır fakat kalıcı değildir. Isı veya ışık ile ortadan kalkabilir.

Trikloroasetikasit ile doplanmış PVCz: o-Dinitrobenzen sistemin sürekli iletkenliği incelendi ve bu sisteme ışık tutulduğunda iletkenliğin arttığı ayrıca ışık kesildiğinde de uzun süre iletken kaldığı gözlenmiştir [94].

Uzun ömürlü kalıcı iletkenliğin, asidik proton ile uyarılmış elektro verici-alıcı veya alıcı-verici kompleksi arasında oluşacak kompleksleşmeye bağlı olduğu bulunmuştur.



Kalıcı fotoiletkenliğin bozulması $[H^+ A^{*-}]$ elektron alıcı ve D^{*+} boşluğunun kompleks ile tersinir bimoleküler reaksiyona bağlanmıştır.



Kalıcı iletkenlik halinin kararlılığı birçok faktöre bağlıdır :

- Radikal anyonun (A^{*-}) nin protona karşı ilgisi
- Aktifleşme enerjisini ve ters prosesin hızını etkileyen sterik faktörler
- Asit anyon (B^-) nin radikal katyon (D^{*+}) a olan ilgisi
- B^- ve A^{*-} arasındaki relatif şiddet

2.9.2. Fotoiletkenlik

PVCz'un fotoiletkenliğinin keşfi [95] ile birlikte fotoelektriksel olarak aktif materyallerin gelişimi hızlanmıştır ve sonuç olarak bu tür materyallerin ticari kullanımını da artırmıştır. PVCz organik, polimerik fotoiletkenidir. Fakat karanlıkta etkili bir yalıtıcıdır. UV ışığa maruz kaldığında iletken hale gelmektedir yani pozitif yüklerin ve boşlukların (hole) taşınmasını destekler.

Polimerin yapısına ışığa duyarlı boyaların yada elektron alıcı maddelerin katılmasıyla iletkenlik görünür ve yakın IR alana kaydırılabilir. Fotoiletkenlik, radyasyon absorpsiyonu sonucu malzeme boyunca elektroda taşınımın olmasını

sağlayacak serbest yük taşıyıcıların (elektron-hole) oluşturulması esasına dayanır [96]. Bu yük taşıyıcıların oluşturulması ve hareketi uygulanan elektrik alana bağlıdır.

Dopantların mevcudiyeti, fotoiletkenliği artırır [97], genellikle bunlar elektron alıcıdır. Bunların en önemlisi 2,4,7- trinitrofluoren (TNF) dir. PVCz: TNF sistemi fotoreceiver olarak elektrofotografide pratik öneme sahiptir [98].

Yalnız hole ile fotoiletken hale gelen doplanmış PVCz aksine PVCz: TNF kompleksinde fotoiletkenlik hem hole hemde elektronlar ile sağlanmaktadır, bu amipolar olarak adlandırılmaktadır [99].

Elektron alıcı boyalar iletken olarak kullanılırlar [98,100]. En çok kullanılanlar siyanin,metin ve azo boyalarıdır. NVCz polikarbonatların ve azo boyalarının moleküller arası yük transfer komplekslerinin foto iletkenliği ile yüksek fotoakım elde edilmektedir [101].

PVCz çeşitli kopolimerlerinde fotoiletkenliği incelenmiştir[102]. Polimerin floresans spektrumları fotoiletkenlik hakkında fikir vermektedir. Bu nedenle kopolimerin bileşimi ile fotoiletkenliği arasındaki bağıntı florimetrik yöntemle incelenmiş ve blok kopolimerlerin, alternatif kopolimerlere göre daha yüksek fotoiletkenliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Poli(N- metil-3-hidroksimetil karbazil akrilat-ko-akriloil-3- hidroksipropil 3,5 dinitrobenzoatin): TNF kompleksinin fotoiletkenliği PVCz : TNF kompleksi ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir[103]. Kopolimer için PVCz göre daha az fotoiletkenlik gözlenmesine rağmen IR bölgesinde iletkenliğe sahip olması, IR sensörü olarak kullanılma olasılığını arttırmaktadır.

NVCz' ün fotoiletkenliği iyi ince filmlerin hazırlanmasıyla ilgilidir. Son yıllarda film hazırlamak için yeni ve kuru metotlar geliştirilmiştir [104]. Bunlardan biri plazma - CVD metodudur [104]. Fakat tüm parametrelerin kontrolü nedeniyle uygulanması zordur.

2.9.3. Dielektrik Özelliği

PVCz dielektrik uygulamaları için en çok ilgi çeken polimerdir, çünkü dielektrik sabiti ve loss faktörü çok geniş sıcaklık ve frekans aralığında sabittir. Ayrıca yüzey

direnç değerleri yüksektir ($>10^{14}$ ohm). PVCz' ün elektriksel özellikleri Cornish [105] ve Klöpffer [106] tarafından çalışılmıştır. Nort ve arkadaşları [62,63] 25°C toluendeki çözeltilerinin dielektrik özelliklerini ölçmüştür. Ölçümlere göre polimer rigid çubuk ve random coil yapıdadır. Düşük molekül ağırlıklı polimer rigid çubuk yapıda iken yüksek molekül ağırlıklı ($M_w > 50\,000$) polimer random coil yapıdadır.

2.10. Kopolimerler

2.10.1. Rastgele Kopolimerler

PVCz' ün mekanik özelliklerini geliştirmek üzere bazı monomerlerle kopolimerleri yapılmıştır. Örneğin stiren, vinil asetat ve vinilpirolidon gibi monomerle yapılan kopolimerlerde mekanik ve termal özelliklerinde iyileşme gözlenirken fotoiletkenlik değişmemiştir. Kloroanil gibi elektron alıcı monomerlerle kopolimerizasyon sonucu görünür bölgede fotoiletkenlik gözlenmiştir [107]. Kopolimerlerin çoğu serbest radikal ile hazırlanmaktadır.

2.10.2 Blok ve Graft Kopolimerler

NVCz anyonik olarak polimerleşmediğinden bilinen anyonik yöntemlerle blok ve graft kopolimer elde etmek mümkün olmamaktadır. N2VCZ ve N3VCz monomerleri ile örneğin stiren ile yaşayan anyonik polimerizasyonu sonucu hem AB hemde ABA blok kopolimerleri elde edilmiştir [108] .

NVCz' ün etil vinil eter ve isobutil vinil eter ile blok kopolimerleri sentezlenmiştir [109]. Ayrıca karbenyum iyon merkezleri kullanılarak PVC ile NVCz'ün katyonik graft kopolimerizasyonu yapılmıştır [110].

2.10.3. Alternatif Kopolimerler

NVCz dietil fumarat, fumaro nitril, akrilik asit ve 4-fenil-1,2-etilendikarboksilat gibi elektron alıcı monomerler varlığında alternatif kopolimerler oluşturur[111-113]. Ancak alternatif kopolimerlerde fotoaktivite gözlenmemiştir.

2.11. Çeşitli Uygulamalar

PVCz bazlı materyaller temel olarak elektrofotografide, organik fotoiletken olarak kullanılmaktadır. Literatürde diğer uygulamalardan da bahsedilmektedir ancak bunlar ticari olarak çok fazla yaygın değildir. Kullanım alanlarından birkaçı aşağıda sıralanmıştır.

2.11.1. Elektrofotografi

Son yıllardaki çalışmalarda PVCz, uygun ışığa hassas madde ile taşıyıcı polimer matrisinde (örneğin polikarbonat), taşınan molekülün (triarilamin) moleküler çözeltisinden oluşan aktif transport matrisinin yerini almayı başarmıştır [114].

2.11.2. Mikrolitografi

Mikrografite monomer, poli(2,3-dikloro-1-propil akrilat) gibi X-ray absorbe eden polimerde çözünür ve radyasyonla başlatılan katyonik, serbest radikal polimerizasyon ve graft yöntemiyle polimerin yapısına sokulur. Daha sonra uygulanan termal işlemle reaksiyona girmeyen monomer uzaklaştırılır, N-Vinilkarbazol sistemi, oksijen plazmaya yüksek dirençli olduğu için seçilmektedir ve tavlama taşıyıcı polimere göre yirmi kat yavaş olmaktadır [115]. PVCz: TNF sistemi doğrudan iyon-ışın-yazıcı (ion-beam-writting) sistemlerinde kullanılmaktadır.

2.11.3. Güç Kaynakları

Elektrokimyasal olarak oksitlenen PVCz, lityum bazlı yeniden doldurulabilir pillerde pozitif elektrot olarak kullanılmaktadır [116].

2.11.4. Elektrokromik Uygulamalar

Optik olarak geçirgen elektrot üzerinde biriktirilen PVCz filmi, elektroyükseltgenme ile elektrokromik cihazlarda kullanılabilir hale gelmektedir [116].

2.11.5. Fotoelektrik Cihazlar

TNF ile doplanmış ince PVCz filmi ve elektrokimyasal olarak yükseltgenmiş polimer, fotovoltaiik aletlerde kullanılmaktadır [117].

2.11.6. Görüntü Depolama Sistemleri

PVCz: TNF : leuco boya filmlerinde oluşan elektrostatik dublikasyon son zamanlarda tanımlanmıştır [118]. Kumada ve arkadaşları [119] çift tabakada ferroelektrik (FE) – PVCz : TNF yapısında sıvı toner sistemleri kullanılarak geliştirilen uzun ömürlü görüntü oluşturmışlardır. Hassasiyet, görüntü kararlılığı ve kalite problemlerinin üstesinden gelindiğinde kullanımı daha pratik hale gelecektir.

2.11.7. Fototermoplastik Görüntüleme

Direkt optik kabartmaların termoplastik organik fotoiletkenler üzerine kaydedilmesi tanımlanmıştır [120,121], ve teknoloji görüntüleme cihazlarında, “ add-on- image” mikrofişlerde ve “ instant” mikrofilmlerde kullanılmaktadır. Tek tabakalı cihaz son zamanlarda tanımlanmıştır [122,123] ve bunun temelinde NVCz’ ün akrilat, metaakrilat ve stirenlerle oluşturulan kopolimerleri vardır. PVCz bazlı fotoiletkenler ayrıca halografik kaydedicilerde, görüntü yoğunlaştırıcılarda ve optik tampon depolayıcı cihazlarda kullanılmaktadır [124,125].

2.11.8. Fotovoltaiik Cihazlar

Düşük maliyetli, fabrikasyon üretime uygun, geniş uygulama alanlı ve güneş enerjisi çevrimi için fotovoltaiik hücreler geliştirilmesi çok ilgi çekicidir. PVCz bazlı organik polimer sistemler üzerinde çalışılmıştır. Fotovoltaiik hücrelerin çevirme verimlerinin tahmini için PVCz : TNF (1:1) sistemi yapılmıştır [126].

2.11.9. Yeni Görüntüleme Sistemleri

Gümüş içermeyen fotoğraf prosesleri için Yamada, Garland ve Bruck tarafından NVCz polimerizasyonuna dayanan bir proses geliştirilmiştir [127].

NVCz ve CBr_4 jelatin matriks içine mikro parçacıklar halinde dağıtılmış ve görüntü halindeki görünür ışığa maruz bırakıldığında polimerleşme başlamış ve renksiz PVCz oluşmuştur. Daha sonra ortamın tümü ışığa maruz bırakılmış ve daha sonra film daha yoğun beyaz ışıkla ve ısıyla muamele edildiğinde reaksiyona girmemiş NVCz ler renkli ürün meydana getirirler. Herhangi bir alanda oluşturulan renk yoğunluğu başlangıçta görüntüden kaynaklanan polimerizasyonla ters orantılıdır. Bu proses banyoya, kimyasala ihtiyaç duymaz ve direk olarak pozitif görüntü oluşturur.

Hasegawa ve arkadaşları yukarıdaki sisteme benzer NVCz : CBr_4 emülsiyonuna bağlı ışığa duyarlı kağıttan bahsetmişlerdir. Bu kağıt yüksek hızlı faks cihazlarında ve CRT yazıcılarda kullanılabilecektir [128].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

N-Vinilkarbazol (NVCz)	: Aldrich
Acetonitril	: Merck
Seryum amonyum Nitrat (CAN)	: Merck
Dimetilformamid (DMF)	: Merck
Aseton	: Merck
Toluen	: Merck
Silikon Tegomer (2111)	: T.H. Goldschimit
Silikon Tegomer (2130)	: T.H. Goldschimit
Silikon Tegomer (2311)	: T.H. Goldschimit
Dimetilsülfoksit (DMSO)	: Merck
Diklorometan (DCM)	: Merck

Kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflıkta olup, ayrıca bir saflandırma yapılmamıştır. Tüm çözeltiler her deney öncesi taze olarak hazırlanmıştır.

3.2. KULLANILAN TEKNİKLER VE ALETLER

3.2.1. FT-IR Spektrofotometresi

Ürünlerin FT-IR spektrumları, KBr disk kullanılarak, Jasco FT-IR-5300 model cihazda kaydedilmiştir.

3.2.2. DSC Termogramları

DSC termogramları için Perkin-Elmer DSC-6 cihazı kullanılmıştır. Isıtma, azot atmosferi altında, 10 °C/ dakika hızla gerçekleştirilmiştir.

3.2.3. Elektriksel İletkenlik

Ürünlerin elektriksel iletkenliklerinin ölçümü için 10 ton basınç kullanılarak ince peletler hazırlanmıştır. Tipik örnek büyüklükleri 13 mm'dir ve kalınlıklar 0.30 mm ve 0.80 mm'dir. İletkenlik ölçümleri Dört Prob Tekniği (Four Probe Technique) kullanılarak aşağıdaki denklemden hesaplanmıştır :

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

V, volt cinsinden potansiyel ; I amper cinsinden akım ; dn ise örneğin cm cinsinden kalınlığıdır.

3.2.4. Viskozite Ölçümleri

Viskozite ölçümleri, 37 °C'de Ubbelohde Viskozimetresi ile yapılmıştır.

3.2.5. UV-Vis Spektrofotometresi

Polimerlerin UV-Visible spektrumları, Shimadzu 164 A Spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.

3.2.6. NMR Spektrofotometresi

Ürünlerin ¹H-NMR spektrumları, İ.T.Ü.' de, Bruker (250 MHz) cihazda, DMSO-d₆ kullanılarak alınmıştır.

3.2.7. Floresans Spektrofotometresi

Polimerlerin floresans spektrumları, Perkin Elmer LS 50 Spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.

3.3. N-VİNİLKARBAZOL/ SİLİKON TEGOMER KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ

3.3.1. Kimyasal Polimerizasyon

N-Vinilkarbazol, Silikon Tegomer ve CAN ayrı ayrı asetonitril içerisinde çözünür, daha sonra CAN çözeltisi, N-Vinilkarbazol ve Silikon Tegomer çözeltileri karışımına, 30 dakikada damla damla ilave edilir ve karışım 30 dakika daha oda koşullarında karışır. Eğer CAN/ NVCz molar oranı 0.2 den küçük ise, beyaz ve yalıtkan polimer oluşur. Bu polimerizasyonun vinil grubu üzerinden gerçekleştiğini gösterir. Eğer, CAN/ NVCz molar oranı 0.2 den büyük ise koyu yeşil renkli ve iletken polimer oluşur ki bu da polimerizasyonun hem vinil grubu hem de aromatik halkalar üzerinden gerçekleştiğini gösterir.

Bir saat karıştıktan sonra oluşan polimer süzülür ve buna “ Çökelti I (pptI) ” denir. Süzüntünün suya dökülmesiyle elde edilen çökeltiye ise “ Çökelti II (ppt II) ” denir. Ancak ppt II ler polimer olmadığından dikkate alınmamıştır.

Polimerizasyonlar manyetik karıştırıcı ile 25 °C’de (oda koşulları) gerçekleştirilmiştir ve tüm deneylerde reaksiyon hacmi 60 ml’dir. Deney sırasında kullanılan konsantrasyonlar Tablo 3.1’ de verilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, çözünür, iletken, fotoiletken ve floresans özelliğine sahip N-Vinilkarbazol – Silikon tegomer kopolimerleri sentezlenmiştir. Polimerizasyon, kimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. NVCz farklı silikon tegomerler ile Ce(IV) varlığında polimerleştirilmiştir.

Sonuç ürünlerin iletkenlikleri, floresans özellikleri, çözünürlükleri, verimleri, viskoziteleri ve karakterleri, monomer, oksidant ve silikon tegomer çeşit ve konsantrasyonlarına göre karşılaştırılmıştır.

Fotoiletken ve iletken polimerler çok önemli elektriksel ve optik özelliklere sahiptir. Ayrıca, potansiyel olarak görüntü kaydedici sistemler, elektrolüminesans gösterge, şarj edilebilir piller, fotovoltaiik cihazlar, görüntüleme sistemleri, kimyasal sensörler, antielektrostatik filmler vb. gibi birçok kullanım alanlarına sahiptirler. Ancak bu materyallerin endüstriyel kullanımında mekanik özelliklerinin zayıf, çözünürlüklerinin az olması gibi nedenlerle çeşitli zorluklar yaşanmaktadır. PVCz de bu konuda üzerinde en çok çalışma yapılan polimerlerden biridir. Bu tip polimerlerin daha iyi mekanik ve işlenebilme özelliklerine sahip olması için kullanılan proseslerden biri kimyasal modifikasyondur. Kopolimerleşme de kimyasal modifikasyon yöntemlerinden biridir.

Bu çalışmada, PVCz'un elektriksel ve floresans özellikleri korunarak, farklı silikon tegomerler ile kopolimerleri sentezlenmiştir. Pratikte bu tarz kopolimerlerin sentezi zor ve oldukça zahmetlidir. Ancak bu çalışmada, son derece basit bir yöntem, redoks polimerizasyonu kullanılmıştır ve sadece CAN/ NVCz oranları değiştirilerek ve çok az miktarda silikon tegomer kullanılarak, iletken, fotoiletken ve floresans özelliği gösteren NVCz/Silikon tegomer kopolimerlerinin sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Böylece az miktardaki Silikon tegomer sayesinde, polimerin

endüstriyel öneme sahip özellikleri korunarak, mekanik özellikleri (yüzey gerilimi, su tutmama, elastisite, yüzeye tutunma vb.) iyileştirilmiştir.

4.1. KİMYASAL POLİMERİZASYON

NVCz ve farklı Silikon tegomerler, Seryum amonyum nitrat (CAN) varlığında kimyasal olarak polimerleştirilmiştir.

CAN/NVCz oranları istenen polimer özelliğine göre değiştirilmiştir. CAN/NVCz molar oranı 0.2 den küçükse beyaz, yalıtkan NVCz-Silikon tegomer kopolimeri ele geçmektedir. Polimerizasyon vinil grubu üzerinden yürümektedir. Eğer oran 0.2 den büyük ise ($\approx 0.5-4$) , polimerizasyon hem vinil grubu hem de karbazol halkası üzerinden yürümektedir ve yeşil renkli, çözünür iletken kopolimerler elde edilmektedir. H-Si 2111 (hidroksil sonlu), H-Si 2311(hidroksil sonlu), ve E-Si 2130 (amin sonlu) gibi değişik Silikon tegomerler kullanılmıştır. Homopolimerler ise kopolimerler ile aynı koşullarda, silikon tegomer olmaksızın sentezlenmiştir.

4.1.1. n_{CAN}/n_{NVCz} Oranının 0.2’den Küçük Olduğu Kopolimerlerin İncelenmesi

Polimerizasyon vinil grubu üzerindn yürümektedir. H-Si 2111, H-Si 2311 ve E-Si 2130 silikon tegomerler kullanılmıştır. Elde edilen kopolimerler beyaz renkli ve yalıtandır. Kullanılan NVCz, silikon tegomer, CAN konsantrasyonları , verimler ve çözünürlükler Tablo 4.1’ de verilmiştir. NVCz (monomer), hekzanda (alifatik hidrokarbon) kolayca çözünmektedir, PVCz ise çözünmemektedir. Bu nedenle sentezlenen tüm kopolimerler, yapıya girmemiş monomerden gelecek etkileri yok etmek amacıyla, hekzanla yıkanarak saflaştırılmıştır. Saflandırma sonrası çökelti II’ lerin büyük bir kısmının monomer ve oligomerlerden oluştuğu tespit edilmiştir. Bu durum çökelti II’lerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında da kolayca görünmektedir. FT-IR spektrumlarında ise silikona ait band görünmemektedir. Çökelti II’ lere ait FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ ve floresans spektrumları Ek F’de verilmiştir. Bu nedenlerden dolayı çökelti II’ler ele alınmamıştır.

Tablo 4.1 n_{CAN} / n_{NVCz} Oranın 0,2 den Küçük Olduğu Deneyler

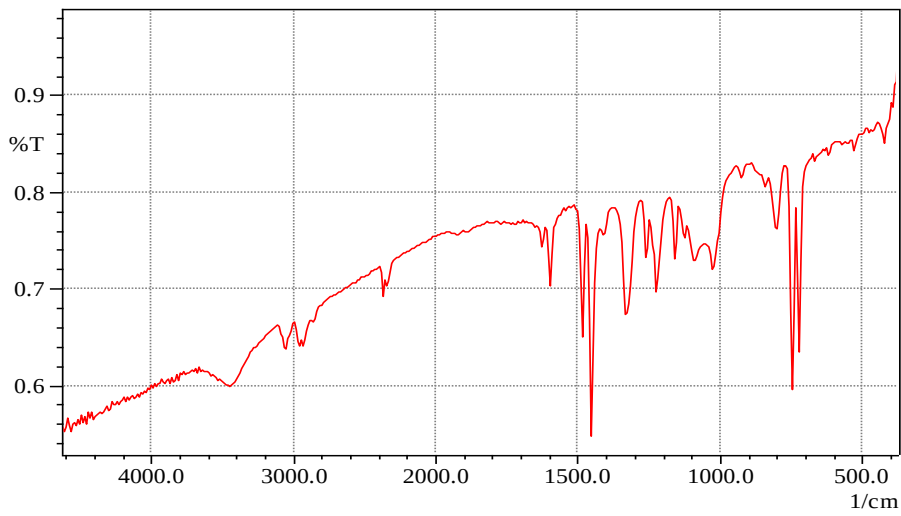
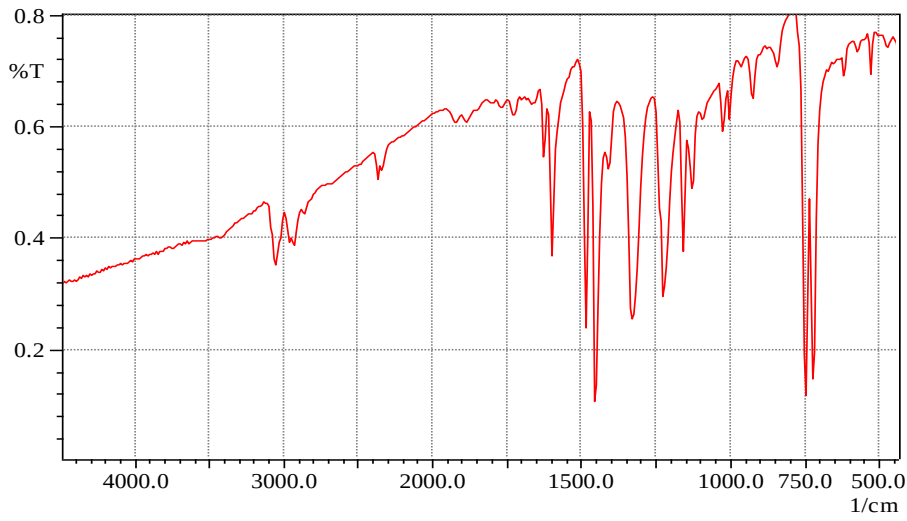
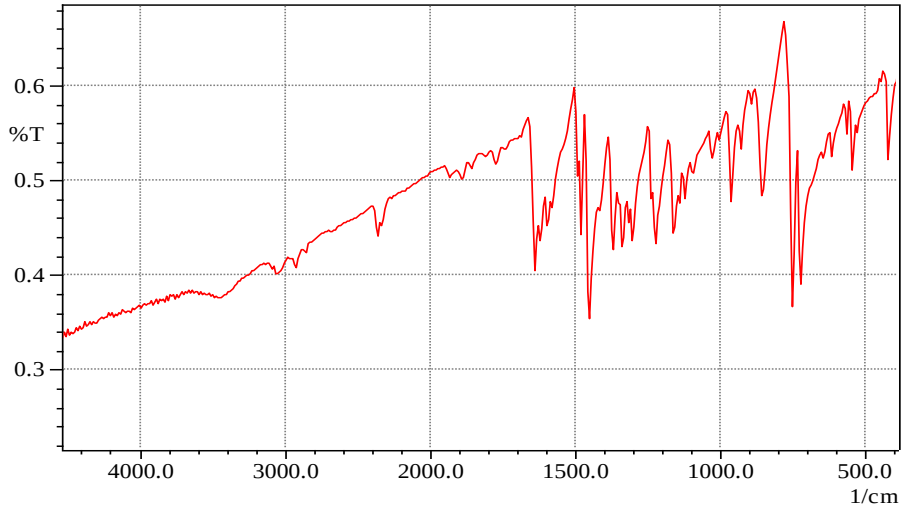
DENEY NO :	[NVCZ]	[TEGOMER]	[CAN]	[CAN] / [NVCZ]	VERİM(g)	ÇÖZÜNÜRLÜK (g/100ml)	
						ASETON	DMF
1 (2111)	0.05	0.03	0.004	0,077	Madde Ele geçmedi	-	-
3 (2111)	0.05	0.03	0.012	0,2	Madde Ele geçmedi	-	-
16 (2111)	0.05	0,03	0,008	0,15	Madde Ele geçmedi	-	-
17 (2111) (3saat)	0.05	0,03	0,008	0,15	Madde Ele geçmedi	-	-
18 (2111)	0.05	0,002	0,008	0,15	0,184	0,2	1,8
19 (2111)	0.05	0,002	0,004	0,077	0,231	0,2	1,5
20 (2111)	0.05	0,002	0,012	0,23	0,214	0,2	1,2
21 (2311)	0.05	0,002	0,008	0,15	0,375	0,1	1,6
22 (2130)	0.05	0,002	0,008	0,15	0,230	0,1	1,4
23(2130)	0,05	0,003	0,008	0,15	0,218	0,3	1,2
14 Blank	0,05	-----	0,004	0,077	0,177	0,1	0,8

4.1.1.1. Spektral Analizler

NVCz, PVCz homopolimeri ve 18 No'lu deney sonucu sentezlenmiş olan kopolimerin FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 4.1 de verilmiştir.

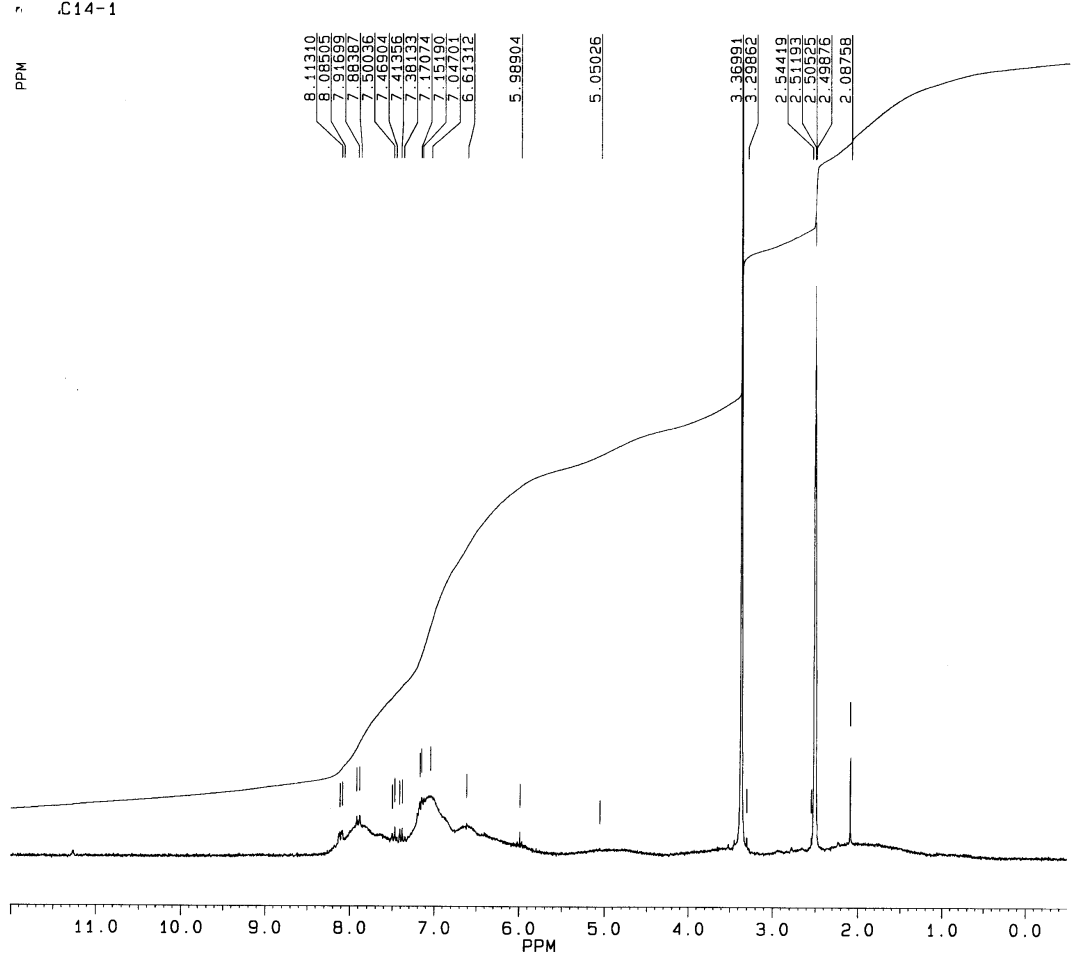
NVCz'un polimerizasyonu sonrası beyaz PVCz 'un FT-IR spektrumunda, monomerin vinil grubuna ait 860 ve 960 cm^{-1} bandları görülmemektedir. Bu polimerizasyonun vinil grubu üzerinden yürüdüğünü desteklemektedir. Aynı şekilde bu bölgedeki bandların yokluğu beyaz NVCz / Silikon tegomer kopolimerinin de benzer vinil polimerizasyonu gösterdiğini kanıtlamaktadır. Ayrıca 800 cm^{-1} de görülen Si-CH₃ bandı ve 1030 cm^{-1} de net olarak görünen karakteristik çift dişli Si-O bandı , silikon tegomerin yapıya girdiğini açıkça göstermektedir.

Sentezlenen diğer kopolimerlere ait FT-IR spektrumlarında da durum benzerdir ve bu spektrumlar Ek A' da verilmiştir.

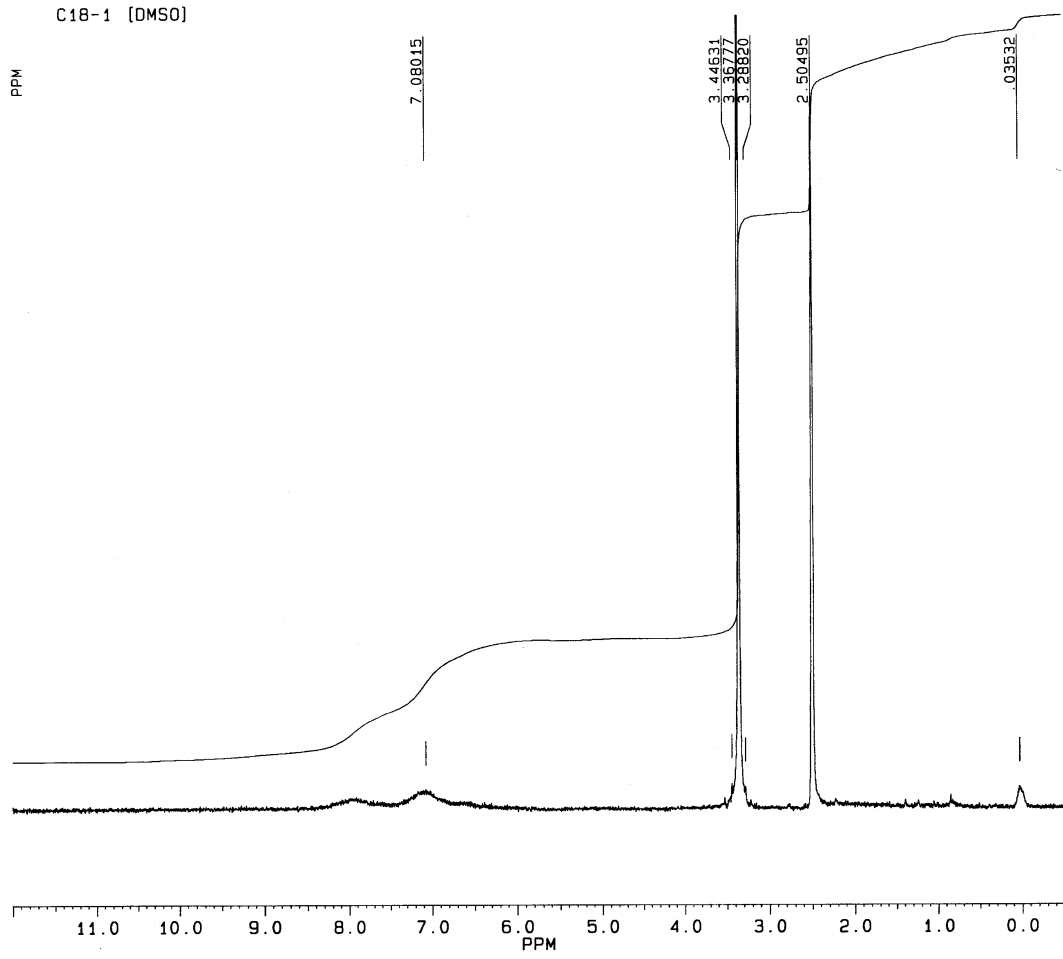


Şekil 4.1 Sırasıyla NVCz, PVCz ve 18 nolu deneyin FT-IR Spektrumları

PVCz homopolimeri ve 18 No'lu deney sonucu elde edilen kopolimerin ^1H -NMR spektrumları ise Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de verilmiştir. Kopolimerin ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında, 0.04 ppm ve 2 ppm arasındaki pikler silikon tegomerin $-\text{CH}_3$ grubu protonları ve PVCz'un vinil grubunun $-\text{CH}$ ve $-\text{CH}_2$ protonlarına aittir. 6.6 - 8 ppm arasındaki pikler ise karbazol halkarındaki aromatik $-\text{CH}$ protonlarına aittir.



Şekil 4.2 Homopolimer PVCz' ün ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.3 18 nolu deneyin ^1H -NMR Spektrumu

4.1.1.2. Viskozite Ölçümleri

CAN varlığında sentezlenen, beyaz yalıtkan homopolimerin viskozitesi toluen içerisinde, 37°C 'de , Ubbelohde viskozimetresi ile ölçülmüştür. Bu ölçümlere ait değerler Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 PVCz' ün Toluen içindeki akış süreleri

Konsantrasyon (g/ml)	Akış Süresi (saniye)
0	72,85
0,01052	78,41
0,00526	74,71
0,00421	73,64

Homopolimer PVCz'un molekül ağırlığı , Mark-Houwink eşitliğinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

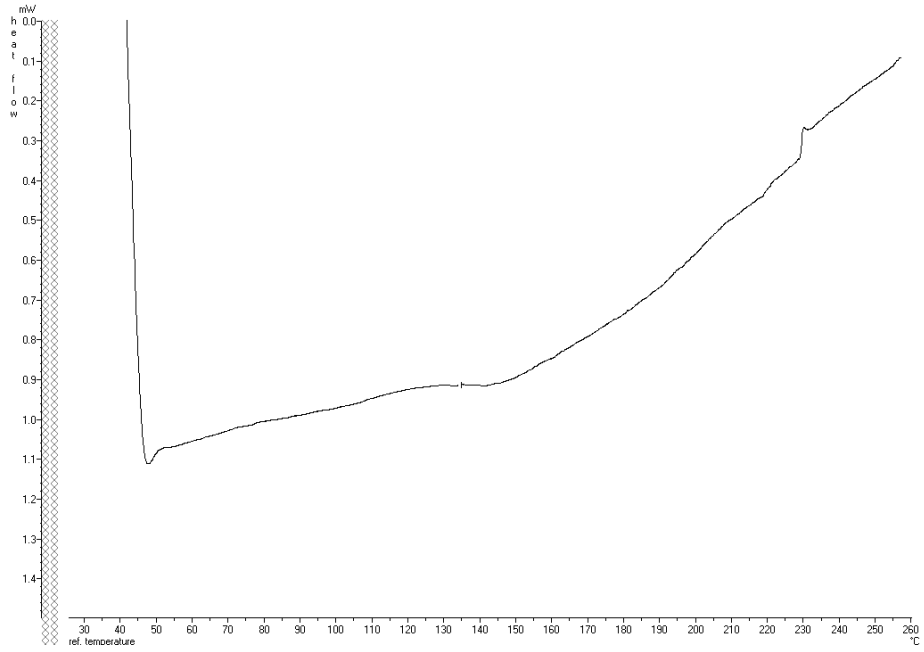
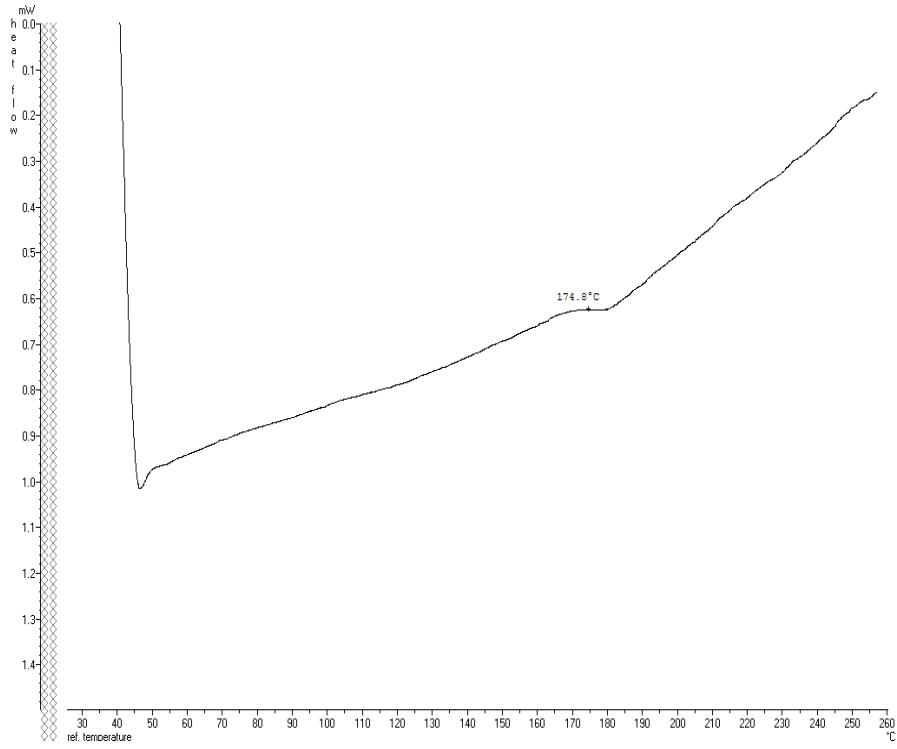
$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (37^\circ\text{C}, \text{Toluen için } K = 7.62 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{gr}, \alpha = 0.50)$$

Homopolimerin molekül ağırlığı bu eşitlikten 527175 gr/mol olarak bulunmuştur.

Daha sonra homopolimer DMF içerisinde çözünmüş ve η_r değeri bulunmuştur. (DMF, 37°C). Sentezlenen diğer kopolimerlerin de DMF çözeltisi içinde, aynı koşullarda akış süreleri tespit edilmiştir. DMF, homopolimer ve aynı oranlarla sentezlenmiş kopolimerin akış süreleri sırasıyla 89.78, 90.61 ve 91.97 saniyedir. Silikon tegomer ile sentezlenen kopolimerlerin akış süresinde bir artış görünmektedir ki bu da silikon tegomerin yapıya girdiğini göstermektedir. Silikon tegomer az da olsa molekül ağırlığını arttırmıştır.

4.1.1.3. Termal Analizler

PVCz homopolimer ve 18 No'lu deney sonucu elde edilen NVCz/silikon tegomer kopolimerinin DSC termogramları sırasıyla Şekil 4.4'de verilmiştir. (Termogramlar numuneler ısıtılıp soğutulduktan sonra tekrar ısıtılarak elde edilmiştir.)



Şekil 4.4 Sırasıyla PVCz ve 18 nolu Deneyin DSC Termogramları

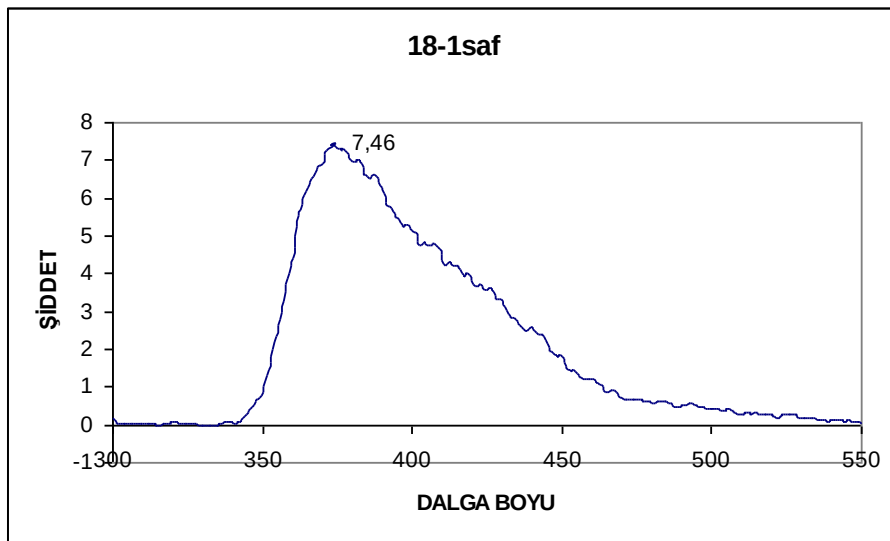
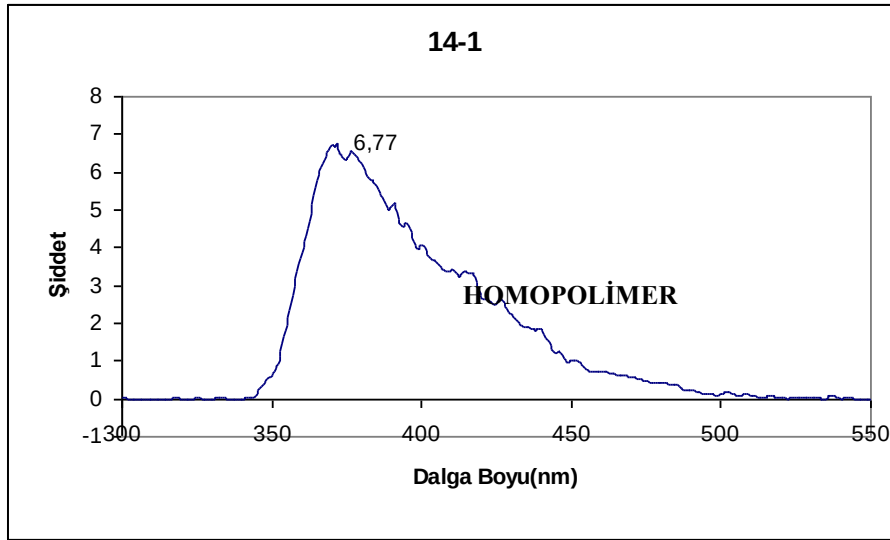
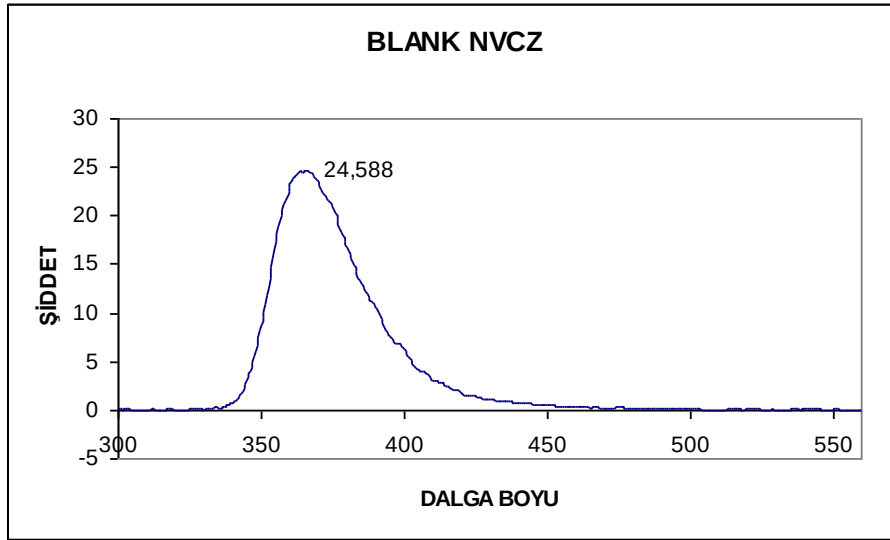
Bilindiği gibi vinil grubu üzerinden polimerleşen PVCz yaklaşık 227°C’de Tg gösterir. Bu çalışmada CAN varlığında sentezlenen homopolimerin Tg ‘ si ise yaklaşık 173°C görünmektedir. Kopolimerlerinkine bakıldığında ise Tg yaklaşık 130°C civarlarında görölmektedir. Tg değeriindeki bu düşüş silikon tegomerin yapıya girdiğini göstermekte, yani kopolimerleşmenin olduğunu desteklemektedir.

Sentezlenen diğer kopolimerlere ait DSC termogramları Ek B’de verilmiştir ve hepsinde Tg değeriindeki düşüş görölmektedir.

4.1.1.4. Floresans Spektrumları

Bilindiği gibi PVCz homopolimeri floresans özelliğine sahiptir ve bu nedenle fotoiletkendir. Bu çalışmada, PVCz’un floresans özelliğini arttıran NVCz/silikon tegomer kopolimerleri sentezlenmiş, böylece hem floresans özelliği gösteren hem de mekanik özellikleri oldukça iyileştirilmiş kopolimerler elde edilmiştir.

NVCz, PVCz homopolimeri ve 18 No’lu deney sonucu elde edilen kopolimerin floresans spektrumları sırasıyla Şekil 4.5 de verilmiştir. Tüm kopolimerlere ait floresans spektrumlarında da benzer durum sözkonusudur ve bu spektrumlar Ek C’de verilmiştir. (Monomerden gelecek etkileri yok etmek amacıyla tüm homopolimer ve kopolimerler hekzan ile yıkanarak saflaştırılmış ve monomerden arındırılmıştır.)



Şekil 4.5 NVCz, PVCz ve 18 nolu Deneyin Floresans Spektrumları

Floresans spektrumlarına bakıldığında NVCz için floresans şiddeti 24,6 iken homopolimerde şiddet 6,77 dir. Kopolimere bakıldığında floresans şiddetinin 7,46 olduğu görülmektedir. Bu durum floresans özelliğinin kopolimerde azalmadığı aksine arttığını göstermektedir.

Kopolimerler CAN ve silikon tegomer cinsine göre incelenmiştir. CAN konsantrasyonu arttıkça floresans özelliğın arttığı görülmektedir. (Tablo 4.3)

Tablo 4.3 Artan CAN Konsantrasyonuna Göre Floresans Özellik

Deney No	[CAN]	Floresans Şiddeti
19	0,004	7,2
18	0,008	7,5

Silikon tegomer cinsine göre incelendiğinde en yüksek floresans özellik H-Si 2111 ile elde edilmiştir. Değerler Tablo 4.4 de görülmektedir.

Tablo 4.4 Değişen Silikon Tegomer Cinsine Göre Floresans Özellik

Deney No	Tegomer Cinsi	Floresans Şiddeti
21	2311	7,2
18	2111	7,5

Böylece PVCz ün floresans özelliğı arttırılmış ve silikon tegomer sayesinde mekanik özellikleri oldukça iyileştirilmiştir. Ayrıca kopolimerlerin sentezi oldukça basit bir yöntemle gerçekleştirilmiştir.

4.1.1.5. UV-Vis Analizleri

Sentezlenen NVCz/silikon tegomer kopolimerlerinin çözünürlük avantajı sayesinde, DMF içerisinde UV-Vis analizleri gerçekleştirilmiştir. PVCz homopolimeri ve silikon tegomerler ile elde edilen kopolimerlerin absorbans değerleri aşağıda

verilmiştir (Tablo 4.5). silikon tegomerle elde edilen kopolimerlerin absorbens değerlerinde düşüş görülmektedir, bu da kopolimerizasyonu desteklemektedir.

Tablo 4.5 UV Absorbans Değerleri

Deney No	Madde Cinsi	Absorbans Şiddeti
-	monomer	2,4
14 (Blank)	homopolimer	1,6
18	kopolimer	1,1

Artan CAN konsantrasyonuna göre incelendiğinde, UV absorbensinin değişmediği görülmektedir (19 ve 20 nolu deneyler). Silikon tegomer cinsine göre incelendiğinde ise, H-Si 2111 için absorpsiyon değeri 1.1 iken, H-Si 2311 için 1,3 dür. Bu da H-Si 2111 in yapıya daha çok girdiğini göstermektedir. Bu floresans ölçümleriyle de örtüşmektedir. Tüm kopolimerler, homopolimerler ve silikon tegomerlere ait UV-Vis spektrumları Ek D’de verilmiştir.

4.1.1.6. E-Si 2130 Tegomer ile Yapılan Çalışmaların İncelenmesi

Tüm spektrum ve analizler Ek E de verilmiştir ve yapılan deneyler Tablo 4.1 de görünmektedir.

IR spektrumunda Si-CH₃ ve Si-O banlarına ait karakteristik bandlar (800 cm⁻¹ ve 1030 cm⁻¹) görünmemektedir. Spektrum homopolimerinki ile benzerdir, bu da NVCz’ün silikon tegomer yapıya girmeksizin, vinil grubu üzerinden polimerleştiğini göstermektedir. Silikon miktarı iki katına çıkarıldığında da Si-CH₃ ve Si-O banlarına ait karakteristik bandlar gözlenmemiştir. 1H-NMR spektrumunda yine silikon tegomere ait protonlar görülmemektedir.

Floresans ölçümlerine bakıldığında homopolimer için şiddet 6.77 iken E-Si 2130 kullanılarak elde üründe şiddet 6.49 olup değerler yaklaşık olarak aynıdır. Diğer silikon tegomerlerde ise artış görülmüştür (H-Si 2111 : 7.4, H-Si 2311 : 7.16).

DSC termogramlarına bakıldığında yaklaşık 173° C de Tg gözlenmektedir ve bu da bizim sentezlediğimiz homopolimerin Tg si ile aynıdır.

Tüm bu değerlendirmeler sonucu silikon tegomerin yapıya girmediği yani kopolimerizasyonun gerçekleşmediği anlaşılmaktadır.

4.1.2. n_{CAN}/n_{NVCz} Oranının 0.2'den Büyük Olduğu Kopolimerlerin İncelenmesi

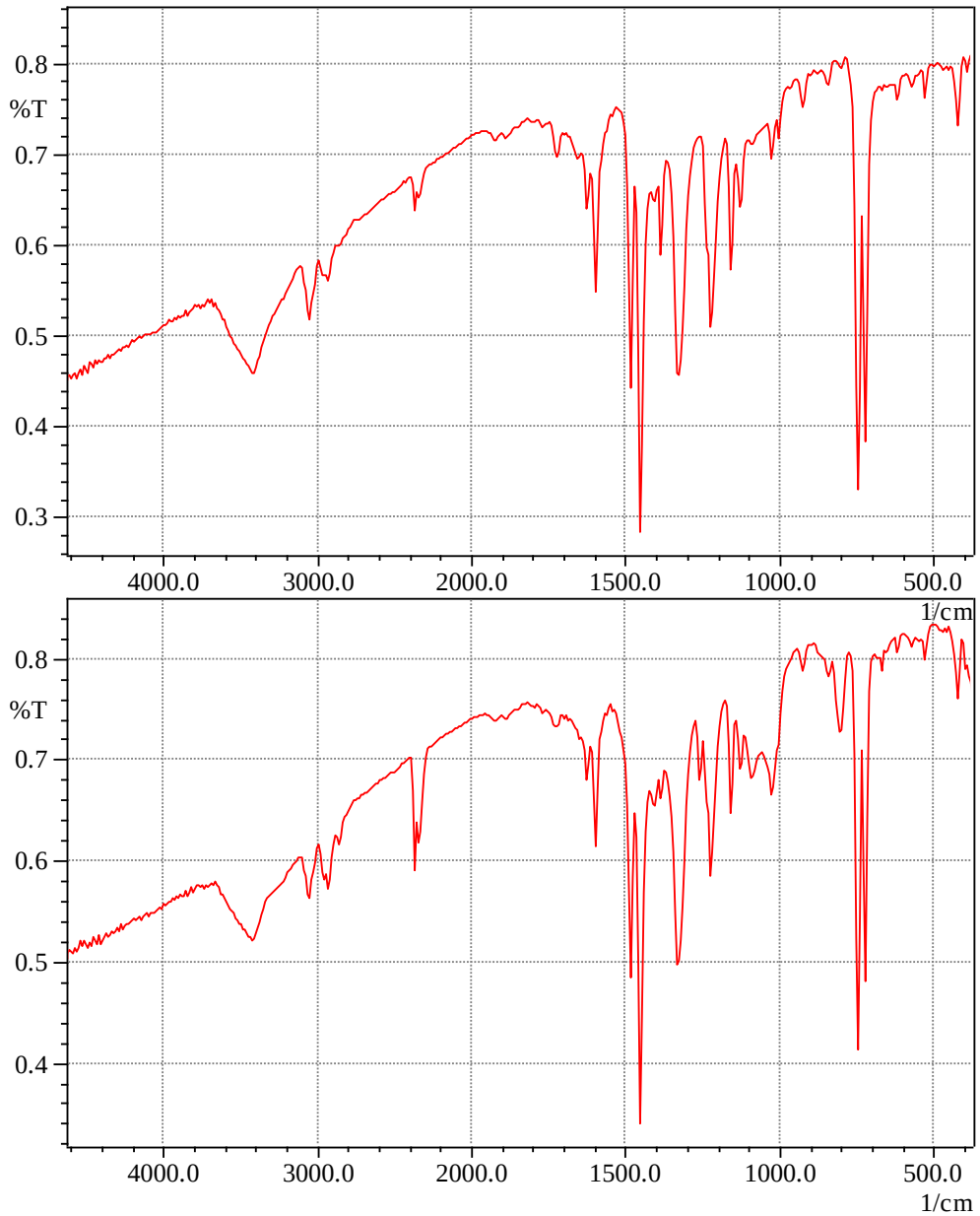
Polimerizasyon hem vinil grubu hem de karbazoldeki aromatik halkalar üzerinden yürümektedir. n_{CAN}/n_{NVCz} oranı $\approx 0.5 - 4$ civarında tutulmuştur. Elde edilen kopolimerler yeşil renklidir ve iletkenidir. Kullanılan NVCz, silikon tegomer, CAN konsantrasyonları, iletkenlikler, verimler ve çözünürlükler Tablo 4.6 de verilmiştir. Tüm kopolimerler ve homopolimerler hekzan ile yıkanarak saflandırılmış, böylece monomer fazlası uzaklaştırılmıştır.

Tablo 4.6 n_{CAN}/n_{NVCz} Oranın 0,2 den Büyük Olduğu Deneyler

DENEY NO :	[NVCz]	TEGOMER [2111]	[CAN]	[CAN] / [NVCz]	İLETKENLİK S_{cm}^{-1}	VERİM (g)	ÇÖZÜNÜRLÜK (g/100ml)	
							ASETON	DMF
2	0.05	0.03	0.03	0,6	-	Madde Ele geçmedi	-	-
4	0.05	0.003	0.05	0,96	2×10^{-7}	0.310	0,7	0,9
5	0.05	0.02	0.05	0,96	1×10^{-7}	0.196	0,01	0,1
6	0.05	0.002	0.05	0,96	$1,0 \times 10^{-6}$	0.510	0,2	0,4
7	0.05	0.002	0.10	1,9	$4,5 \times 10^{-6}$	0.967	0,6	1
8	0.05	0.002	0.075	1,44	$2,5 \times 10^{-6}$	0.901	0,4	1
9	0.15	0,002	0.05	0,33	$6,6 \times 10^{-6}$	1.335	0,6	2
10	0.05	0,002	0.2	3,84	$7,1 \times 10^{-6}$	2,349	0,4	1
11	0.05	0,0002	0,05	0,96	Silikon girmedi	0,568	0,4	1,2
12	0,075	0,002	0,05	0,67	$3,3 \times 10^{-6}$	0,571	0,6	2
13	0,10	0,002	0,05	0,5	$3,8 \times 10^{-6}$	0,653	1	2
15 blank	0,075	-----	0,05	0,67	$5,0 \times 10^{-6}$	0,503	0,3	1

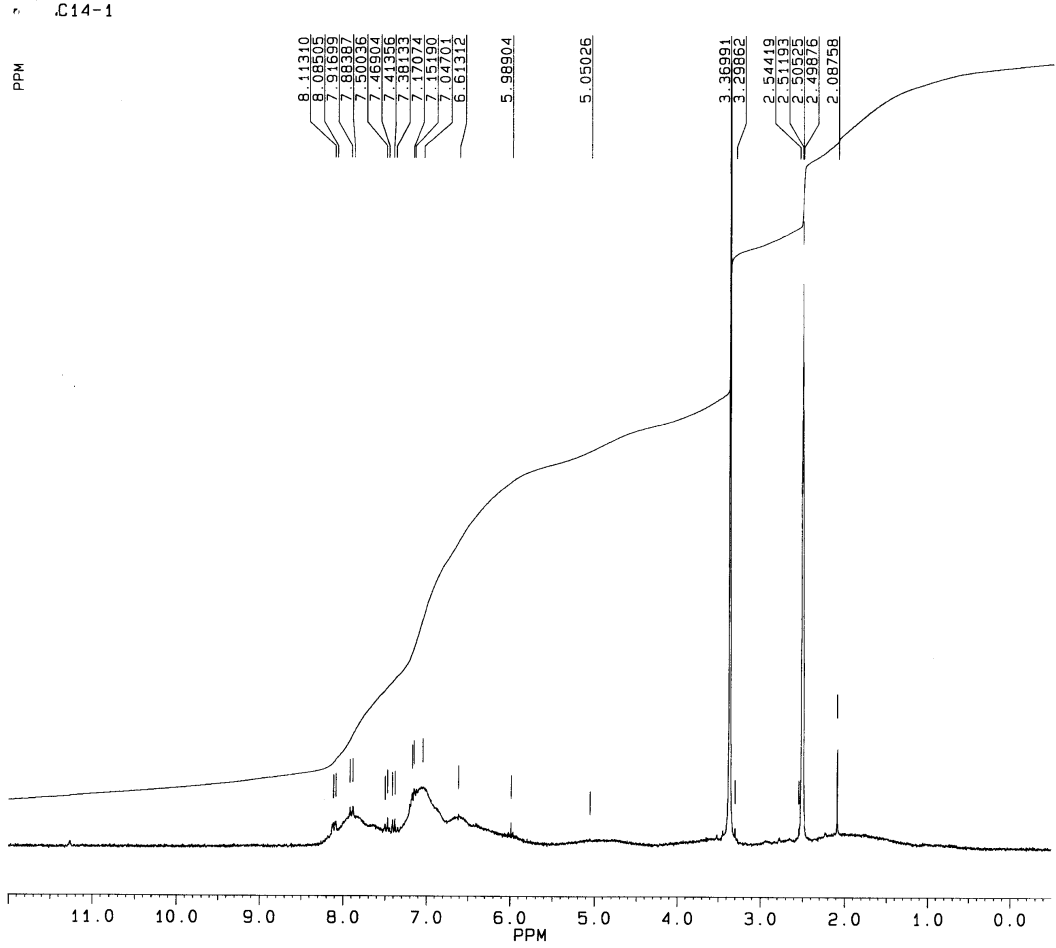
4.1.2.1. Spektral Analizler

Tüm kopolimerlerin FT-IR spektrumlarında vinil grubuna ait 860 cm^{-1} ve 960 cm^{-1} bandları görülmemektedir. Bu polimerizasyonun hem karbazol hem de vinil grubu üzerinden yürüdüğünü desteklemektedir. 1030 cm^{-1} de Si-O bağına ait karakteristik çift dişli band ve 800 cm^{-1} de ise Si-CH₃ bağına ait band net olarak görülmektedir. Bu da silikon tegomerin yapıya girdiğini kanıtlamaktadır. Tüm FT-IR spektrumları Ek A da verilmiştir.

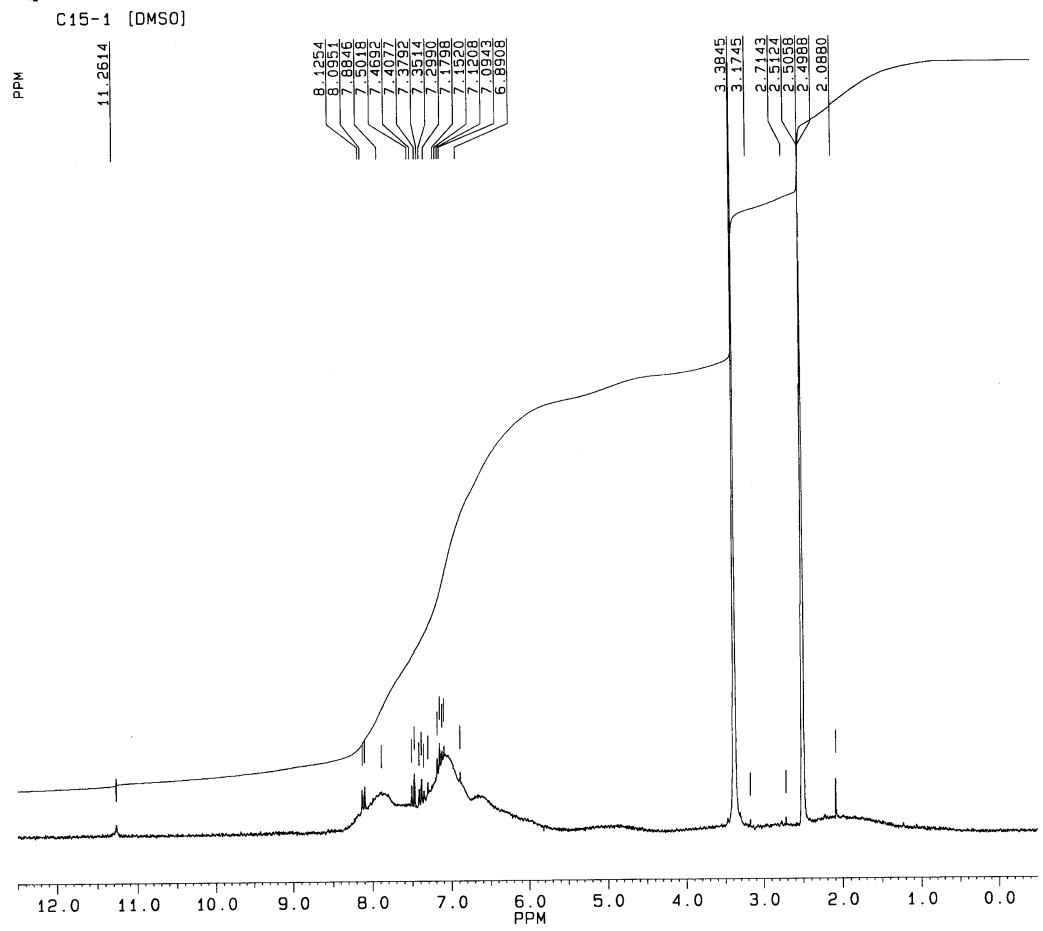


Şekil 4.6 İletken Homopolimer(15) ve İletken Kopolimerin(12) FT-IR Spektrumları

Şekil 4.7 ve 4.8 de sırasıyla yalıtkan ve iletken PVCz homopolimerlerine ait ^1H -NMR spektrumları görülmektedir. Polimerizasyon halka üzerinden de yürüdüğünde (iletken kopolimerde) yaklaşık 7.9 ppm deki dublet kaybolmaktadır.

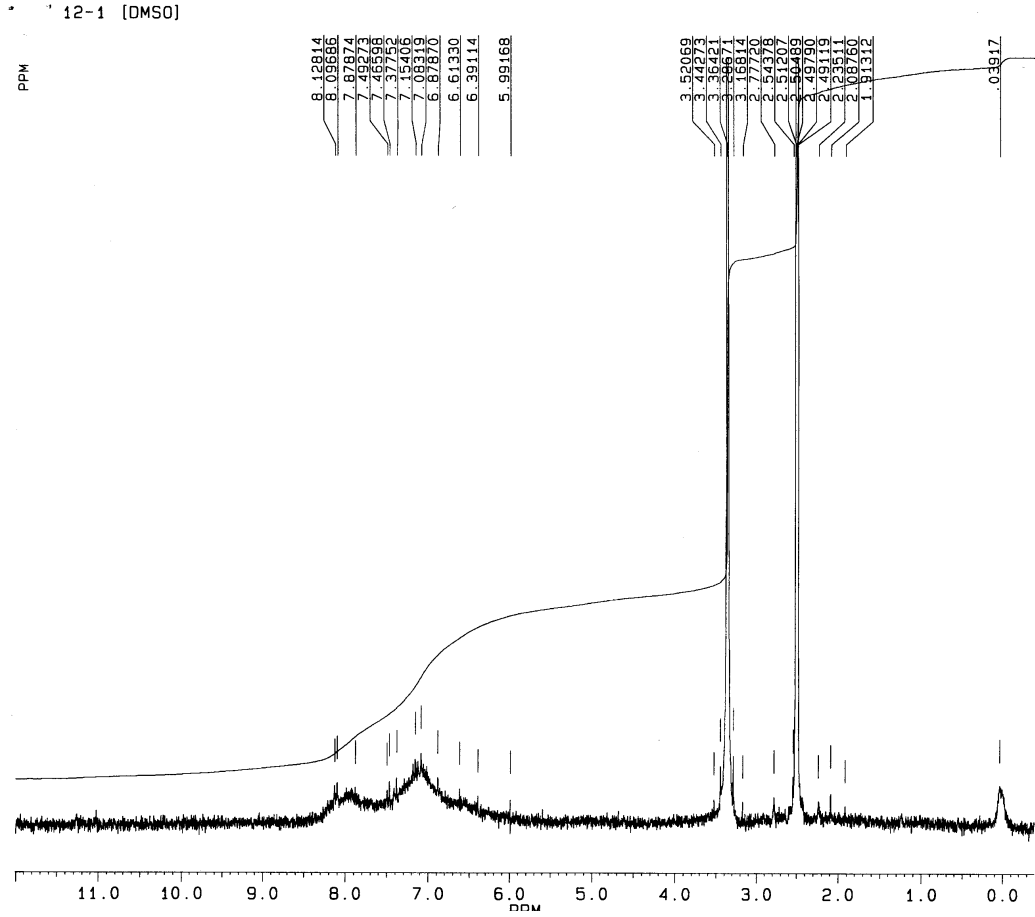


Şekil 4.7 Yalıtkan Homopolimer PVCz' ün ^1H -NMR Spektrumu



Şekil 4.8 İletken Homopolimer PVCz' ün ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR spektrumlarına bakıldığında 0.04 ppm ve 2 ppm arasındaki pikler silikon tegomerin $-\text{CH}_3$ grubu protonları ve PVCz' ün vinil grubunun $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ protonlarına aittir. 6.6-8 ppm arasındaki pikler karbazol halkalarının aromatik $-\text{CH}$ protonlarına aittir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 İletken Kopolimerin (12) ^1H -NMR Spektrumu

4.1.2.2. Viskozite Ölçümleri

Homopolimer (PVCz) ve iletken kopolimerlerin DMF içerisinde 37°C de akış süreleri tespit edilmiştir. DMF, homopolimer ve aynı oranlarla sentezlenmiş kopolimerin akış süreleri sırasıyla 89.78, 90.29 ve 91.81 saniyedir. Silikon tegomer ile sentezlenen kopolimerlerin akış süresinde bir artış görülmektedir ki bu da silikon tegomerin yapıya girdiğini göstermektedir. Silikon tegomer az da olsa molekül ağırlığını arttırmıştır.

4.1.2.3. Termal Analizler

Sentezlenen iletken NVCz/silikon tegomer kopolimerlerinin DSC termogramları Ek B'de verilmiştir. Bilindiği üzere iletken polimerler T_g göstermemektedirler. Sentezlenen iletken kopolimerlerde de literatüre uygun olarak T_g gözlenmemektedir.

4.1.2.4. UV-Vis Analizleri

Elde edilen kopolimerler, DMF içerisinde çözünmüş ve UV-Vis analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm iletken kopolimerlere ait UV-Vis spektrumları Ek D' de verilmiştir. Homopolimer için absorbands değeri 1.4 iken, aynı koşuldaki kopolimerde (12 nolu deney) bu değer 1.18'e düşmüştür. Sentezlenen diğer kopolimerlerde de düşüş görülmektedir. Bu da kopolimerizasyonun gerçekleştiğini desteklemektedir.

4.1.2.5. Floresans Spektrumları

İletken tüm kopolimerlerin floresans spektrumları Ek C de verilmiştir. İletken PVCz homopolimeri için floresans şiddeti 3.10 iken tüm kopolimerlerde bu değer yaklaşık 4.0 a çıktığı görülmektedir.

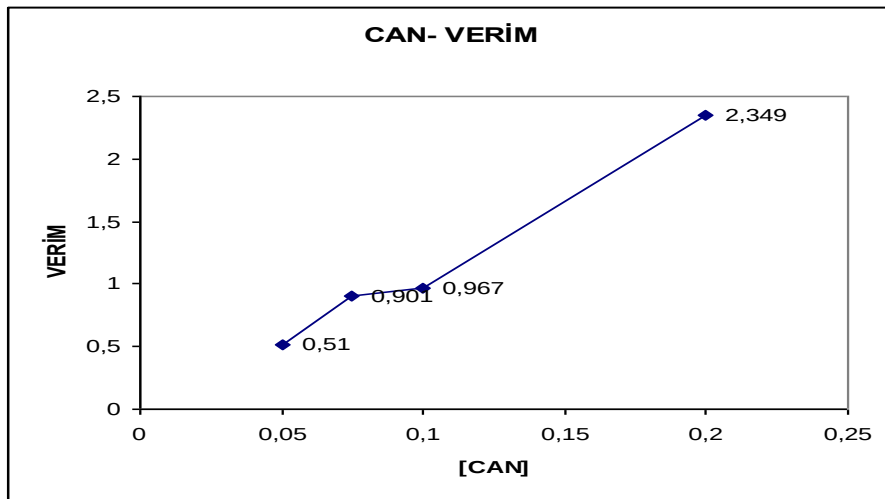
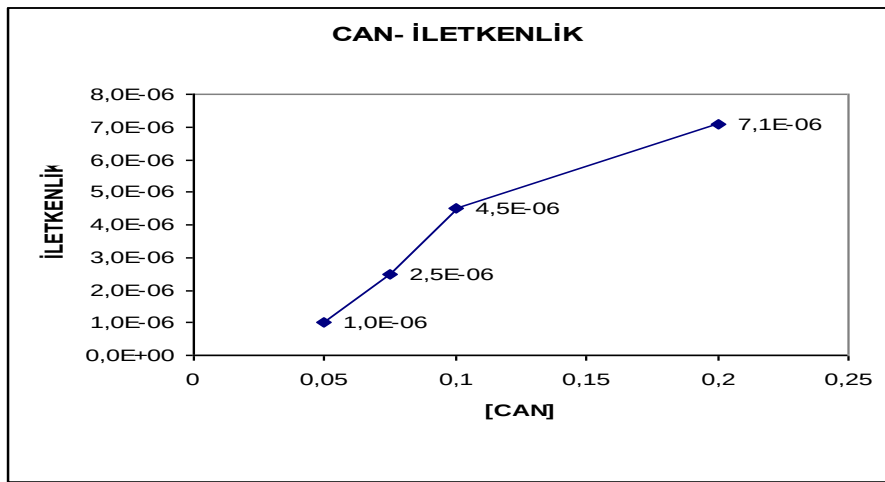
Sonuç olarak kopolimerlerin iletken homopolimere göre floresans özelliği artmıştır ancak yalıtkan kopolimerlerle karşılaştırıldığında floresans değerleri daha düşüktür (Yalıtkan kopolimerlerin floresans şiddeti 7 civarındadır). Silikon tegomer sayesinde homopolimere göre mekanik özellikleri iyileştirilmiş, daha yüksek floresans özelliğe sahip çözünür, iletken kopolimerler sentezlenmiştir.

4.1.2.6. İletkenlik Ölçümleri

PVCz homopolimeri ve de NVCz/silikon tegomer kopolimerlerine ait iletkenlik değerleri Tablo 4.6'de görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında, homopolimerin iletkenliği $5 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ iken aynı oranlara sahip kopolimerin iletkenliği $3,3 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ dir. Silikon tegomerin yapıya girmesiyle iletkenlikte az bir düşüş görülmektedir (15 ve 12 nolu deneyler).

Seryum Amonyum Nitrat (CAN) Konsantrasyonunun Rolü

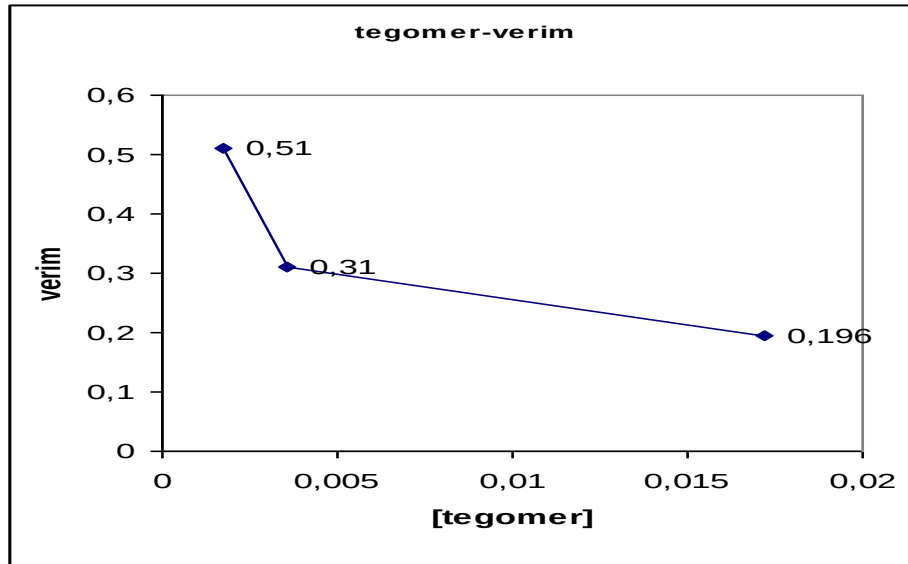
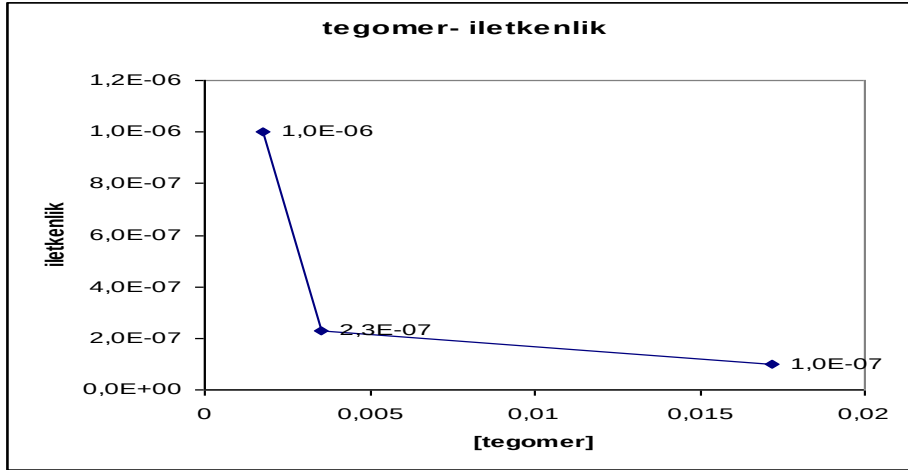
CAN konsantrasyonunun verim ve iletkenlik üzerine etkisi incelenmiştir. CAN konsantrasyonunun, polimerizasyon üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla silikon tegomer ve NVCz konsantrasyonları sabit tutulmuş ve CAN konsantrasyonları 0,075-0,2 M arası değiştirilmiştir. Kopolimerde CAN konsantrasyonu arttıkça verim ve iletkenlik artmaktadır. Bu sonuç silikon tegomer ile NVCz'un CAN tarafından kopolimerizasyonunun, CAN konsantrasyonuna göre hem vinil hem de karbazol üzerinden yürüdüğüün bir kanıtıdır.



Şekil 4.10 [CAN] Artışına Göre İletkenlik ve Verimin Değişimi

Silikon Tegomer Konsantrasyonunun Rolü

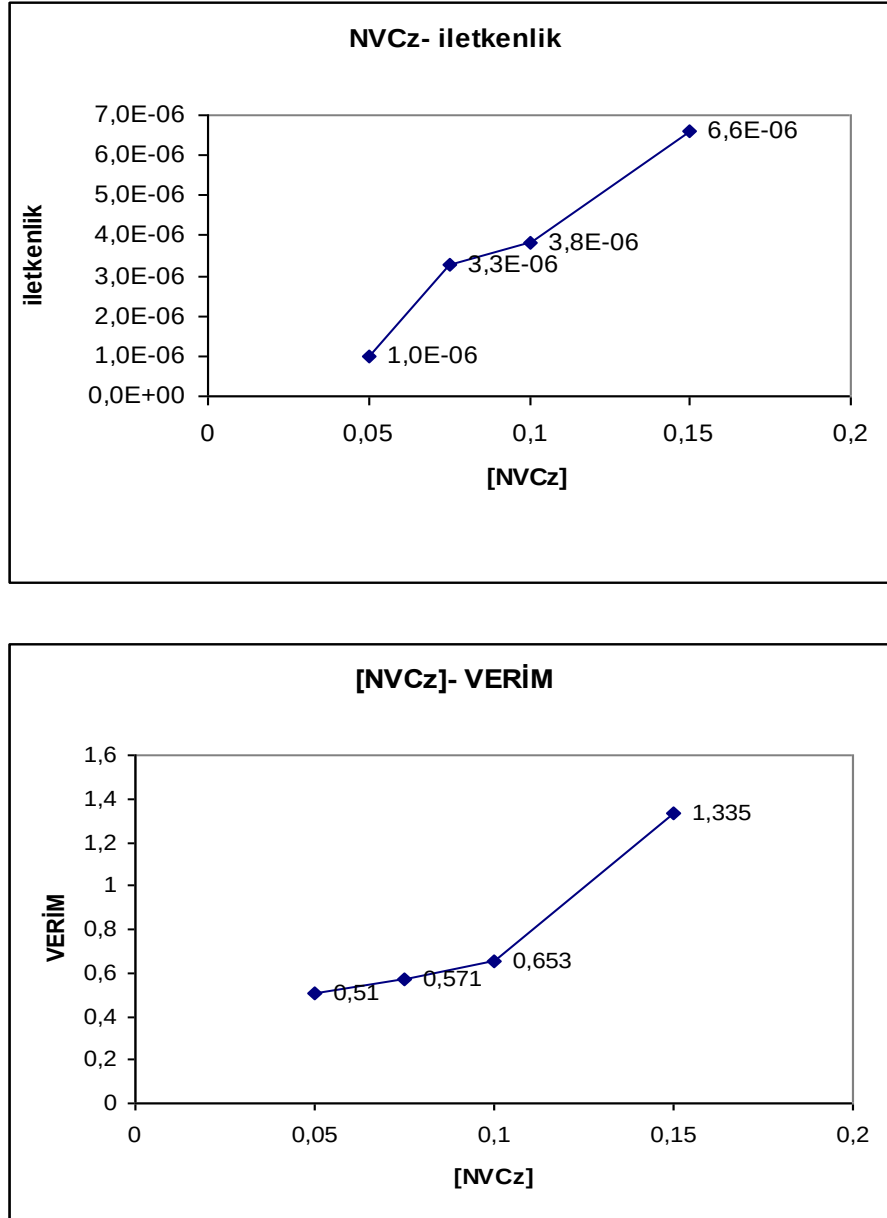
Monomer ve CAN konsantrasyonları sabit tutulurken, silikon tegomer konsantrasyonu 0,001775-0,00355 arası değiştirilmiştir. Silikon tegomerin artması ile iletkenlik ve verim düşmektedir.



Şekil 4.11 [Silikon Tegomer] Artışına Göre İletkenlik ve Verimin Değişimi

NVCz Konsantrasyonunun Rolü

Silikon tegomer ve CAN konsantrasyonu sabit tutularak NVCz konsantrasyonu 0,05-0,15 M arası değiştirilmiştir. NVCz konsantrasyonu artmasıyla verim ve iletkenlik artmıştır. (Şekil 4.12).

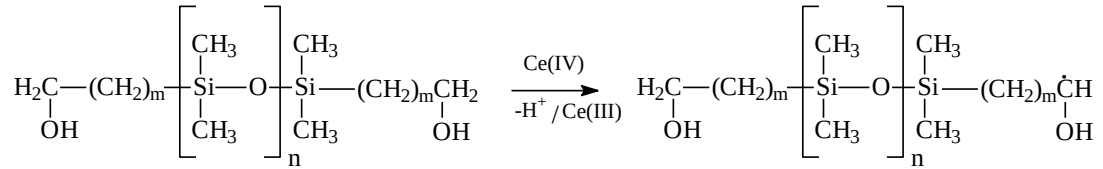
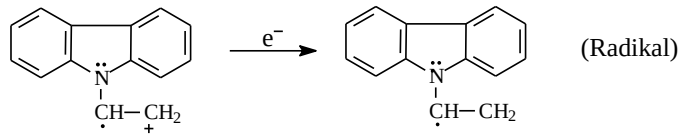
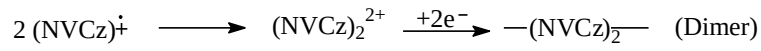
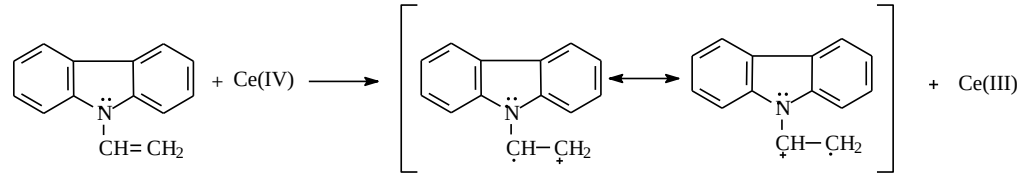


Şekil 4.12 [NVCz] Artışına Göre İletkenlik ve Verim Değişimi

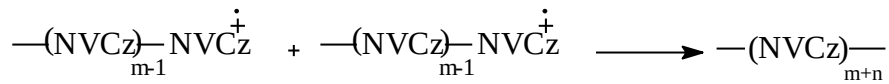
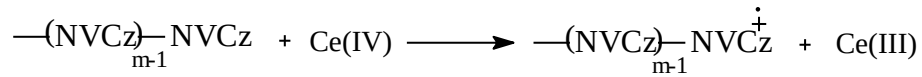
4.2. MEKANİZMA

4.3.1. Beyaz Yalıtkan, Kimyasal Metod

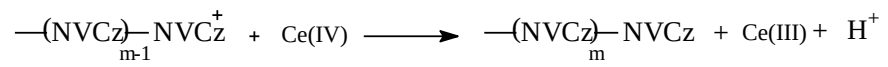
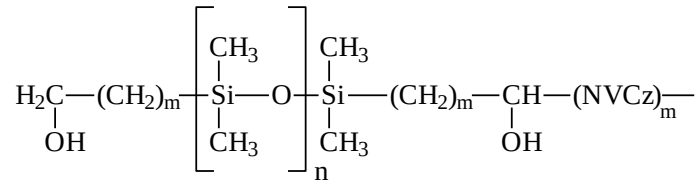
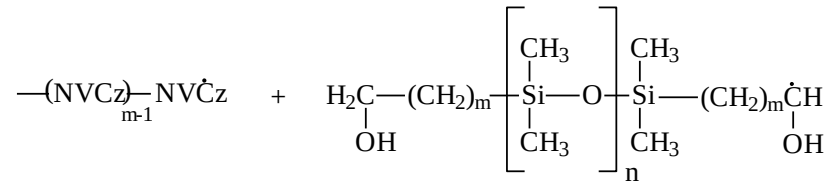
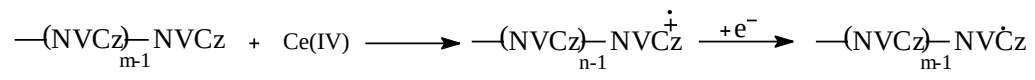
1) Başlama:



(2) İlerleme



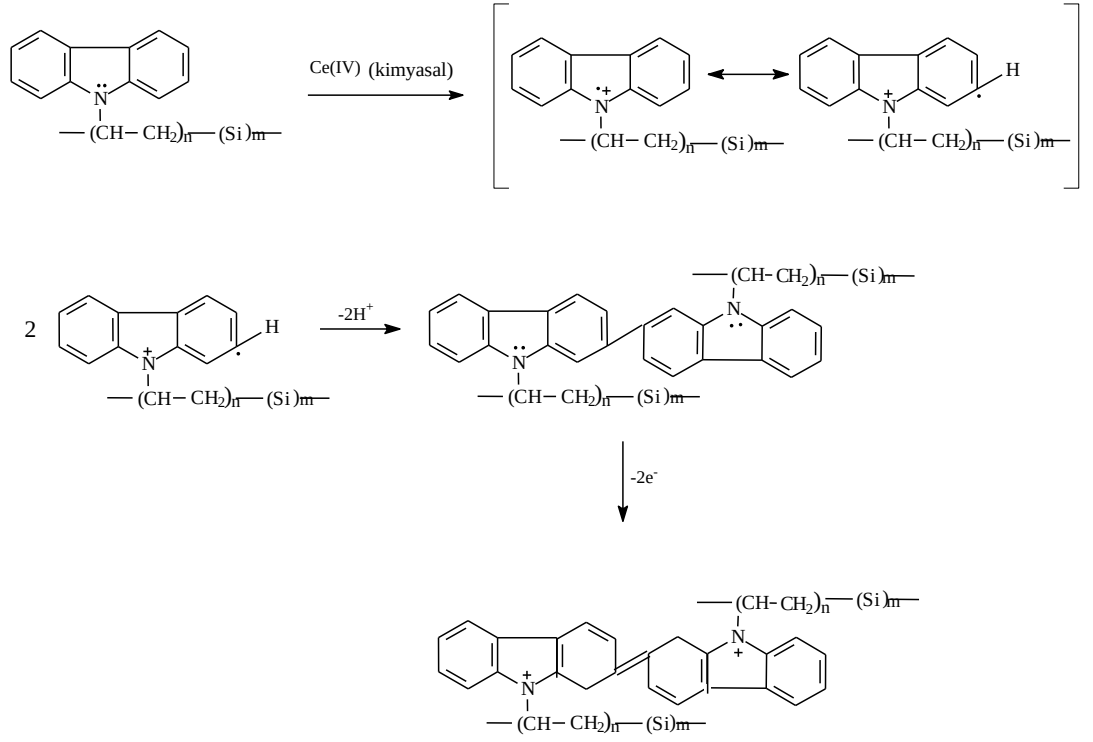
(3) Sonlanma



(4.1)

4.3.2. Yeşil İletken, Kimyasal Metod

Başlama, ilerleme, ve sonlanma aşamaları beyaz yalıtkan polimerle aynıdır. Beyaz yalıtkan kopolimer oluşuktan sonra ortamdaki Ce(IV)'ün fazlası polimerleşmenin karbazol halkası üzerinden devam etmesini sağlar ve yeşil iletken polimer çöker.



(4.2)

5. SONUÇLAR

Çözünebilir, iletken ve floresans özelliğine sahip NVCz/silikon tegomer kopolimerleri, ilk kez oksidatif metodla sentezlenmiştir.

Sentez sırasında, yalnızca NVCz, CAN ve Silikon Tegomer mol oranları değiştirilerek istenen özellikte polimer eldesi başarılmıştır. Çalışmadaki en önemli noktalardan biri ise hem iletken hem de yalıtkan PVCz' ün floresans özelliğinin arttırılmış olması ve az miktarda silikon tegomerin yapıya girmesi ile kopolimerin mekanik özelliklerinin oldukça iyileştirilmiş olmasıdır.

Çözünürlüğü az olan PVCz polimeri, yapıya silikon bağlanması ile DMF ve aseton içerisindeki çözünürlüğü artmıştır. İletkenlikteki hafif düşüş ve floresans özelliğindeki artışlar yapıya silikon tegomerin girdiğini kanıtlamaktadır.

FT-IR, ¹H-NMR spektrumları, Floresans ve UV-Vis ölçümleri silikon tegomerin yapıya girdiğini kanıtlamaktadır. DSC ölçümlerinde yalıtkan kopolimerlerde Tg nin varlığı ve homopolimere göre düşük olması kopolimerizasyonu desteklemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **M.L.Rylova**, *Gigiena i Sanit.*, No. 10, 27, 1953
- [2] **H.J. Klimisch and H. Kieczka**, in *Ullmanns Encyclopedie der technischen Chemie*, Weinheim, 1983, p.597.
- [3] **Biswas, M. and Mishra, G. C.** *Polymer* 22, 1319, 1981.
- [4] **Biswas, M. and Mishra, G. C.** *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn.* 1981, 19, 3081.
- [5] **Saraç, A.S., Sezer E. and Ustamehmetoğlu B.**, *Polym. Adv. Technol.*, 1997, 8, 556-562.
- [6] **Breitenbach J.W.**, *Macromo. Chem.*, 1960, 42, 171.
- [7] **Phillips D.C., Davies D.H. and Smith J.D.B.**, *Macromol.*, 1972, 5(6), 674.
- [8] **Ambrose J.F. and Nelson R. F.**, *J. Electrochem. Soc.*, 1968, 115, 1159.
- [9] **Dubois J.E., Desbene-Monvernay A. and Lacaze P.C.**, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 132, 177.
- [10] **Desbene-Monvernay A., Dubois J.E. and Lacaze P.C.**, *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 189, 51.
- [11] **Papez V. and Josowicz M.**, *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 365, 139-150.
- [12] **Crelline R.A. and Ledwith A.**, *Macomolecules*, 1975, 8, 93.
- [13] **Sezer E., Ustamehmetoğlu B. And Saraç A.S.**, *Synth. Met.*, 1999, 6945, 107.
- [14] **Diaz A.F. and Bargon J.**, in Skotheim T.A (Ed), *Handbook of Conducting Polymers*, (Marcel Dekker, New York), 1986, Vol. 1, p. 507-523.
- [15] **Burkmayer P. and Murray R.W.**, in T.A. Skotheim (Ed), *Handbook of Conducting Polymers*, (Marcel Dekker, New York), 1986, Vol. 1, p. 507-523.
- [16] **Kaneto K., Kohno Y. , Yoshino K. and Inuishi Y.**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 382.
- [17] **Diaz A.F. and Hall B.**, *J. Res. Dev.*, 1983, 27, 342.

- [18] **Beck F., Braun P. and Oberst M.**, *Phys. Chem.*, 1987, 91, 967.
- [19] **Tsai E. W., Başak S., Ruiz J.P., Reynold J.R. and Rajeshwar K.**, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136, 3683.
- [20] **H. H. Kanega, Y. Shirota and H. Mikawa**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 158.
- [21] **Davis F.J., Block H. and Compton G.R.**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 562.
- [22] **H. H. Kanega**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 1255.
- [23] **Bevington J. C.**, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1975, 71, 2226.
- [24] **Jiang, G.J., Shirota, V., Mikawa, H.M., Matsumoto, A. and Oiawa, M.**, *Polym. Bull.*, 14, 447-453.
- [25] **Ryttel, A.**, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, 45, 1911-1918.
- [26] **S. Tazuke**, *Chem. Commun.*, 1277(1970).
- [27] **A. Ledwith**, *J. Appl. Chem.*, 17, 344, (1967).
- [28] **Tazuke S.**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1970, 20, 1277.
- [29] **Bowyer P.M., Ledwith A. and Sherrington D.C.**, *Polym.*, 1971, 12, 509.
- [30] **Ledwith A., and Sherrington D.C.**, *Macromol. Synth.*, 1972, 4, 184.
- [31] **Ledwith A.**, *Private Communication*, 1975.
- [32] **Biswas M. and Kamannarayana P.**, *J. Polym. Sci*, 1975, 13, 2035
- [33] **Pielichowski J.**, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1974, 12, 257
- [34] **Biswas M. and Chakravorty D.**, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 1337
- [35] **Renbaum, A., Hermann, A.M. and Haack, R.**, *J. Polym. Sci., B*, 5, 1967
- [36] **Molvaney, J.A. and Londrigan, M.**, *J. Polym. Sci.*, A1, 10, 2487, 1972
- [37] **P. Hyde, L.J. Kricka**, *Polymer*, 1973, 14, 124
- [38] **W. W Limburg, J.F. Yanus, D.J. Williams, A. D. Goedde and J.M. Pearson**, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 1133
- [39] **H. Scott, G. A. Miller and M. M. Labes**, *Tetrahedron Lett.*, 1963, 1073
- [40] **L.P. Ellinger**, *Chem. Ind., London*, 1982, (1963)
- [41] **L.P. Ellinger**, *Polymer*, 1964, 5, 559

- [42] **T. Natsuume, Y. Akana, K. Tanabe, M. Fujimatsu, M. Shimizu, Y. Shirota, H. Hirata, S. Kusabayashi and H. Mikawa**, *Chem. Commun.*, 189, 1969
- [43] **S. Aoki and J.k. Stille**, *Macromolecules*, 1970, 3, 472
- [44] **M. Fujimatsu, Y. Shirota, H. Hirata, S. Kusabayashi and H. Mikawa**, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 2083
- [45] *British Patent* 1963, 914, 418
- [46] **O.f. Soloman, M. Diamonie, K. Amproz and M. Tomescu**, *J. Polym. Sci*, 1961 52, 205
- [47] **J. Heller, D.O. Tiezsen and D.M. Parkinson** *J. Polym. Sci*, 1962, A1, 125
- [48] **D.H. Havies, D.C. Philips and J.D.B. Smith**, *J. Org. Chem.*, 1973, 38, 2562
- [49] **F.A. Bell, R.A. Crellin, H. Fujii and A.Ledwith**, *Chem. Comm.*, 1969, 251
- [50] **M. Gordon, W.R. Ware, P. de Mayo and D.R. Arnold**, in “The Exciplex”, *Acedemic Press*, 1975
- [51] **S. Arai, A. Kira, M. Imamura, Y. Tabata and K. Oshima**, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1972, 10, 295
- [52] **A.Chapiro and G. Hardy**, *J. Chim. Phys.*, 1962, 59, 993
- [53] **J.Kroh, W. Pekala**, *Bull. Acad. Pol. Sci.*, 1966, 14, 55
- [54] **Z. Galdecki, J. Karolak, W. Pekala and J.Kroh**, *ibid*, 1967, 15, 209
- [55] **T. Higashimura, T. Matsuda and S. Okamura** , *J. Polym. Sci.*, 1970, A1, 8, 483
- [56] **R. A. Myers and E.M. Chirstman**, *ibid*, 1968, A1, 6, 945
- [57] **T. Matsuda, T. Higashimura and S. Okamura** , *J.macromol. Sci., Chem.*, 1968, A2, 43
- [58] **Sak-Bosnar, M., Mudimer, M.V., Kovaç, S., Kokuli, D. And Duic, L.**, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn.*, 1992, 30, 1609
- [59] **Armes, S.P., Miller, J.F., Vincent, B.**, *J. of Colloid and interface Sci.*, 1987, 2, 118
- [60] **R.B. Fox, T.R. Price, R.F. Cozzens and J.R. McDonald**, *J. Chem. Phys.*, 57, 1746 (1972)
- [61] **Johnson, G, E.**, *J. Chem. Phys.*, 62, 4697 (1975)

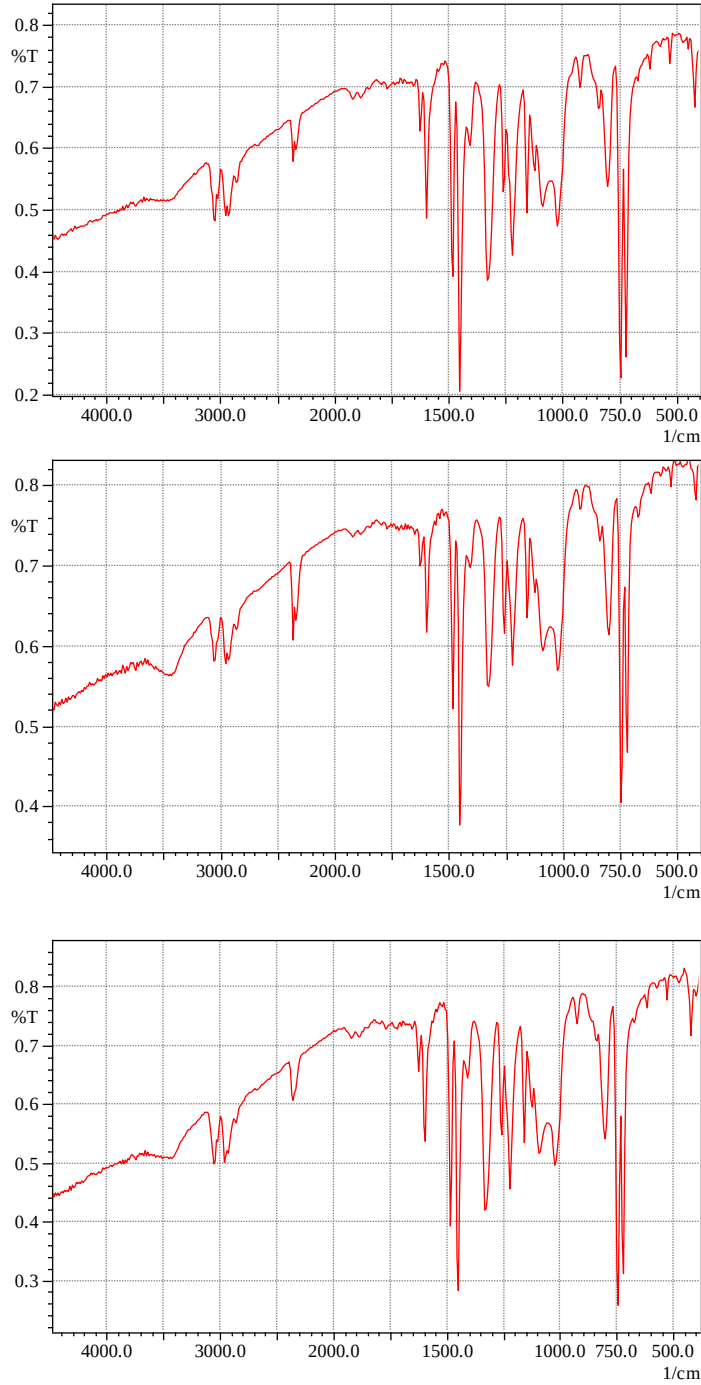
- [62] **W. Klöpffer**, *J. Chem. Phys.*, 50, 2337(1969)
- [63] **C. David, M. Piens and G. Geuskens**, *Eur. Polym. J.*, 8, 1291 (1972)
- [64] **M. Yokoyama, T. Tamamura, M. Atsumi, M. Yoshimura, Y. Shirota and H. Mikawa**, *Macromolecules*, 8, 101(1975)
- [65] **P.C. Johnson and H.W. Offen**, *J. Chem. Phys.*, 55, 2945(1971)
- [66] **W. Klöpffer, D. Fisher**, *J. Polym. Sci., C*, 40, 43 (1973)
- [67] **A. Itaya, K. Okamoto and S. Kusabayashi**, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 2082 (1976)
- [68] **K.P. Ghiggino, R.D. Wright and D.C. Philips**, *Eur. Polym. J.*, 14, 567 (1978)
- [69] **M. Yokoyama, T. Tamamura, and H. Mikawa**, *Chem. Lett.*, 509(1973)
- [70] **W. Klöpffer, D. Fisher and G. Naundorf**, *Macromolecules*, 10, 450 (1977)
- [71] **J.L. Holuben, B. Natucci, R. Solaro, O. Colella, E. Chiellini and A. Ledwith**, *Polymer* 19, 811 (1978)
- [72] **G. Pfister, D.J. Williams and G.E. Johnson**, *J. Phys. Chem.*, 78, 2009 (1974)
- [73] **K. Okamoto and S. Kusabayashi and H. Mikawa**, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 2613 (1973)
- [74] **M. Yokoyama, T. Tamamura, M. Atsumi, M. Yoshimura, Y. Shirota and H. Mikawa**, *Macromolecules*, 8, 101(1975)
- [75] **M. Yokoyama, T. Tamamura, T. Nakano and H. Mikawa**, *J. Chem. Phys.*, 65, 272(1976)
- [76] **Pearson, J.M.**, Op. Cit.
- [77] **J.A. Bergford, R.C. Penwell and M. Stolka**, *J. Polym. Sci., Polym. Physics. Ed.*, 1979, 17, 711
- [78] **L.E. Nielsen**, “ *Mechanical Properties of Polymers*”, Reinhold, New York, 1967
- [79] **K. Okamoto, M. Yamada, A. Haya, T. Kimura and S. Kusabayashi**, *Macromolecules*, 9, 645 (1976)
- [80] **K. Okamoto, M. Yamada, A. Haya, T. Kimura and S. Kusabayashi**, *Macromolecules*, 9, 645 (1976)
- [81] **Kuwahara N., Higashida S., Nakata M and Kaneko M.**, *J. Polym. Sci., A2*, 7, 285 (1969)

- [82] **Leon L.M., Katime Í., Gonzales M. and Figueruelo J.,** *Eur. Polym. J.*, 14, 671 (1978)
- [83] **Pielichowski J.,** *J. Them. Anal.*, 4, 339 (1972)
- [84] **Tsuiji K.,** *Adv. Polym. Sci.*, 1973, 12, 131
- [85] **Penwell R.C., Ganguly B.N. and Smith T.W.,** *J. Polym. Sci: Macromol. Rev.*, 1978, vol. 13,63-160
- [86] **Stolka M.,** *Pat. U.S.*, 1976, 3, 994, 994 to Xerox
- [87] **Renwell R.C., and Prest W.,** *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1976, 17, 931
- [88] **Barrales-Rienda J.M., Gonzales-Ramos J. and Dabrio M.V.,** *Angew Makromol. Chem.*, 43, 105 (1975)
- [89] **Chu J.Y.C. and Stolka M.,** *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 13, 2867 (1975)
- [90] **Larringa A., Larrauri E., Rodriguez M. and Leon I.,** *J.M. S-pure and Appl.Chem.*, 1994, A31, (7), 883
- [91] **Biswas B., Roy A.,** *J. of Appl. Polym. Sci.*,1996, Vol. 60.
- [92] **Block, H., Crowd, M.A. and Walker, S. M.,** *Polymer*, 1977, 18, 781
- [93] **Compton, R.G., Davis, F.J., Grant, S.C.,** *J. Appl. Electrom.* 1986, 16, 239-249.
- [94] **Williams, D.J., Abkowitz, M. and Pfister, G.,** *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94,7970.
- [95] **H. Hoegl, O. Süs and V.W. Neugebauer,** *Ger. Patent*, 1957, 1, 068, 115.
- [96] **Pearson, J.M.,** *Pure Appl. Chem.* 49, 463 (1977)
- [97] **Hoegl, H.,** *J. Physics. Chem.*, 1965, 69, 775.
- [98] **Schaffert, R.,** *J. Res. Develop*; 15, 75, 1971
- [99] **Gill W.D.,** *J. Appl. Phys.* 43, 5033 (1972)
- [100] **Sato, H. and Ikeda, M.,** *J. Appl. Phys.*, 1972, 43, 4108.
- [101] **Hirohashi, R., Kobayashi, N. and Suzuki, T.,** *Polym. J.*, 1990, 22, 3, 191-198.
- [102] **Wainwright M., Griffiths J., Gutrie J., Gates A.P., Murray D.E.,** *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 1187-1193 (1992)
- [103] **K. Okamoto, N. Oda., A. Haya and S. Kusabayashi,** *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 1415 (1976)

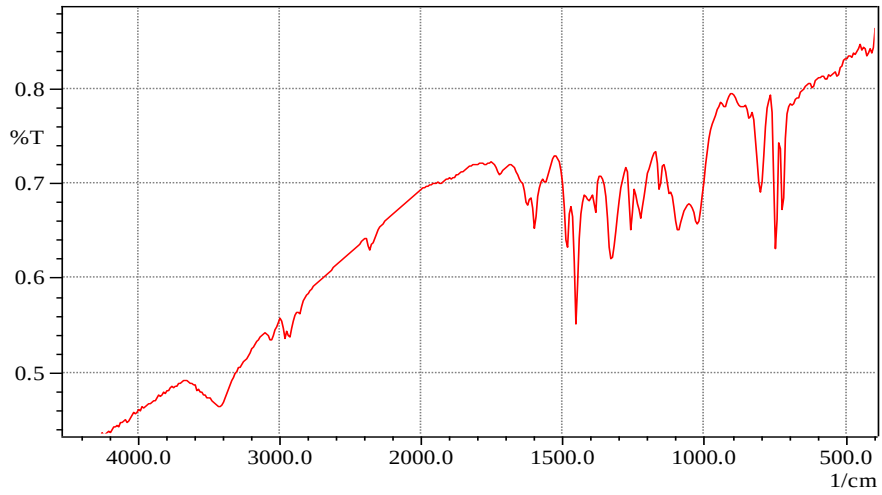
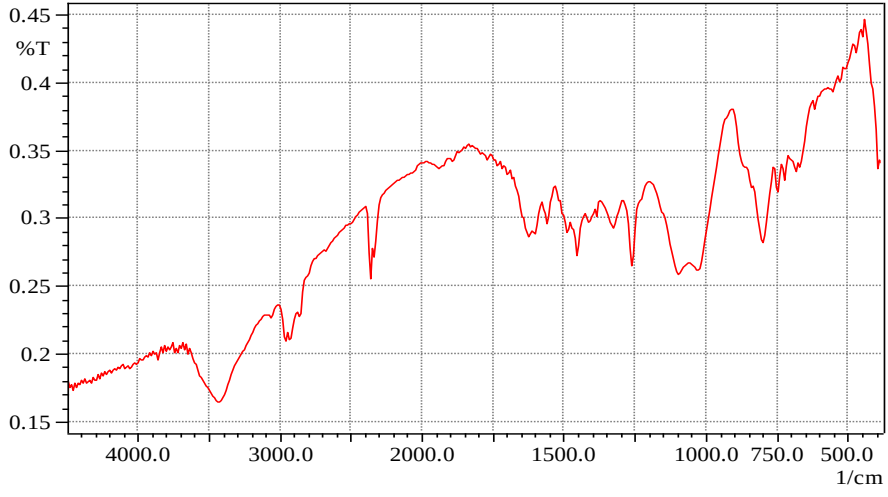
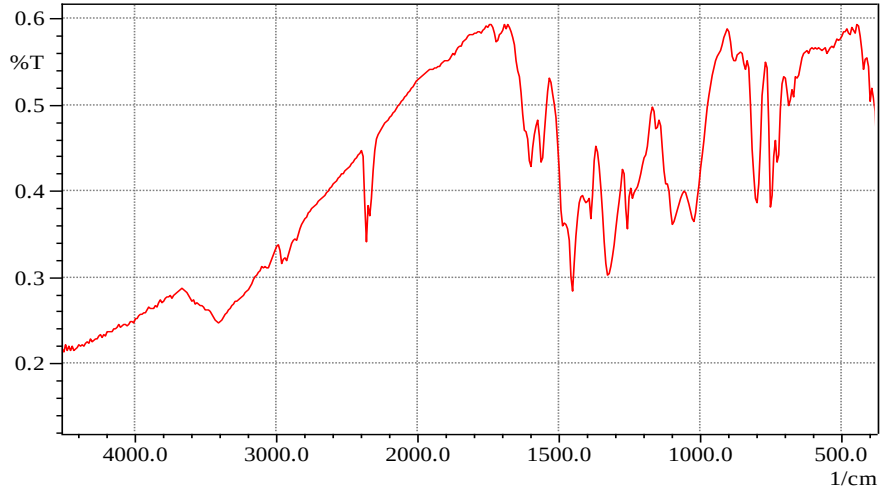
- [104] **Inove, M., Morito, H., Takai, Y., Mizutani, T. And Idea, M.,** *Japanese J. Appl. Phys.*, 1986, 176, 28, 33.
- [105] **E.H. Cornish,** *Plastics*, 28, 61 (1963)
- [106] **W. Klöpffer,** *Kunststoffe*, 61, 533 (1971)
- [107] **Chang D.M., Gromelski S., Rupp R. And Mulvaney J.,** *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 571 (1977)
- [108] **Limburg W.W., J.F. Yanus, D.J. Williams, A. D. Goedde and J.M.Pearson,** *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1975, 13, 1133
- [109] **Rooney J.M., Squire D.R. and Stannett V.T.,** *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 14, 1887 (1976)
- [110] **Solomon O.F., Dimonic M. and Cırcıv C.,** *J. Polym. Sci. Part A1*, 8, 777 (1970)
- [111] **Taka K., Shirota Y. And Mikawa H.,** *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 11, 457 (1953)
- [112] **Chapiro A. and Mankowski Z.,** *Comp. Rend. Acad. Sci., C*, 277, 291 (1973)
- [113] **Builbault L., Turnes S.r., Wagener K.B. and Butler G.B.,** *Poly. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 13(2), 936 (1972)
- [114] **Stolka M., Yanus J.F. and Pal D.M.,** *J. Phys. Chem.*, 88, 4707 (1984)
- [115] **Taylor G.N. and Wolf T.M.,** *Polym. Eng. Sci.*, 20, 1087 (1980)
- [116] **Kakuta K., Shirota Y. And Mikawa H.,** *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 553 (1985)
- [117] **Kanega H., Shirota Y. And Mikawa H.,** *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 158-159 (1984)
- [118] **E. Inoue, I. Shimiza and Y. Noshio,** *Photogr. Sci. Eng.*, 1978, 22, 194.
- [119] **A. Kumada, K. Yamashita and S. Sato,** *Japan J. Appl. Phys.*, 1977, 16-1, 325.
- [120] **W. Glenn,** *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1870.
- [121] **R.W. Gundlach and C.J. Claus,** *Photogr. Sci. Eng.*, 1963, 7, 14.
- [122] **D.R. Terrell,** *Photogr. Sci. Eng.*, 1978, 21, 66.
- [123] **H.R. Anderson, E.A. Bartkus and J.A. Reynolds,** *IBM J. Ress. Dev.*, 1971, 15, 140.

- [124] **J.W. Lin and T.C. Lee**, *Proc. SPSE Meeting*, Washington, D.C., 1978, 112.
- [125] **N.K. Sheridan**, *IEEE Trans. Electron. Devices*, 1972, 19, 1003.
- [126] **P.J. Reucroft, K. Takahashi and H. Ullal**, *J. Appl. Phys.*, 1975, 46, 5218.
- [127] **Y.Yamada, T.H. Garland and P. Bruck**, *Proc. SPSE Conf.*, Los Angeles, CA, 1969, 118.
- [128] **R.Sano, S. Matsuda, M. Honma and K. Hasegawa**, *Photogr. Sci. Eng.*, 1976, 20, 194.

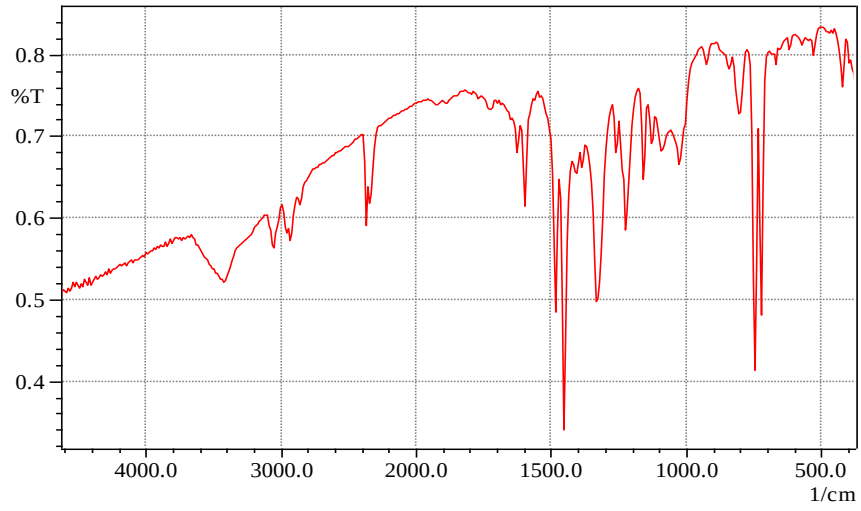
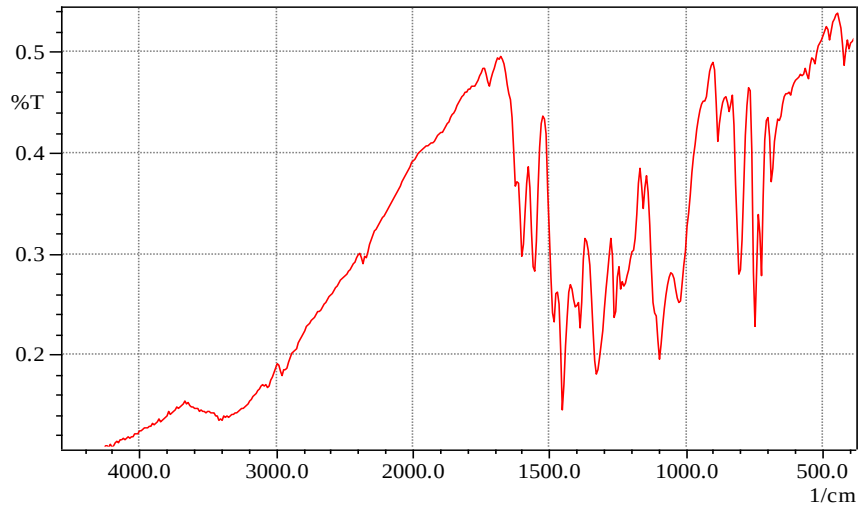
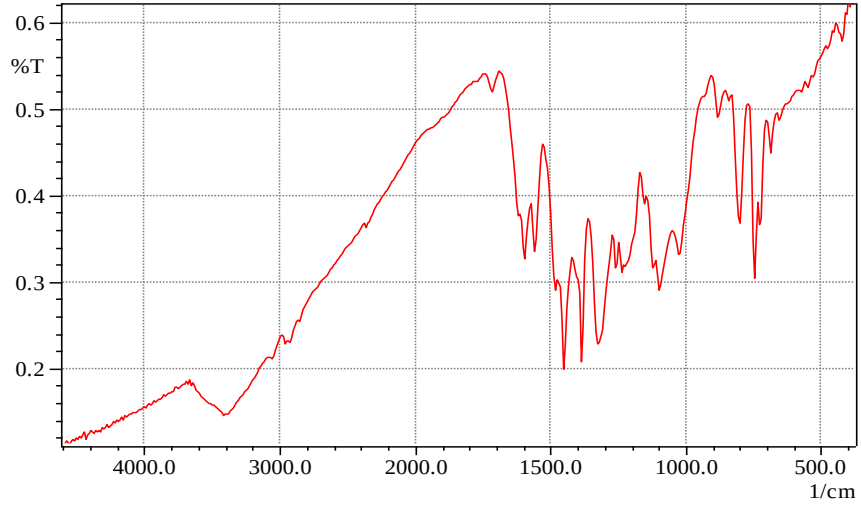
EK A FT-IR SPEKTRUMLARI



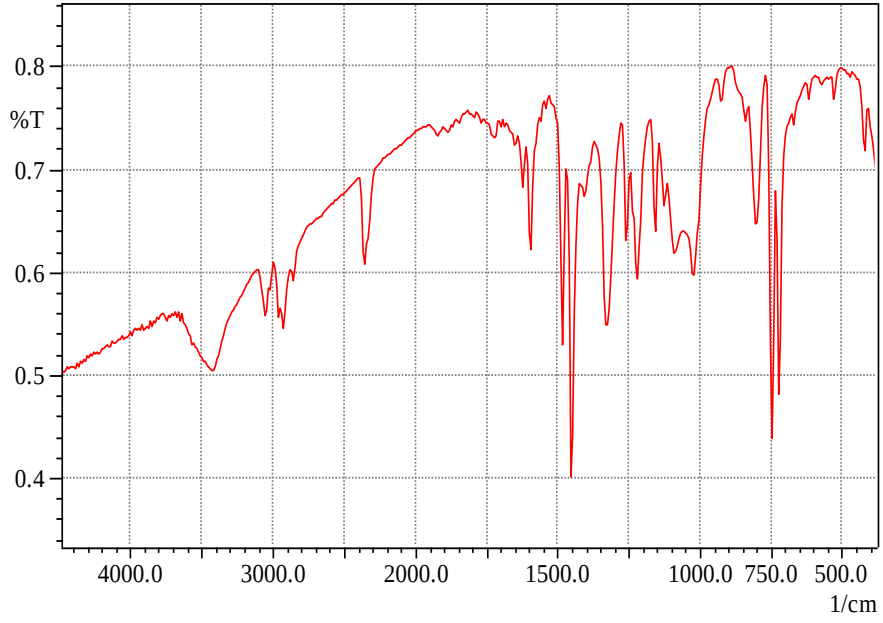
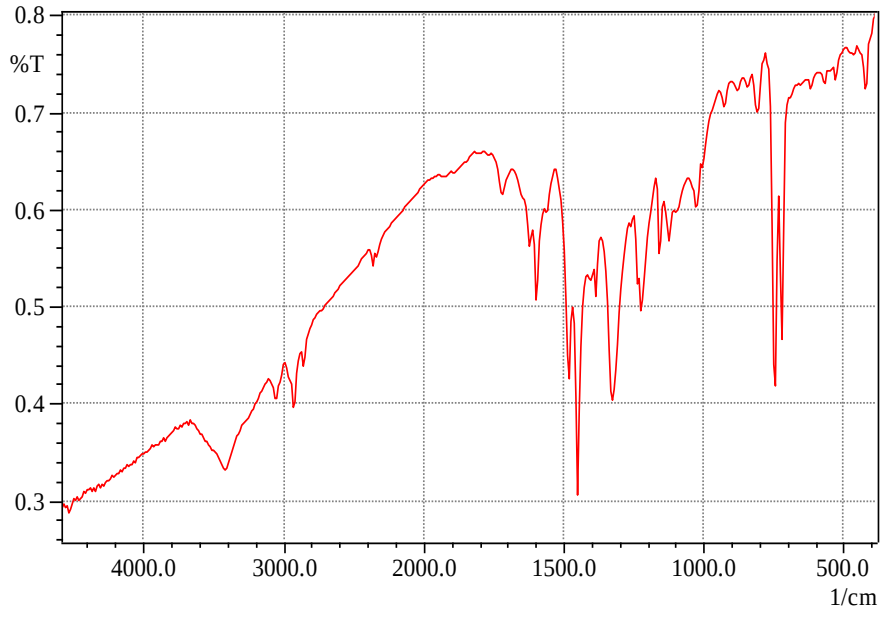
Şekil A.1 19, 20, 21 nolu Deneylerin FT-IR Spektrumları



Şekil A.2 4,5,6 nolu Deneylerin FT-IR Spektrumları

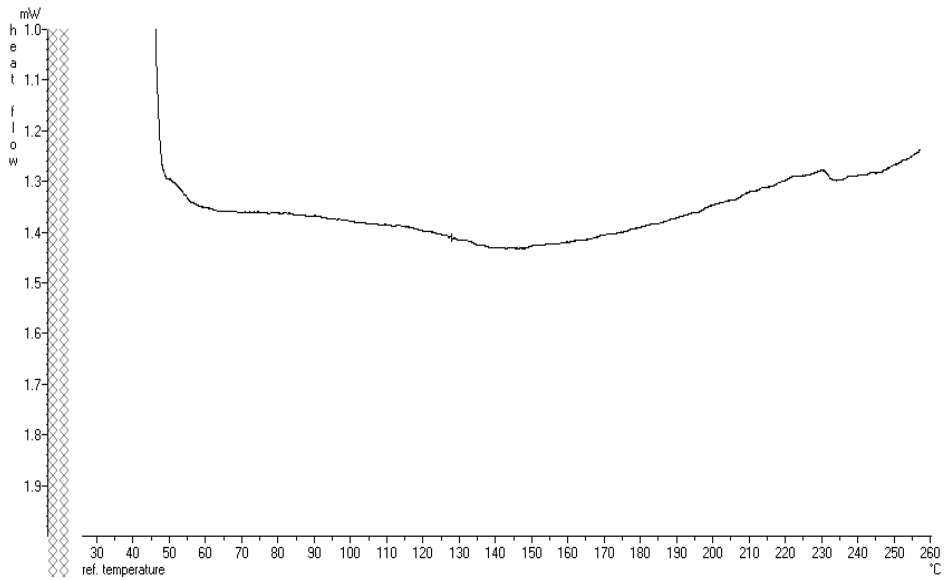
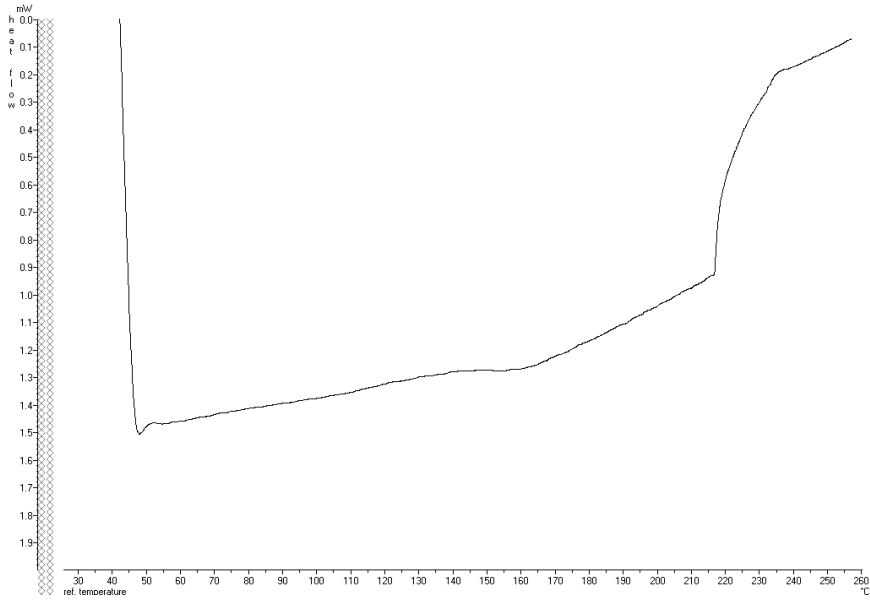


Şekil A.3 7, 8, 9 nolu Deneylerin FT-IR Spektrumları

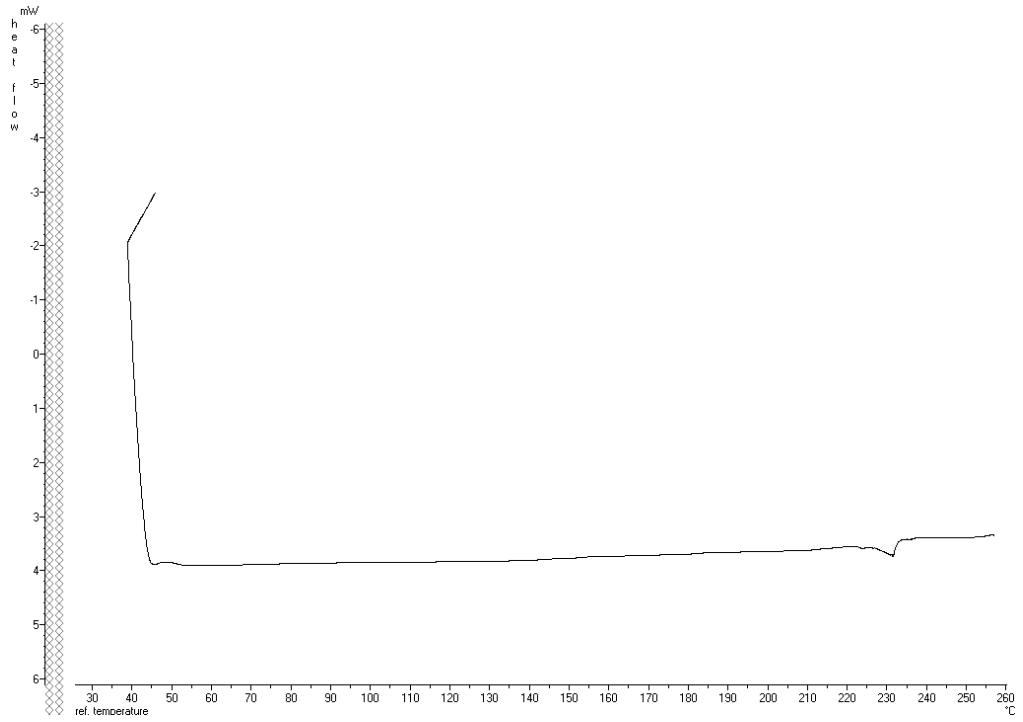
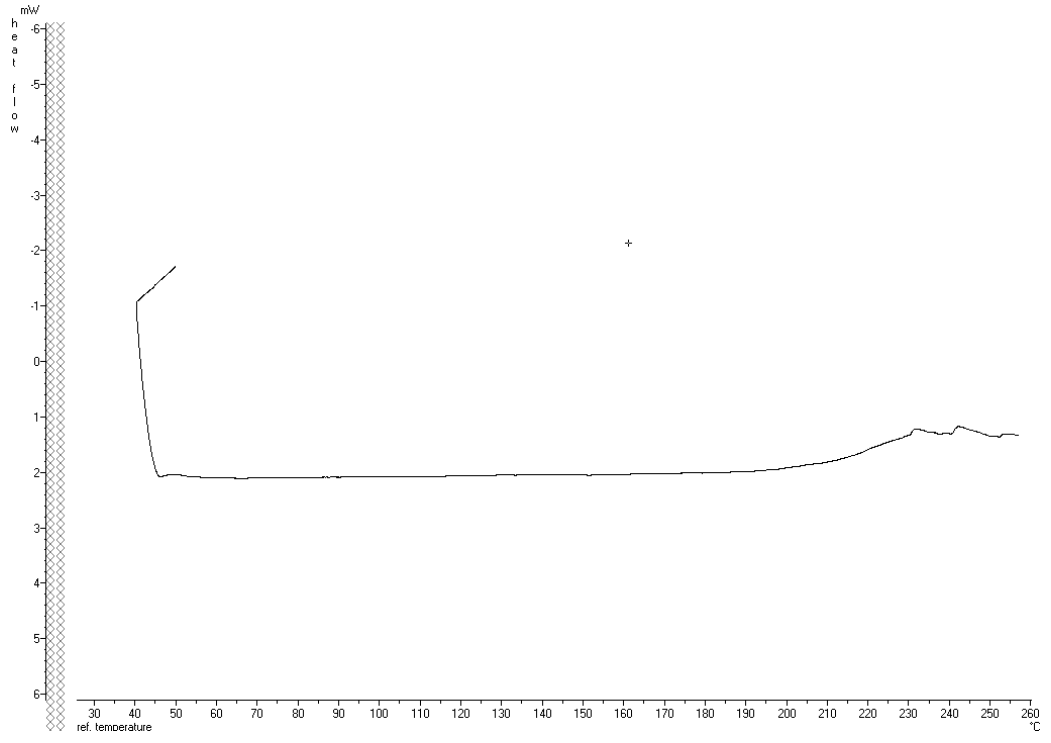


Şekil A.4 11 ve 13 nolu Deneylerin FT-IR Spektrumları

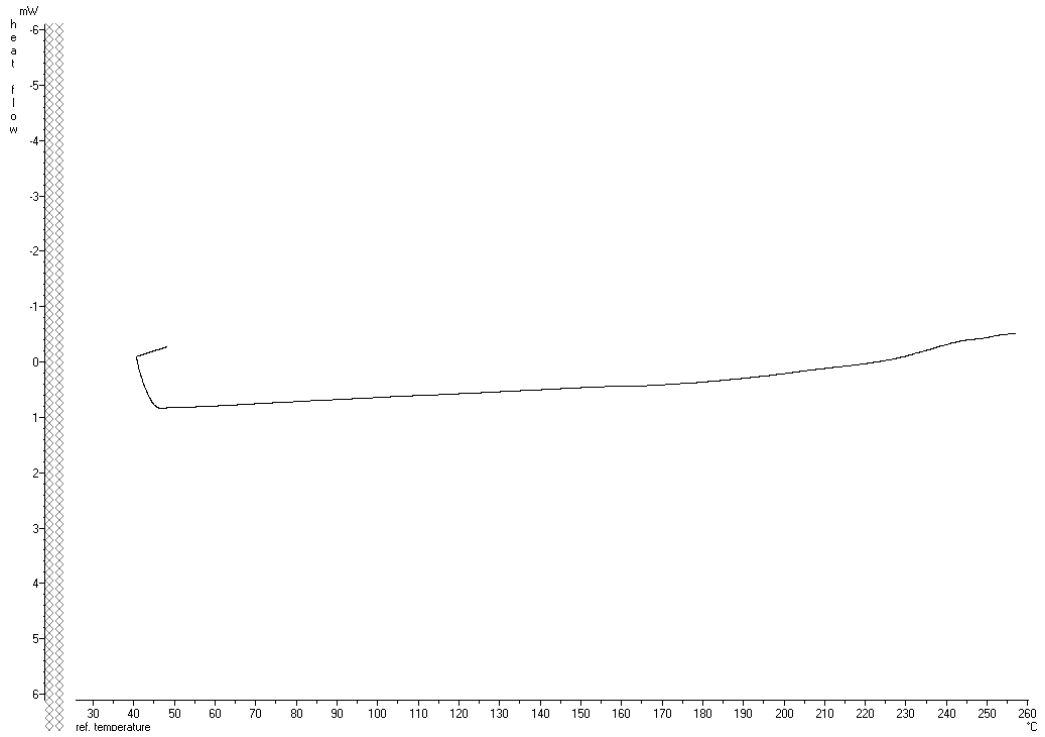
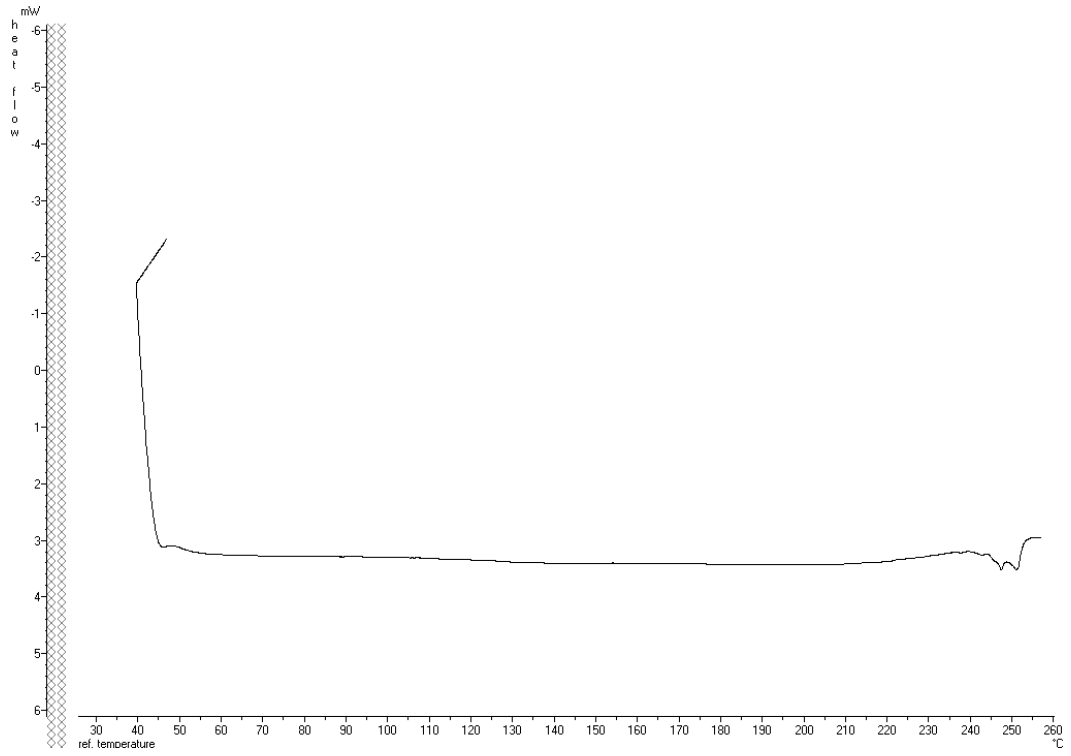
EK B DSC TERMOGRAMLARI



Şekil B.1 18 ve 20 nolu Deneylerin DSC Termogramları

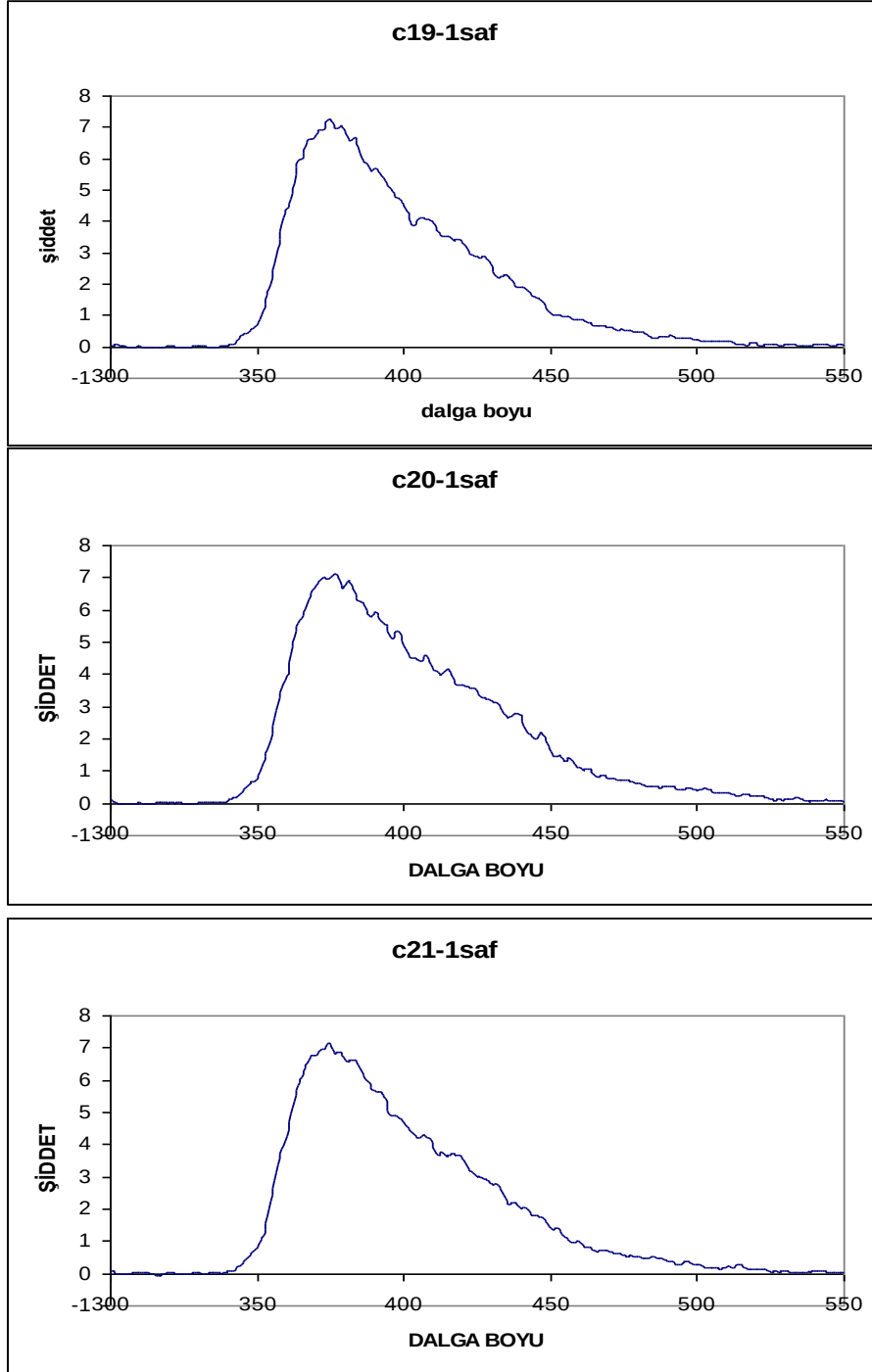


Şekil B.2 9 ve 12 nolu Deneylerin DSC Termogramları

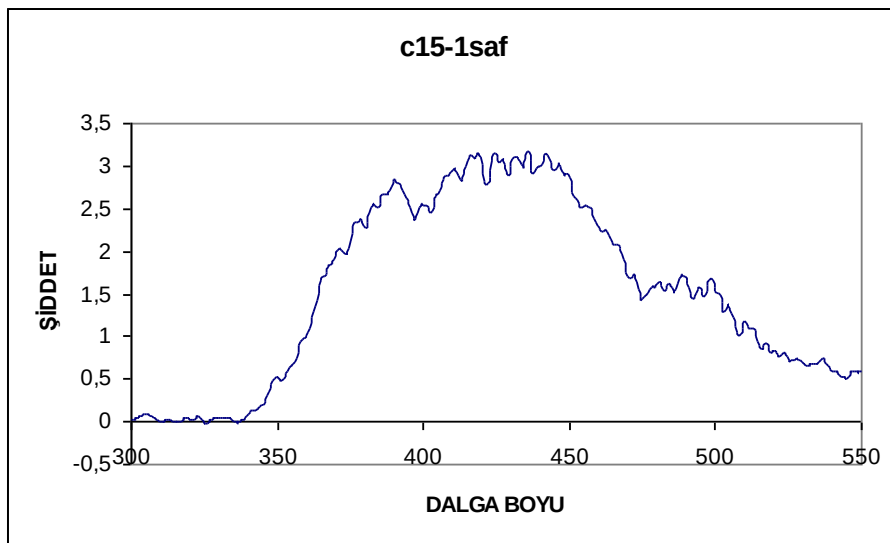
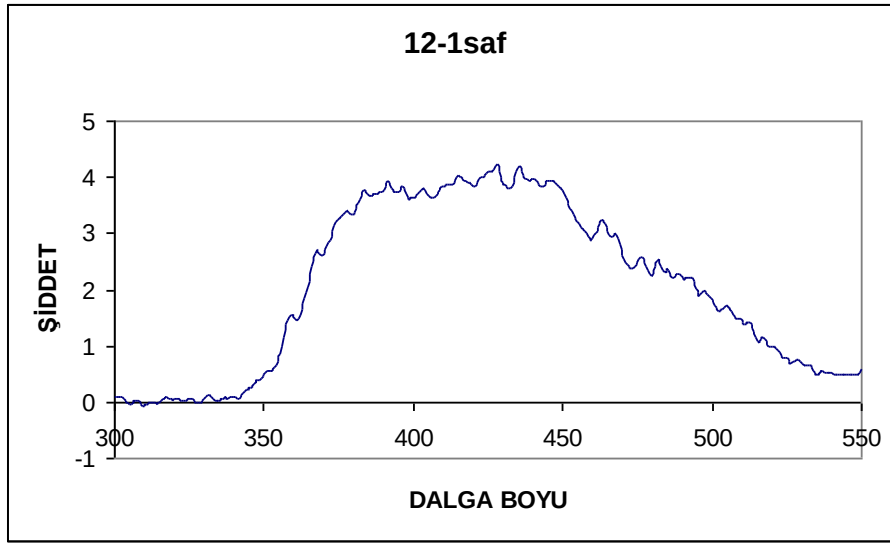
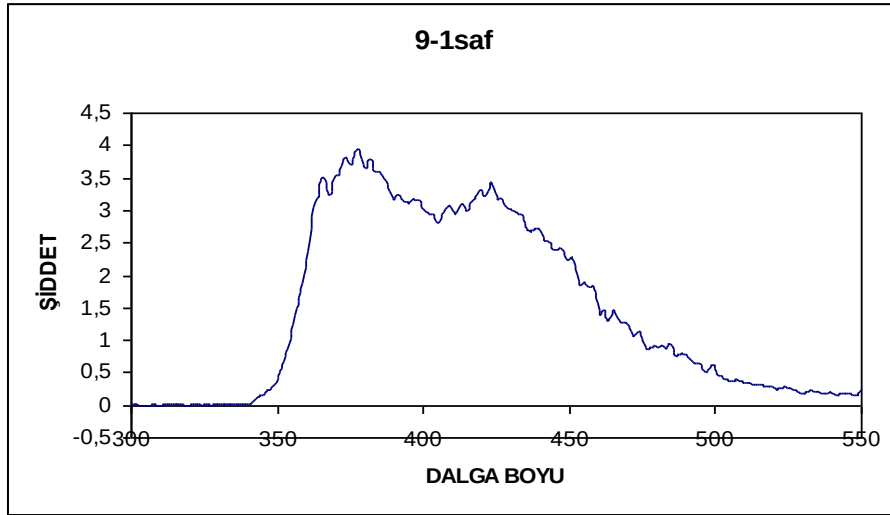


Şekil B.3 13 ve 15 nolu Deneylerin DSC Termogramları

EK C FLORESANS SPEKTRUMLARI

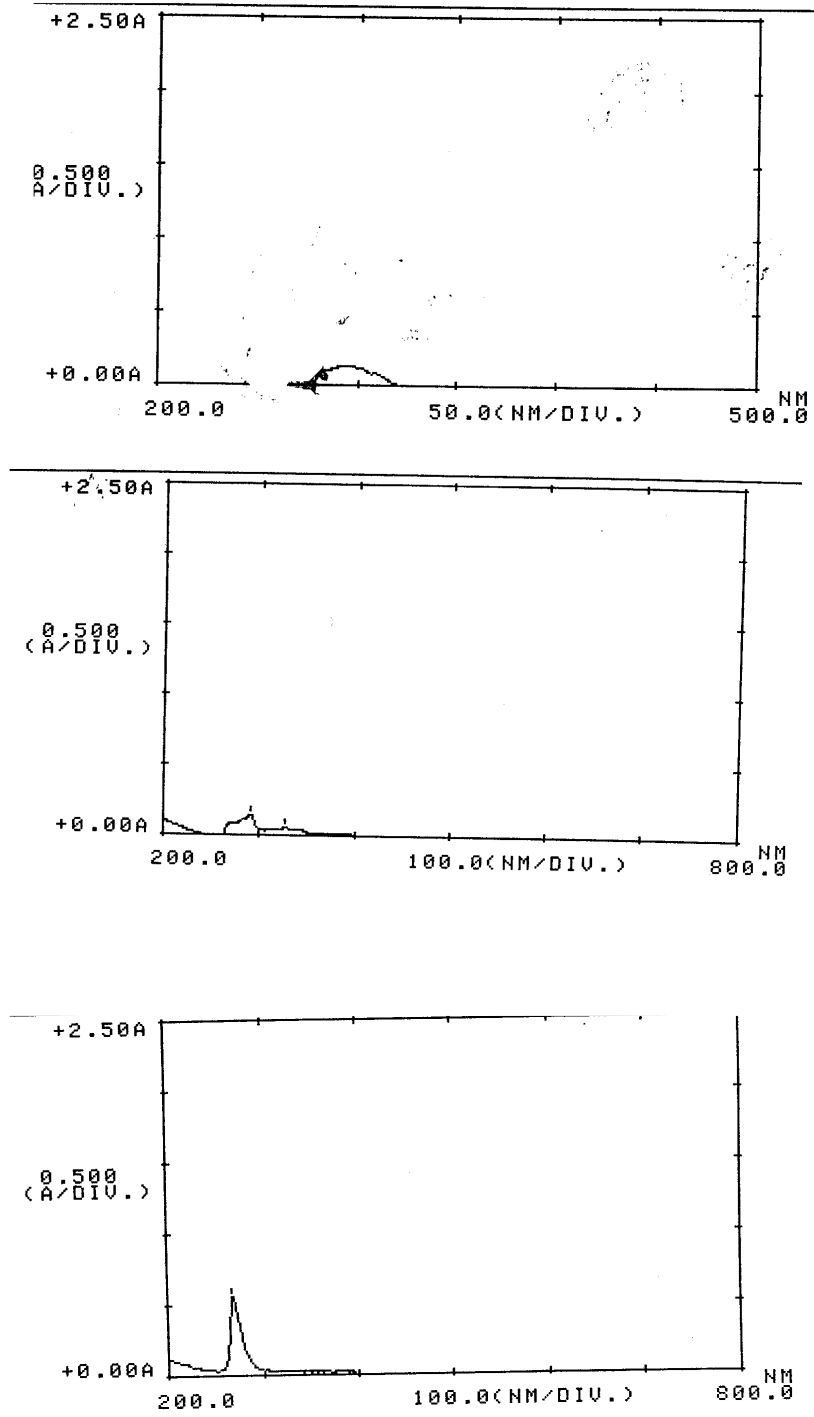


Şekil C.1 19, 20 ve 21 nolu Deneylerin Floresans Spektrumları

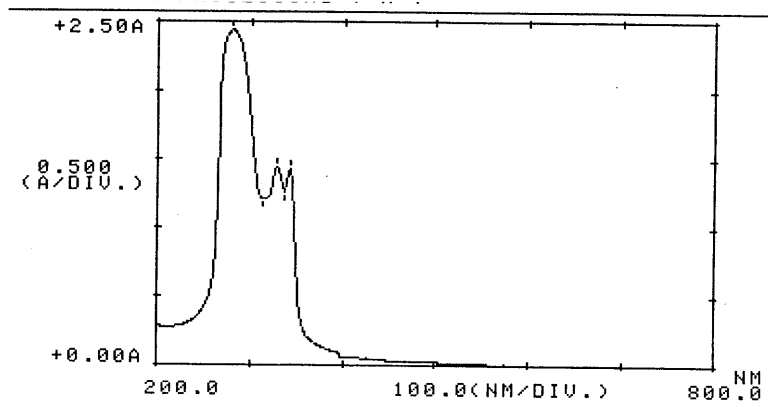
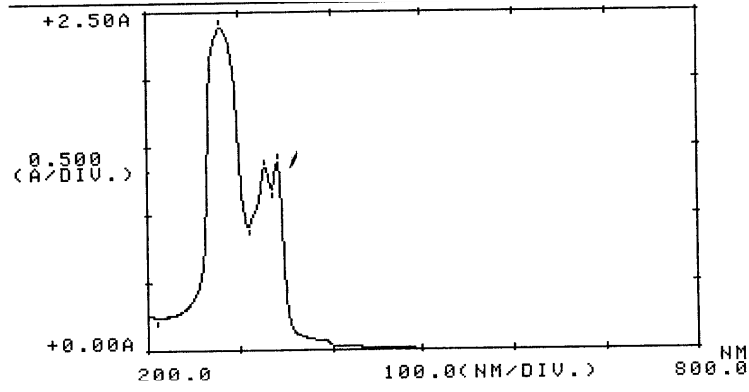
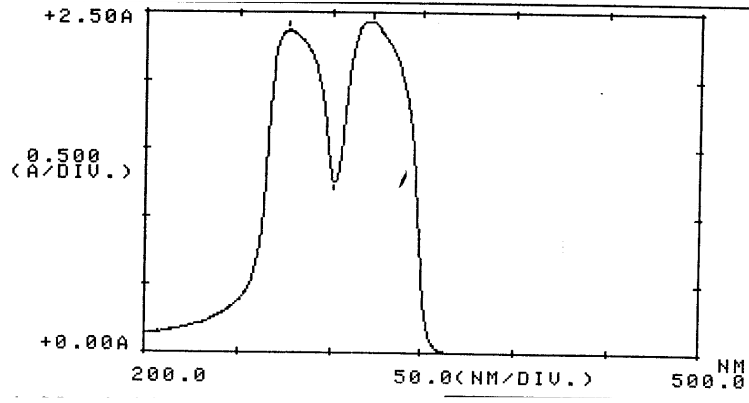


Şekil C.2 9, 12 ve 15 nolu Deneylerin Floresans Spektrumları

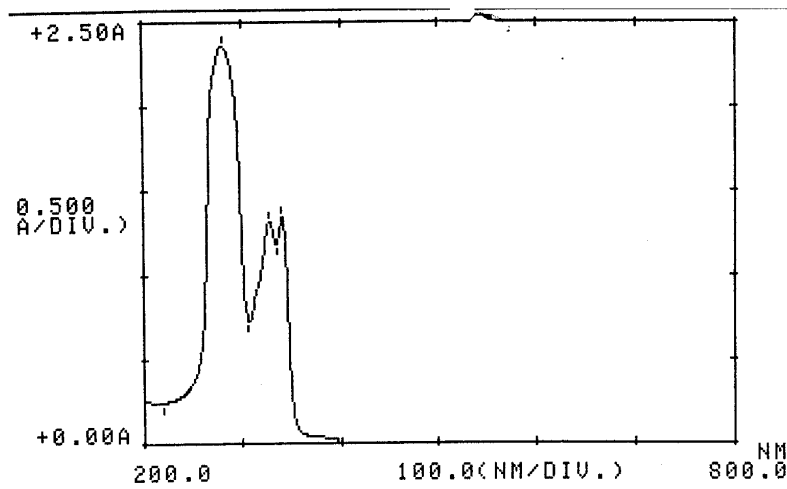
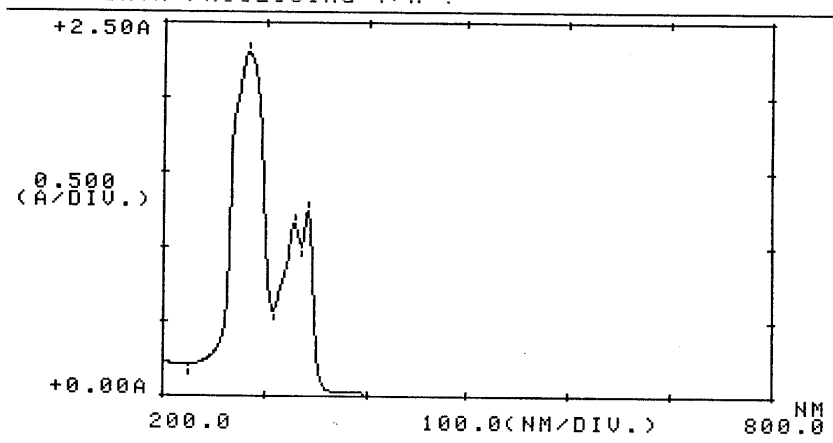
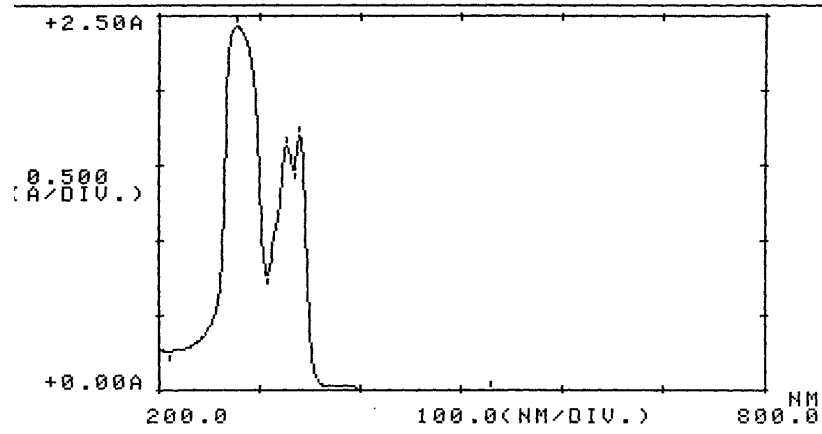
EK D UV- VİS SPEKTRUMLARI



Şekil D.1 2111, 2130 ve 2311 Silikon Tegomerlerin UV Spektrumları

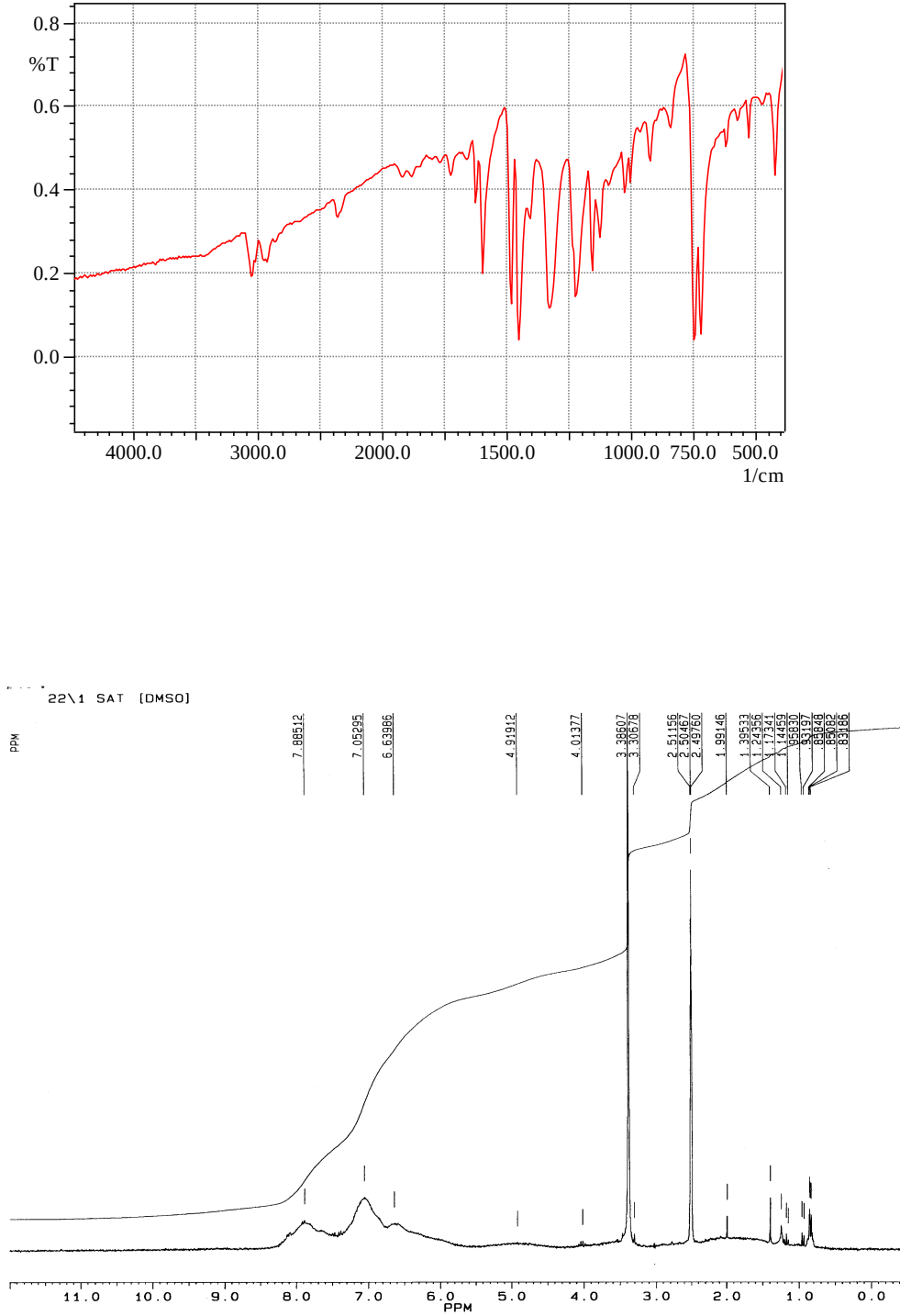


Şekil D.2 NVCz, 12 ve 15 nolu Deneylerin UV Spektrumları

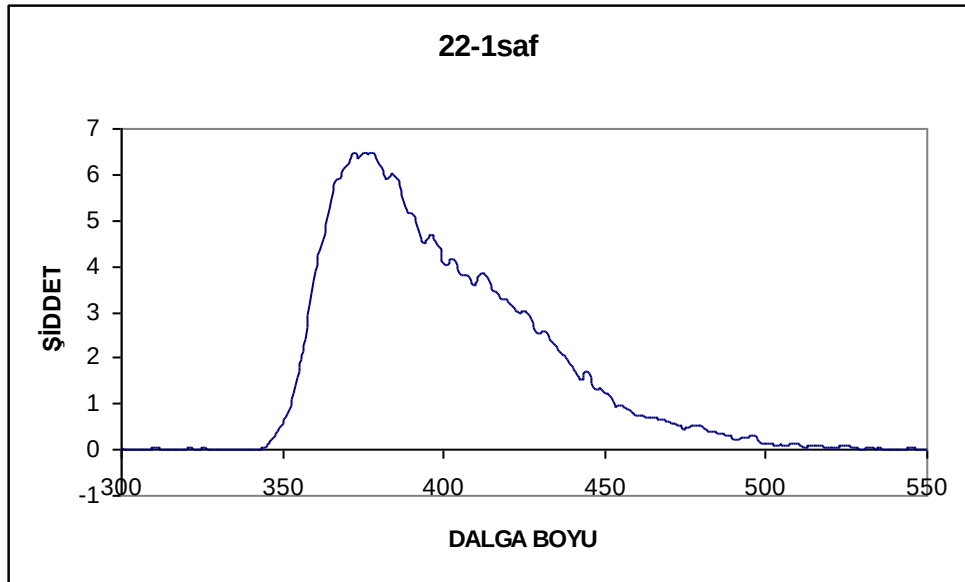
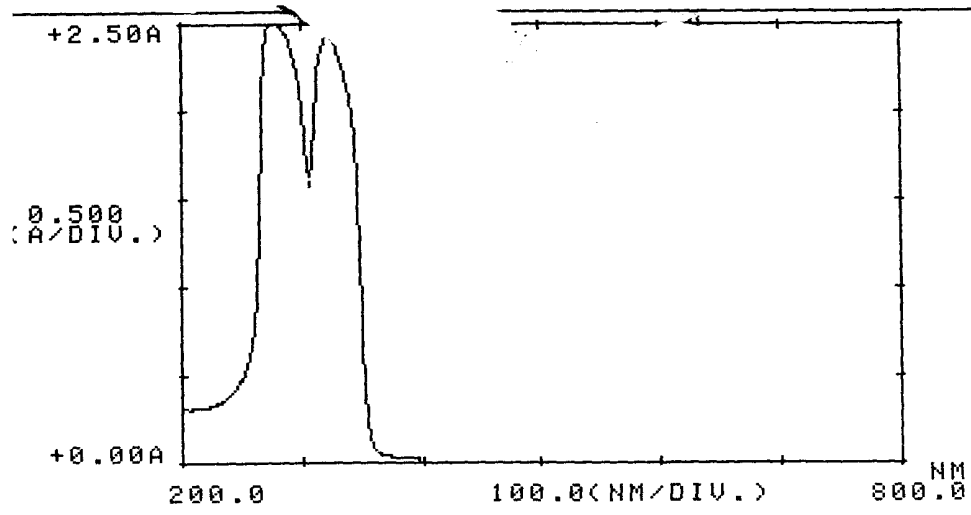


Şekil D.3 14, 18 ve 20 nolu Deneylerin UV Spektrumları

EK E E-Si 2130 TEGOMERLİ ÇALIŞMALARA AİT ANALİZLER

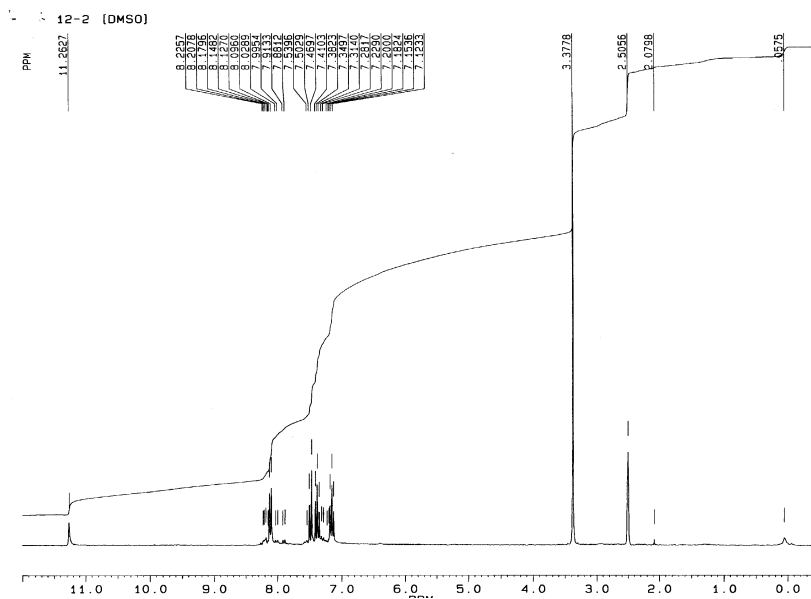
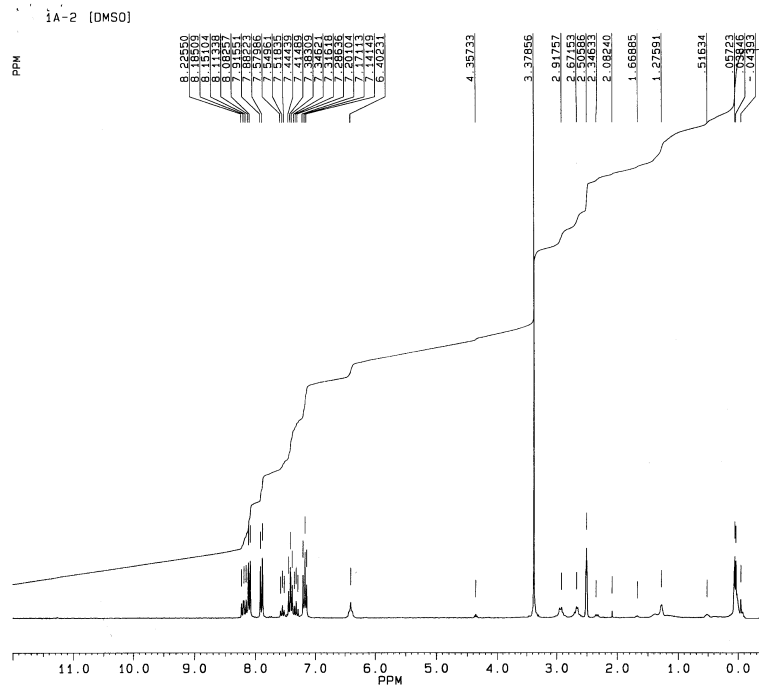


Şekil E.1 22 nolu Deneyin FT-IR ve ¹H-NMR Spektrumları

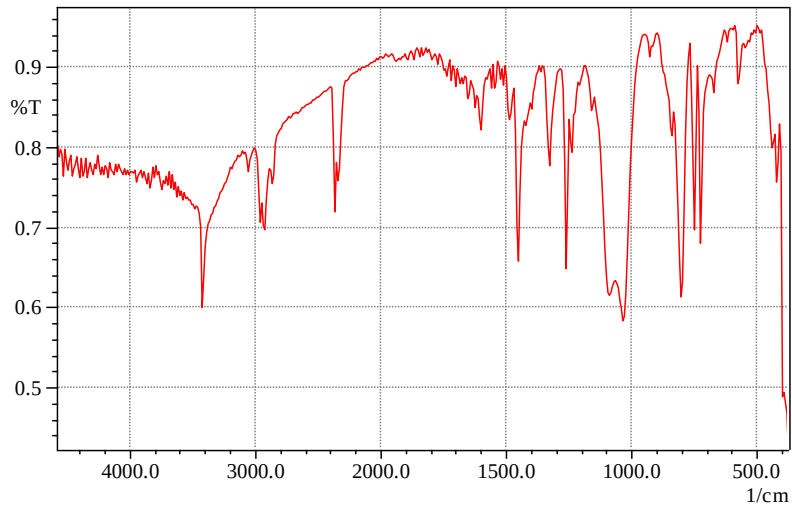
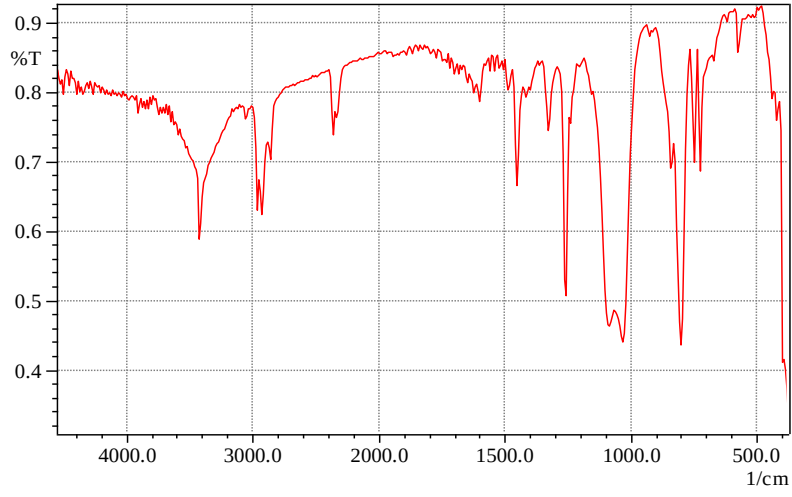
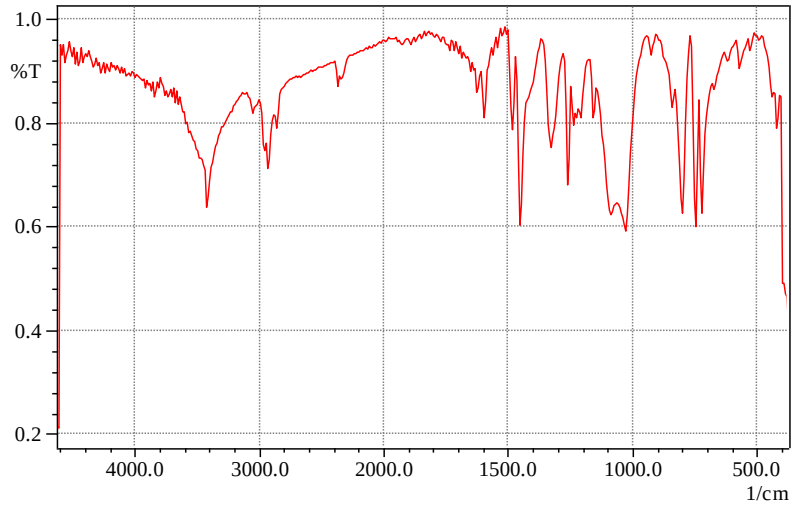


Şekil E.2 22 nolu Deneyin UV ve Floresans Spektrumları

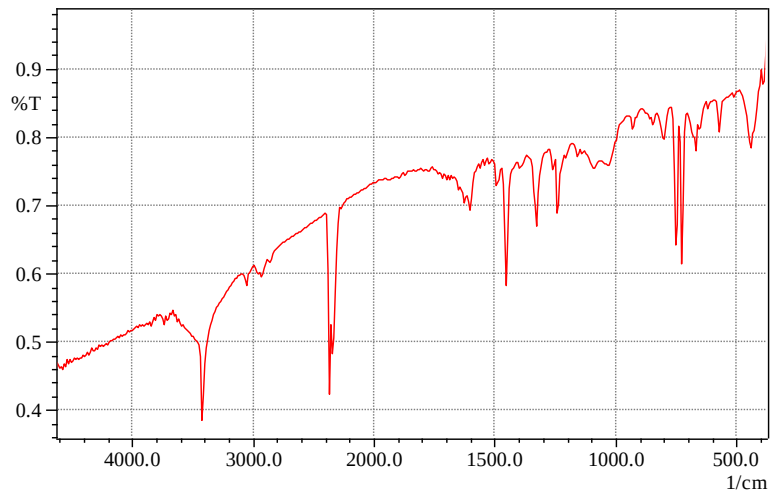
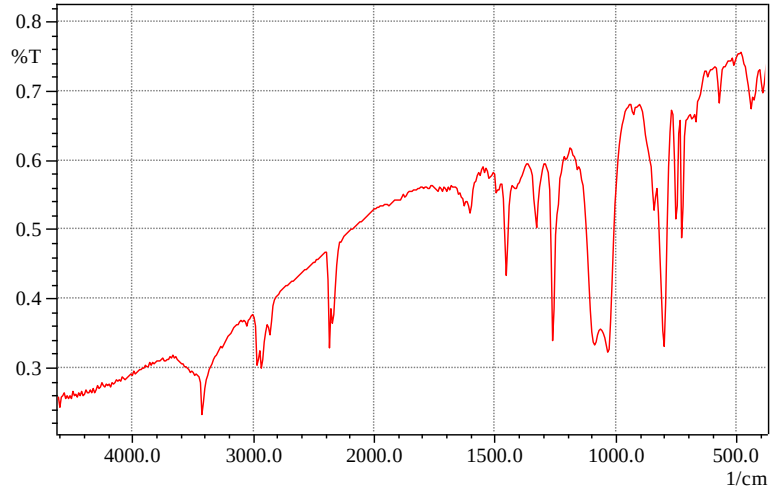
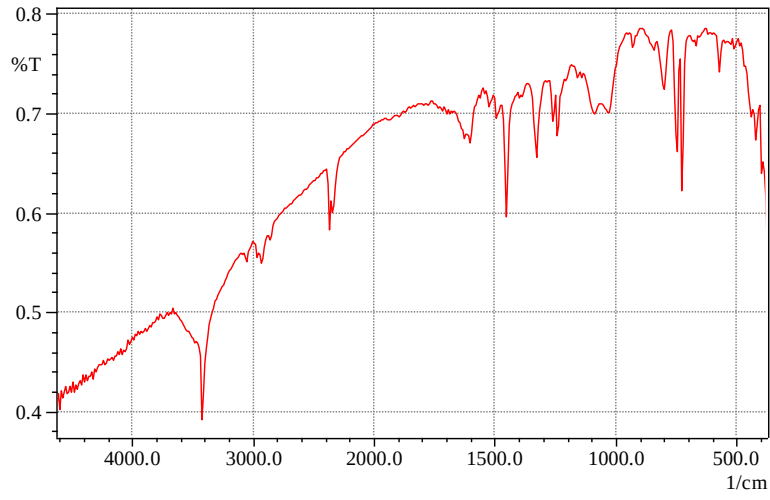
EK F ÇÖKELTİ II AİT FTIR ve NMR SPEKTRUMLARI



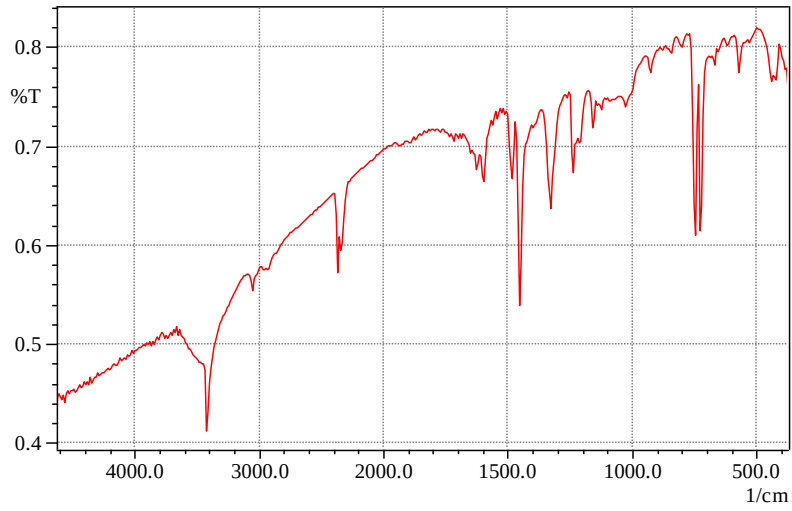
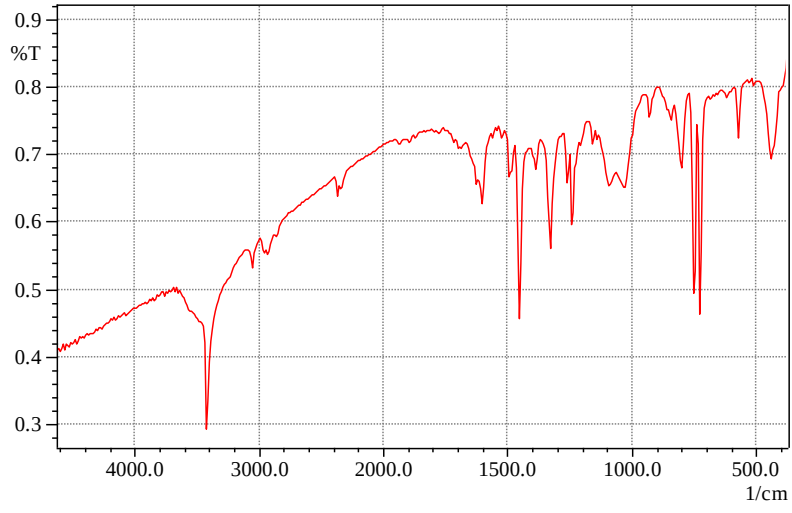
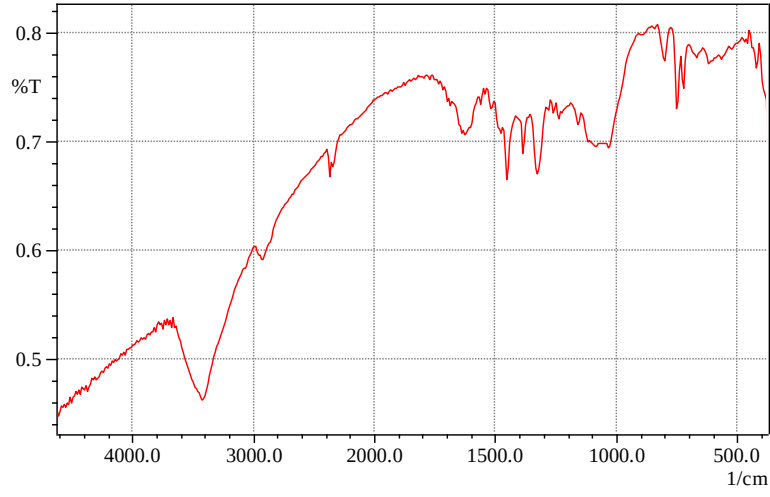
Şekil F.1 1-2 ve 12-2 (ppt II) nolu deneylerin ^1H -NMR Spektrumları



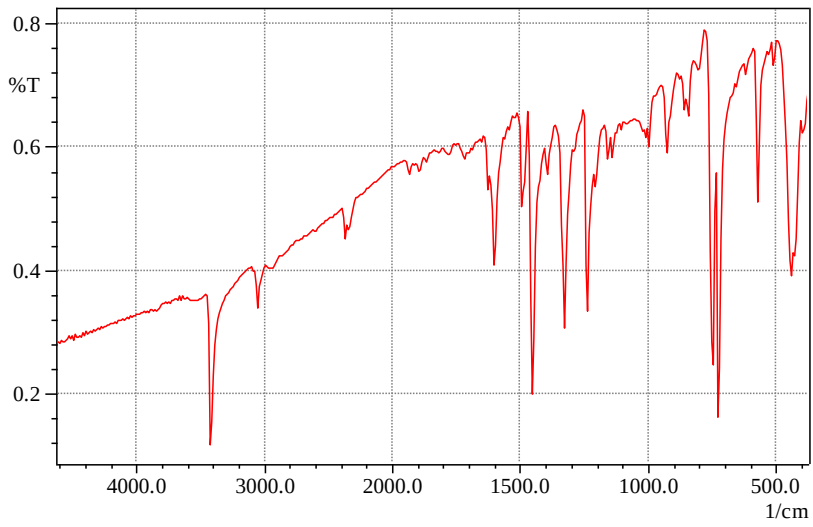
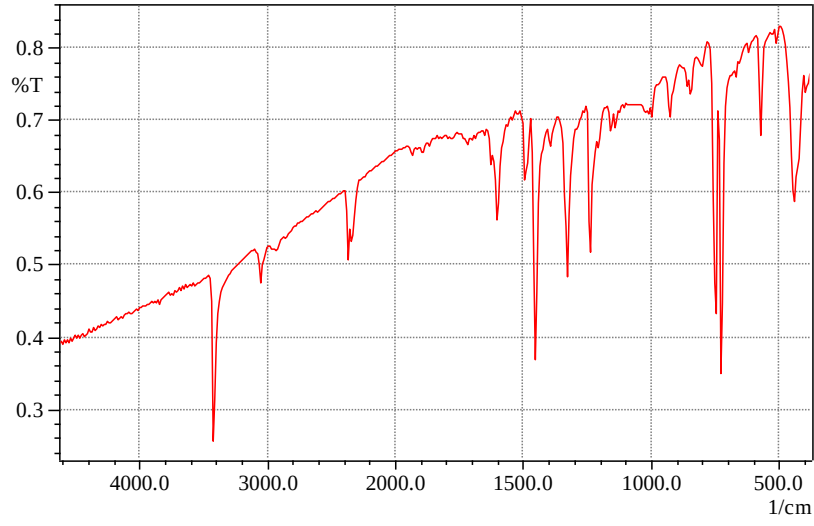
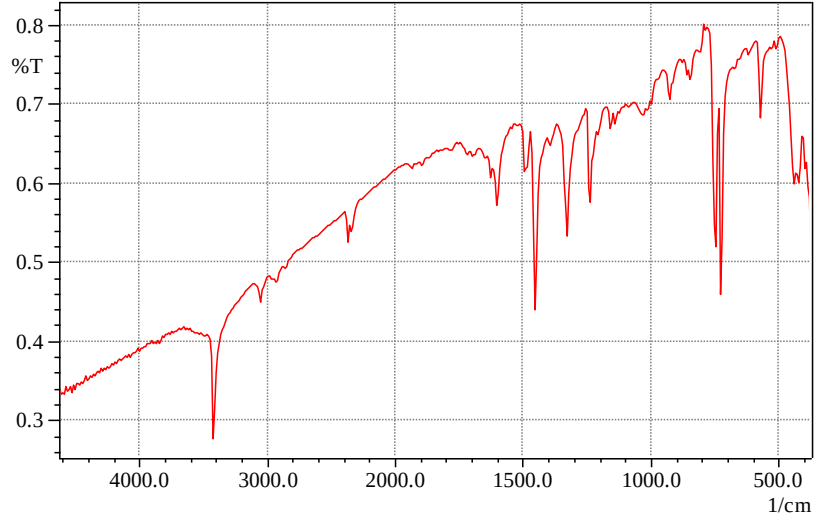
Şekil F.2 1-2, 2-2 ve 3-2 (ppt II) nolu deneylerin FT-IR Spektrumları



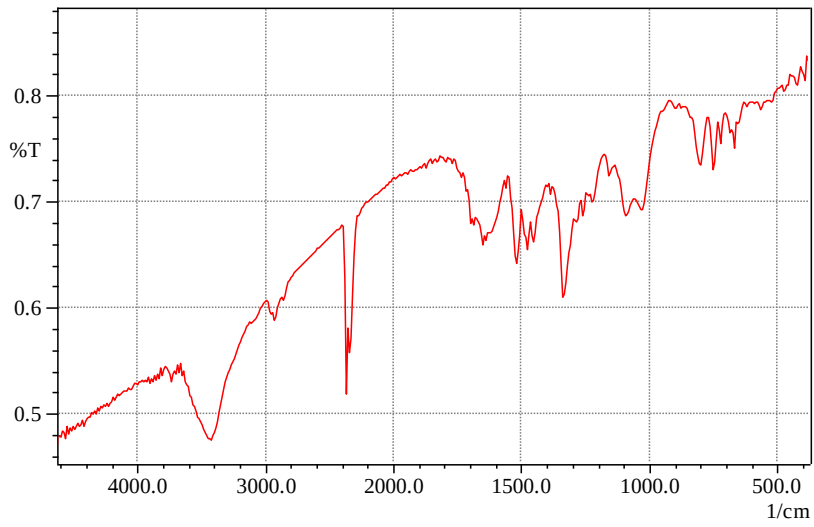
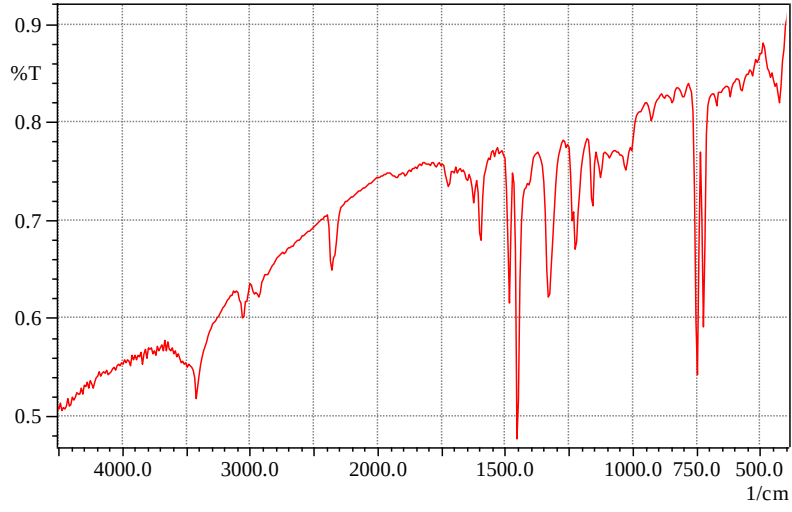
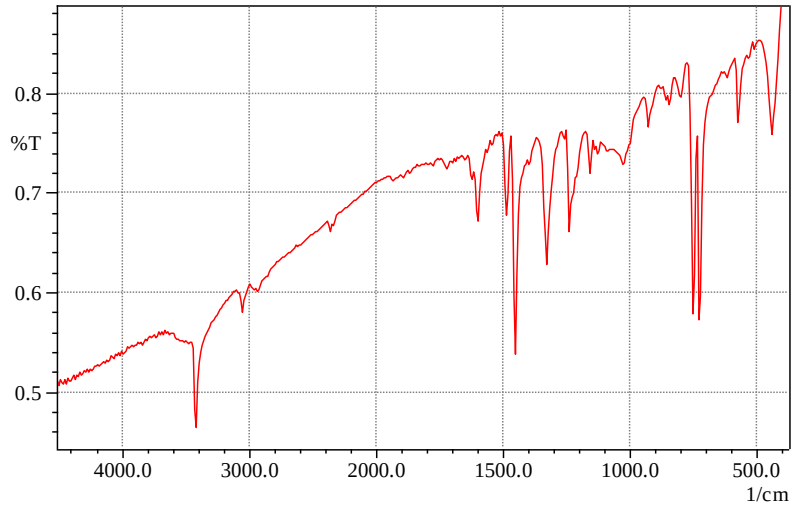
Şekil F.3 4-2, 5-2 ve 6-2 (ppt II) nolu deneylerin FT-IR Spektrumları



Şekil F.4 7-2, 8-2 ve 9-2 (ppt II) nolu deneylerin FT-IR Spektrumları



Şekil F.5 11-2, 12-2 ve 13-2 (ppt II) nolu deneylerin FT-IR Spektrumları



Şekil F.6 18-2, 19-2 ve 10-2 (ppt II) nolu deneylerin FT-IR Spektrumları